

Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea  
**Industria Química inorgánica de gran  
volumen de producción  
(Amoníaco, ácidos y fertilizantes)**

Documento BREF



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE MEDIO AMBIENTE  
Y MEDIO RURAL Y MARINO



Comisión Europea

Serie Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC)

Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea  
**Industria Química inorgánica de gran  
volumen de producción  
(Amoníaco, ácidos y fertilizantes)**

Documento BREF



Comisión Europea

2009

Título original en inglés: *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers.*  
- August 2007

Traducción al español realizada por el  
Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino



## MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y MEDIO RURAL Y MARINO

**Secretaría General Técnica:** Alicia Camacho García. **Subdirector General de Información al ciudadano, Documentación y Publicaciones:** José Abellán Gómez. **Director del Centro de Publicaciones:** Juan Carlos Palacios López. **Jefa del Servicio de Producción y Edición:** M<sup>a</sup> Dolores López Hernández.

**Edita:**

© Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino  
Secretaría General Técnica  
Centro de Publicaciones

**Maquetación, Impresión y Encuadernación**  
Akasa S.L.

NIPO: 770-09-313-X  
ISBN: 978-84-491-0975-8  
Depósito Legal: M-51543-2009  
Catálogo General de publicaciones oficiales:  
<http://www.060.es> (servicios en línea/oficina virtual/Publicaciones)

**Datos técnicos:** Formato: 21 x 29,7 cm. Caja de texto: 17,5x25 cm. Composición: una columna. Tipografía: Century Schoolbook. Encuadernación: Rústica. Papel: Interior en couché reciclado 100% de 115 g. Cubierta en cartulina gráfica de 300 g. Tintas a 4/4.

**Distribución y venta**  
Paseo de la Infanta Isabel, 1  
Teléfono: 91 347 55 51- 91 347 55 41  
Fax: 91 347 57 22

Plaza San Juan de la Cruz, s/n  
Teléfono: 91 597 61 87  
Fax: 91 597 61 86  
Tienda virtual: [www.marm.es](http://www.marm.es)  
e-mail: [centropublicaciones@marm.es](mailto:centropublicaciones@marm.es)

# Nota introductoria

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

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

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

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

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

El Grupo de Trabajo encargado de la valoración de los Mejores Técnicas Disponibles en la Industria química inorgánica de gran volumen de producción (Amoniaco, Ácidos y fertilizantes) comenzó sus trabajos en el año 2001 y el documento final fue aprobado por la Comisión en Agosto de 2007 : *“Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers”* Está disponible en versión española en la página web del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (<http://www.prtr-es.es>) y en versión inglesa, en la web de la Oficina Europea de IPPC: <http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/ippc/index.htm>. y en la pagina: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

El Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino ha asumido la tarea, de acuerdo con los mandatos de la Directiva IPPC y de la Ley 16/2002, de llevar a cabo un correcto intercambio de información en materia de Mejores Técnicas Disponibles; este documento, en cumplimiento de las exigencias legales, obedece a una serie de traducciones emprendidas por el Ministerio de Medio Ambiente sobre documentos BREF europeos.

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



# Resumen ejecutivo

El BREF (documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (MTD)) titulado «Industria química inorgánica de gran volumen de producción (amoníaco, ácidos y fertilizantes) (LVIC-AAF)» recoge el intercambio de información efectuado con arreglo a lo dispuesto en el artículo 16, apartado 2, de la Directiva 96/61/CE del Consejo (Directiva IPPC). El presente resumen describe los principales resultados, así como las conclusiones más importantes sobre las MTD y los niveles asociados de consumo y emisiones. Conviene leerlo junto con el «Prefacio», donde se exponen los objetivos del documento BREF, cómo debe consultarse y la terminología empleada. Este texto puede leerse y comprenderse por sí solo pero, al tratarse de un resumen, no es tan completo como el documento BREF íntegro; por este motivo, no pretende sustituirlo como instrumento para la toma de decisiones en cuanto a las MTD.

## Ámbito de aplicación del documento

El documento se refiere a los puntos siguientes del anexo I de la Directiva IPPC:

- 4.2 (a) *Amoníaco, fluoruro de hidrógeno;*
- 4.2 (b) *Ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante;*
- 4.3 *Fertilizantes a base de fósforo, de nitrógeno o de potasio (fertilizantes simples o compuestos).*

Aunque el uso principal del amoníaco, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico es la producción de fertilizantes, el ámbito de aplicación del presente documento no se limita a la fabricación de éstos. Al abordar la lista de sustancias antes mencionada, este documento abarca también la producción de gas de síntesis para la obtención de amoníaco y la producción de ácido sulfúrico a partir del SO<sub>2</sub> emitido por varios procesos, por ejemplo la producción de metales no férreos o la regeneración de ácidos agotados, gastados. No obstante, en relación con la producción de metales no férreos, puede encontrarse información específica y detallada en el BREF sobre ese tipo de industrias.

## I. Visión general

La actividad principal del sector de los fertilizantes consiste en producir los tres nutrientes más importantes de las plantas (nitrógeno, fósforo y potasio) en una forma que éstas puedan asimilar. El nitrógeno se expresa en su forma elemental, N, pero el fósforo y el potasio pueden expresarse bien como óxido (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O) o como elemento (P, K). También se proporciona azufre en grandes cantidades, a través, en parte, de los sulfatos presentes en productos tales como el superfosfato o el sulfato de amonio. Pueden obtenerse también nutrientes secundarios (calcio, magnesio, sodio y azufre) como resultado del proceso de producción y de las materias primas utilizadas. A los principales fertilizantes pueden incorporarse micronutrientes (boro, cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc) que pueden suministrarse también como especialidades. El 97 % de los fertilizantes nitrogenados se derivan del amoníaco, y el 70 % de los fosfatados, del ácido fosfórico. El NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se encuentran entre los productos químicos industriales cuantitativamente más importantes y se utilizan principalmente para la producción de fertilizantes, pero también para otros procesos, por ejemplo dentro de la industria química. Por el contrario, la producción de HF no está generalmente asociada a la fabricación de fertilizantes; se utiliza principalmente como materia prima en la producción de fluorocarbonados, así como en la siderurgia y en la industria del vidrio y los productos químicos.

La figura I ofrece una visión general de las limitaciones y de las conexiones existentes entre los distintos sectores implicados en la química inorgánica de gran volumen de producción (amoníaco, ácidos y fertilizantes). A la vista de esa figura, no sorprende el hecho de que suelen agruparse varios tipos de procesos productivos (y no sólo de producción de fertilizantes) en un mismo emplazamiento, enfocado en general a la producción de fertilizantes nitrogenados o fosfatados.

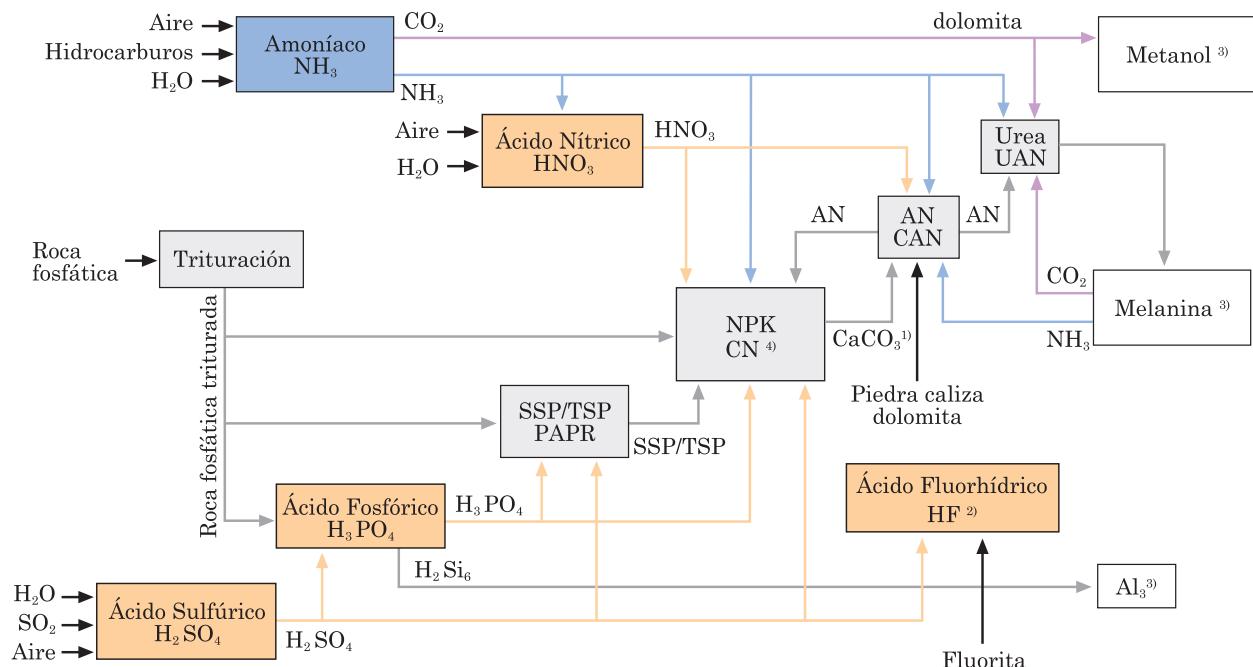


Figura I: Visión general de las limitaciones y de las conexiones existentes entre los distintos sectores implicados en la química inorgánica de gran volumen de producción (amoníaco, ácidos y fertilizantes).

<sup>1)</sup> Únicamente con producción de NPK por la vía de los nitrofósforos.

<sup>2)</sup> En general no se produce en emplazamientos de fabricación de fertilizantes.

<sup>3)</sup> No se describe en el presente documento.

<sup>4)</sup> CN es  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y puede producirse también mediante la neutralización de  $\text{HNO}_3$  con cal (no se describe en el presente documento).

## II. Producción y problemas medioambientales

En general, la producción de LVIC-AAF tiene lugar en instalaciones especializadas según procesos específicos que son el fruto de décadas de desarrollo. No obstante, es posible producir fertilizantes NPK, nitrato de amonio y nitrato de amonio cálcico (AN/CAN) y fertilizantes fosfatados en la misma instalación y con el mismo sistema de reducción de emisiones. La capacidad de producción suele variar entre varios cientos y más de 3.000 toneladas al día. Las fábricas de fertilizantes nitrogenados consumen mucha energía porque necesitan calor y energía mecánica para el funcionamiento de aparatos tales como compresores, bombas y ventiladores. Con frecuencia, las máquinas de mayor tamaño funcionan con turbinas de vapor y las más pequeñas con motores eléctricos. La energía eléctrica procede de la red pública o se genera *in situ*. El vapor se obtiene de calderas o plantas de cogeneración, o en calderas de recuperación que aprovechan la energía liberada en la producción de amoníaco, ácido nítrico o ácido sulfúrico.

El sector de la producción de fertilizantes representa aproximadamente, entre el 2 y el 3 % de todo el consumo energético mundial. En Europa occidental ese porcentaje se sitúa alrededor del 1 %. El sector de los fertilizantes nitrogenados es responsable de la mayor parte de ese consumo. Casi toda la energía necesaria para la fabricación de fertilizantes se utiliza para fijar el nitrógeno atmosférico y obtener amoníaco. La transformación del amoníaco en urea requiere también mucha energía. En el sector de la producción LVIC-AAF, la fabricación de ácido sulfúrico y ácido nítrico permite exportar energía en forma de agua caliente o de vapor a alta, media o baja presión.

Los principales contaminantes emitidos al aire son  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , HF,  $\text{NH}_3$  y polvo que se emiten caudales volúmetricos elevados dependiendo de la fuente. En la producción de  $\text{HNO}_3$  se generan grandes cantidades de  $\text{N}_2\text{O}$ , que es un gas de efecto invernadero.

También se generan grandes volúmenes de algunos subproductos como, por ejemplo, el fosfoso. Esos subproductos pueden valorizarse, pero los costes de transporte, la presencia de impurezas y la competencia con otras fuentes, como los recursos naturales, limita sus posibilidades de comercialización. Por este motivo, los excedentes tienen que eliminarse.

### III. Mejores técnicas disponibles

#### Aspectos comunes

Es una MTD realizar auditorías energéticas periódicas de todas las instalaciones de producción, controlar los principales parámetros de funcionamiento y establecer y mantener balances de masa del nitrógeno,  $P_2O_5$ , vapor, agua y  $CO_2$ . Para minimizar las pérdidas de energía, se recurre en general a evitar bajadas de presión del vapor sin utilizar energía o ajustar todo el sistema de generación de vapor para que no se produzca en exceso. El excedente de energía térmica debería utilizarse dentro o fuera del emplazamiento; si hubiera factores locales que lo impidieran, y como último recurso, el vapor podría utilizarse únicamente para generar electricidad.

Es una MTD mejorar el comportamiento medioambiental de las instalaciones de producción combinando medidas tales como reciclar o reorientar corrientes, compartir de manera eficaz la maquinaria, mejorar la integración energética, precalentar el aire de combustión, mantener la eficacia de los intercambiadores de calor, reducir el volumen y la carga de las aguas residuales reciclando los condensados y las aguas de proceso y lavado, y aplicar sistemas avanzados de control de procesos y medidas de mantenimiento.

#### Producción de amoníaco

En las instalaciones nuevas se considera una MTD el reformado convencional, el reformado primario reducido o el reformado autotérmico por intercambio de calor. Para obtener los niveles de emisión de  $NO_x$  indicados en la tabla I, se recomienda aplicar técnicas tales como la reducción selectiva no catalítica (SNCR) en el reformador primario (si el horno permite obtener las gamas de temperatura y de tiempo de retención requeridas), la utilización de quemadores de baja emisión de  $NO_x$ , la recuperación del amoníaco contenido en los gases de purga y los gases instantáneos (*flash*) o la desulfuración a baja temperatura en el reformado autotérmico por intercambio de calor.

Es una MTD realizar auditorías energéticas sistemáticas. Las técnicas para conseguir los niveles de consumo de energía indicados en la tabla II son el precalentamiento prolongado de los hidrocarburos entrantes y del aire de combustión, la instalación de una turbina de gas de segunda generación, la modificación de los quemadores del horno (para una distribución adecuada de los gases de salida de la turbina sobre los quemadores), la reorganización de los dispositivos de convección y la instalación de superficie adicional y el prereformado en combinación con un proyecto adecuado de ahorro de vapor. Otras MTD son una extracción perfeccionada del  $CO_2$ , la desulfuración a baja temperatura, la conversión catalítica isotérmica (sobre todo en el caso de las instalaciones nuevas), la utilización de partículas de catalizadores de menor tamaño en los convertidores de amoníaco, catalizadores de síntesis del amoníaco a baja presión, catalizadores resistentes al azufre en la reacción catalítica del gas de síntesis resultante de la oxidación parcial, el lavado con nitrógeno líquido para la purificación final del gas de síntesis, la refrigeración indirecta del reactor de síntesis del amoníaco, la recuperación del hidrógeno del gas de purga de la síntesis del amoníaco o la implantación de un sistema avanzado de control de procesos. Para alcanzar los niveles de emisión asociados a las MTD y a la eficiencia que se indican en el BREF sobre refinerías de petróleo y gas, se recupera el azufre, en parte oxidado, de los gases de combustión combinando, por ejemplo, una unidad Claus y el tratamiento de los gases residuales. Se considera una MTD la eliminación de  $NH_3$  de los condensados del proceso, por ejemplo mediante separación por desorción (*stripping*). El  $NH_3$  se recupera de los gases de purga e instantáneos (*flash*) en circuito cerrado. En el texto íntegro del BREF se proporcionan orientaciones sobre la manera de proceder en los arranques y paradas y en condiciones anormales de operación.

#### Producción de ácido nítrico

Es una MTD utilizar energía recuperable, es decir, vapor o electricidad obtenidos por cogeneración. Se considera una MTD reducir las emisiones de  $N_2O$  y obtener los niveles de emisión indicados en la tabla III aplicando una combinación de las técnicas siguientes:

- Optimización de la filtración de materias primas;
- Optimización de la mezcla de materias primas;
- Optimización de la distribución del gas sobre el catalizador;
- Control del comportamiento del catalizador y ajuste de su período de funcionamiento;
- Optimización de la relación  $\text{NH}_3/\text{aire}$ ;
- Optimización de las condiciones de presión y temperatura en la etapa de oxidación;
- Descomposición del  $\text{N}_2\text{O}$  mediante la ampliación de la cámara del reactor en las plantas nuevas;
- Descomposición catalítica del  $\text{N}_2\text{O}$  en la cámara del reactor;
- Disminución, eliminación combinada de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en los gases de cola.

**Opinión divergente:** los representantes del sector y un Estado miembro no están de acuerdo con los niveles de emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  asociados a la aplicación de la MTD *en instalaciones existentes* debido a la poca experiencia adquirida con las técnicas de eliminación del  $\text{N}_2\text{O}$  presentadas en los apartados 3.4.6 y 3.4.7 a las diferencias entre los resultados obtenidos en las instalaciones preseleccionadas para los ensayos y a la gran cantidad de condicionantes técnicos y operativos que pesan sobre la aplicación de esas técnicas en las fábricas de ácido nítrico actualmente en funcionamiento en Europa. Consideran que los catalizadores utilizados, aunque ya se comercializan, aún están en fase de desarrollo. Los representantes del sector alegan, además, que los niveles deberían referirse a las medias alcanzadas a lo largo de la vida del catalizador de eliminación del  $\text{N}_2\text{O}$ , aunque esa duración aún se desconoce. El sector y un Estado miembro afirman que las emisiones asociadas a las MTD deberían incluir 2,5 kg de  $\text{N}_2\text{O}/\text{t}$  de  $\text{HNO}_3$  al 100 % para las instalaciones existentes.

Es una MTD reducir las emisiones durante el arranque y las paradas. También es MTD reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  y alcanzar los niveles indicados en la tabla IV aplicando una o varias de las técnicas siguientes:

- Optimización de la etapa de absorción;
- Disminución, eliminación combinada de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en los gases de cola;
- Reducción catalítica selectiva (SCR);
- Incorporación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la última etapa de absorción.

### Producción de ácido sulfúrico

Se considera MTD utilizar energía recuperable: vapor, electricidad y agua caliente obtenidos por cogeneración. Los métodos para alcanzar los intervalos de conversión y los niveles de emisión indicados en la tabla V son: contacto doble/absorción doble, contacto simple/absorción simple, incorporación de un quinto lecho catalítico, utilización de un catalizador dopado con cesio en el cuarto o quinto lecho, paso de la absorción simple a la absorción doble, procesos por vía húmeda o una combinación de procesos por vía húmeda y seca, control y sustitución periódicos del catalizador (especialmente en el primer lecho catalítico), sustitución de los convertidores de arco de ladrillo por convertidores de acero inoxidable, la mejora de la depuración del gas crudo (plantas metalúrgicas), la mejora del filtración del aire, por ejemplo mediante una filtración en dos etapas (combustión del azufre), la mejora del filtración del azufre, por ejemplo con filtros depuradores (combustión del azufre), el mantenimiento de la eficacia de los intercambiadores de calor o de los dispositivos de lavado de los gases de cola (siempre que los subproductos puedan reciclarse *in situ*).

Se considera MTD controlar constantemente los niveles de  $\text{SO}_2$  para determinar la eficacia de conversión y los niveles de emisión de  $\text{SO}_2$ . Los métodos para conseguir los niveles de emisión de nieblas de  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (véase la tabla VI) son: la utilización de azufre con bajo contenido en impurezas (en caso de combustión de azufre), el secado adecuado del gas de entrada y del aire de combustión (únicamente en el caso de los procesos por contacto en seco), la utilización de una zona de condensación más amplia (únicamente en el caso de los procesos de catálisis por vía húmeda), una distribución y una velocidad de circulación del ácido adecuadas, la utilización de filtros de bujías de alto rendimiento tras la absorción, el control de la concentración y la temperatura del ácido de absorción o la aplicación de técnicas de recuperación/reducción de emisiones en procesos de vía húmeda, por ejemplo, precipitadores electrostáticos, precipitadores electrostáticos de proceso húmedo o lavado por vía húmeda. Es una MTD minimizar o suprimir las emisiones de  $\text{NO}_x$ , así como reciclar los gases residuales del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  producto separándolos para el proceso de contacto.

### Trituración de la roca fosfática y prevención de la dispersión del polvo

Constituye una MTD para la reducción de las emisiones de polvo de la trituración de roca, por ejemplo, utilizar filtros textiles o de cerámica y obtener unos niveles de emisión de polvo de entre 2,5 y 10 mg/Nm<sup>3</sup>. Es

asimismo una MTD evitar la dispersión de polvo de roca fosfática mediante el uso de cintas transportadoras cubiertas, recurriendo al almacenamiento en el interior y limpiando y barriendo con frecuencia el suelo de la instalación y el muelle.

### Producción de ácido fosfórico

En las instalaciones existentes que utilizan un proceso por vía húmeda, es una MTD conseguir eficiencias de reducción de  $P_2O_5$  de entre el 94,0 y el 98,5 %, por ejemplo, aplicando una o varias de las técnicas siguientes:

- Proceso dihidrato o proceso dihidrato mejorado;
- Aumento del tiempo de residencia;
- Proceso de recristalización;
- Purificación;
- Doble filtración;
- Reciclado del agua procedente de las pilas de fosfato;
- Selección de la roca de fosfato.

En las instalaciones nuevas, constituye una MTD conseguir eficiencias de reducción de  $P_2O_5$  de, al menos, el 98,0 %, por ejemplo aplicando un proceso de recristalización del hemi - dihidrato con doble filtración. En los procesos por vía húmeda, es una MTD minimizar las emisiones de  $P_2O_5$  aplicando técnicas tales como los separadores por arrastre (en caso de que se utilicen refrigeradores por expansión en vacío o evaporadores de vacío), bombas de anillo líquido (con reciclado del líquido del anillo para el proceso) o lavado con reciclado del líquido de lavado.

Se considera MTD reducir las emisiones de fluoruros utilizando lavadores que funcionen con los líquidos adecuados y obtener niveles de emisión de entre 1 y 5 mg/Nm<sup>3</sup> (expresados como HF). En los procesos por vía húmeda, es una MTD comercializar el fosfato y el ácido fluosilícico generados y, de no existir tal mercado, eliminarlos. Para apilar el fosfato es preciso tomar medidas preventivas y reciclar el agua de esas pilas. En los procesos por vía húmeda se considera MTD impedir las emisiones de fluoruros al agua, por ejemplo utilizando un sistema de condensación indirecta o lavado con reciclado o comercialización del líquido de lavado. Es una MTD efectuar el tratamiento de las aguas residuales con una combinación de las técnicas siguientes:

- Neutralización con cal;
- Filtración y, eventualmente, sedimentación;
- Reciclado de los sólidos para las pilas de fosfato.

**Tabla I: Niveles de emisión de  $NO_x$  asociados a las MTD en la producción de amoníaco**

Tipo de instalación	Emisiones de $NO_x$ (expresadas como $NO_2$ )
	mg/Nm <sup>3</sup>
Procesos avanzados de reformado convencional y procesos con reformado primario limitado	90 – 230 <sup>x</sup>
Reformado autotérmico con intercambio de calor	a) 80 b) 20
a) Calentador del aire del proceso b) Caldera auxiliar	
<sup>x</sup> Los valores inferiores del rango corresponden a las instalaciones existentes con mejor comportamiento y a las instalaciones nuevas.	
No se ha podido establecer ninguna correlación directa entre las concentraciones y los factores de emisión. No obstante, unos factores de emisión de entre 0,29 y 0,32 kg/t de $NH_3$ se consideran valores de referencia en el caso de procesos de reformado convencional y procesos con reformado primario reducido. Para el reformado autotérmico con intercambio de calor se considera valor de referencia un factor de emisión de 0,175 kg/t de $NH_3$ .	

## MTDs Industria química inorgánica de gran volumen de producción

Tabla II: Niveles de consumo energético asociados a las MTD en la producción de amoníaco

Tipo de instalación	Consumo neto de energía <sup>x</sup>
	GJ (poder calorífico inferior)/t de NH <sub>3</sub>
Procesos de reformado convencional, procesos con reformado primario limitado o reformado autotérmico con intercambio de calor	27,6 – 31,8

<sup>x</sup> Para interpretar los niveles indicados de consumo de energía, véase el texto íntegro. Es posible una variación de  $\pm 1,5$  GJ. En general, los niveles se refieren a un funcionamiento en estado estable, como el que se tiene en general durante un ensayo de rendimiento realizado inmediatamente después de una remodelación o modificación dirigidas a alcanzar una capacidad deseada.

Tabla III: Niveles de emisión de N<sub>2</sub>O asociados a las MTD en la producción de HNO<sub>3</sub>

Presión A= Alto M= Medio B= Bajo	Nivel de emisión de N <sub>2</sub> O <sup>x</sup>		
	kg/t de HNO <sub>3</sub> al 100 %		
		ppmv	
		20 – 100	20 – 300
M/M, M/H y H/H	Instalaciones nuevas	0,12 – 0,6	
	Instalaciones existentes	0,12 – 1,85	
	Instalaciones L/M	Sin conclusión	

<sup>x</sup> Los niveles se refieren a los valores medios de emisión obtenidos en una campaña del catalizador de oxidación

*Nota: Hay una opinión divergente respecto al nivel de emisión correspondiente a las instalaciones existentes (véase más arriba).*

Tabla IV: Niveles de emisión de NO<sub>x</sub> asociados a las MTD en la producción de HNO<sub>3</sub>

	Nivel de emisión de NO <sub>x</sub> (expresado como NO <sub>2</sub> )	
	kg/t de HNO <sub>3</sub> al 100 %	ppmv
Instalaciones nuevas	--	5 – 75
Instalaciones existentes	--	5 – 90 <sup>x</sup>
Escapes de NH <sub>3</sub> durante la SCR	--	< 5

<sup>x</sup> Hasta 150 ppmv, cuando por razones de seguridad relativas a la existencia de depósitos de nitrato de amonio, los efectos de la SCR son limitados; o si se añade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en vez de recurrir a la SCR

Tabla V: Eficacia de conversión y niveles de emisión de SO<sub>2</sub> asociados a las MTD en la producción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tipo de proceso de conversión		Medias diarias	
		Eficacia de conversión <sup>x</sup>	SO <sub>2</sub> en mg/Nm <sup>3</sup> <sup>xx</sup>
Combustión de azufre, contacto doble/absorción doble	Instalaciones existentes	99,8 – 99,92 %	30 – 680
	Instalaciones nuevas	99,9 – 99,92 %	30 – 340
Otras instalaciones de contacto doble/absorción doble		99,7 – 99,92 %	200 – 680
Contacto simple/absorción simple			100 – 450
Otras			15 – 170

<sup>x</sup> En estas eficacias de conversión se tiene en cuenta la torre de absorción pero no el efecto del lavado de los gases de cola.

<sup>xx</sup> En estos valores podría tenerse en cuenta el efecto del lavado de los gases de cola.

Tabla VI: Niveles de emisión de  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  asociados a las MTD en la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 

Nivel de emisión expresado como $\text{H}_2\text{SO}_4$		
Todos los procesos	10 – 35 mg/Nm <sup>3</sup>	
Medias anuales		

Tabla VII: Niveles de consumo asociados a las MTD en la producción de HF

	GJ/t de HF	Observaciones
Combustible para el horno	4 – 6,8	Instalaciones existentes
	4 – 5	Instalaciones nuevas, producción de HF anhidro
	4,5 – 6	Instalaciones nuevas, producción de HF anhidro y soluciones de HF

Tabla VIII: Niveles de emisión asociados a las MTD en la producción de HF

	kg/t de HF	mg/Nm <sup>3</sup>	Observaciones
$\text{SO}_2$	0,001 – 0,01		
Fluoruros (expresados como HF)		0,6 – 5	Media anual

Tabla IX: Niveles de emisión atmosférica asociados a las MTD en la producción de NPK

	Parámetro	Nivel	Eficacia de eliminación en %
		mg/Nm <sup>3</sup>	
Digestión de la roca de fosfato, lavado de arena, filtración del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_x$ (expresados como $\text{NO}_2$ )	100 – 425	
	Fluoruros (expresados como HF)	0,3 – 5	
Neutralización, granulación, secado, revestimiento, enfriamiento	$\text{NH}_3$	5 – 30 <sup>x</sup>	
	Fluoruros (expresados como HF)	1 – 5 <sup>xx</sup>	
	Polvo	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	

<sup>x</sup> Los valores inferiores del rango se obtienen con ácido nítrico como medio de lavado y los valores superiores, con otros ácidos. Dependiendo del tipo de fertilizante NPK producido (por ejemplo, fosfato diamónico), cabe prever niveles de emisión más altos incluso con lavado en varias etapas.

<sup>xx</sup> En el caso de la producción de fosfato diamónico con lavado en varias etapas utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , cabe esperar valores de hasta 10 mg/Nm<sup>3</sup>.

### Ácido fluorhídrico

Los métodos para alcanzar niveles de consumo de combustible dentro de los intervalos indicados en la tabla VII son el precalentamiento de la alimentación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la optimización del diseño del horno y del control de las temperaturas en el horno rotativo, la utilización de un pre-reactor, la recuperación de energía a partir del calor del horno o la calcinación de la fluorita.

En el tratamiento de los gases de cola procedentes de la transformación de la fluorita se considera MTD realizar, por ejemplo, un lavado con agua o soluciones alcalinas y obtener los niveles de emisión indicados en la tabla VIII. Es una MTD reducir las emisiones de polvo en el secado, el transporte y el almacenamiento de la fluorita y obtener niveles de emisión de partículas comprendidos entre 3 y 19 mg/Nm<sup>3</sup>.

**Opinión divergente:** una parte de los representantes del sector alega que no pueden obtenerse estos niveles de emisión de polvo porque cambiar las mangas de los filtros textiles más de una vez al año resultaría económicamente inviable.

Las aguas residuales resultantes del lavado por vía húmeda se someten a un tratamiento consistente, por ejemplo, en la neutralización con cal, el uso de agentes coagulantes y el filtración y eventual sedimentación. En la transformación de la fluorita se considera MTD comercializar la anhidrita y el ácido fluosilícico generados, y, de no existir tal mercado, eliminarlos, por ejemplo depositándolos en un vertedero.

### Producción de fertilizantes NPK

Se considera MTD mejorar el comportamiento ambiental de la sección de acabado, por ejemplo, refrigerando el producto con bancos de placas, reciclando el aire caliente, seleccionando el tamaño adecuado de los tamices y molinos (por ejemplo, molinos de cadena o de rodillos), utilizando tolvas de compensación o midiendo en línea la composición granulométrica para controlar así el reciclado en el proceso de granulación. Es una MTD minimizar la carga de  $\text{NO}_x$  en los gases de emisión provenientes de la digestión de la roca fosfática, por ejemplo mediante un control preciso de la temperatura, usando una proporción roca/ácido adecuada, eligiendo apropiadamente la roca fosfática o controlando otros parámetros relevantes en el proceso.

Es una MTD reducir las emisiones atmosféricas originadas en la digestión de la roca de fosfato, en el lavado de la arena y en el filtración del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , utilizando, por ejemplo, un lavado en varias etapas y alcanzar los niveles de emisión de la tabla IX. También es una MTD para alcanzar los niveles de emisión o la eficacia de eliminación indicados en la tabla IX, reducir los niveles de las emisiones atmosféricas resultantes de la neutralización, granulación, secado, revestimiento y refrigeración utilizando las técnicas siguientes:

- Captadores de polvo como, por ejemplo, ciclones y/o filtros textiles;
- Lavadores por vía húmeda (por ejemplo, depuración combinada).

Es una MTD minimizar el agua residual generada, reintroduciendo en el proceso las aguas de lavado y aclarado, así como las lejías de lavado, y también mediante la utilización del calor residual para la evaporación de las aguas residuales. Es también una MTD depurar el agua residual restante.

### Producción de urea y de soluciones de urea y nitrato de amonio (UAN)

Es una MTD mejorar el comportamiento medioambiental de la sección de acabado, por ejemplo refrigerando el producto con bancos de placas, reorientando los finos de urea a la solución concentrada, seleccionando el tamaño adecuado de los tamices y molinos (por ejemplo, molinos de cadena o de rodillos), utilizando tolvas de compensación para controlar el reciclado en el proceso de granulación y midiendo y controlando la granulometría. Es una MTD optimizar el consumo total de energía en la producción de urea empleando una o varias de las técnicas siguientes:

- Continuar utilizando tecnología de separación por desorción (*stripping*) en las instalaciones existentes para tal fin;
- Utilizar procesos de desorción con reciclado total en las nuevas instalaciones;
- Adoptar la tecnología de desorción en las instalaciones convencionales existentes de reciclado total, y solo en el caso de producirse un aumento importante de la capacidad de producción de urea;
- Aumentar la integración de calor en las instalaciones de desorción;
- Utilizar tecnologías combinadas de condensación y reacción.

Es una MTD tratar todos los gases de emisión provenientes de las secciones húmedas mediante lavado, sin olvidar el límite mínimo de explosión, y reincorporar al proceso las disoluciones resultantes de amoníaco.

MTD es también reducir las emisiones de amoníaco y polvo resultantes del perlado (*prilling*) o granulado, así como alcanzar niveles de emisión de amoníaco de entre 3 y 35 mg/Nm<sup>3</sup> mediante lavado o mejora de las condiciones de operación de las torres de perlado y reutilizando los líquidos de lavado *in situ*. Si el líquido de lavado puede volver a utilizarse, entonces es preferible el lavado en medio ácido, de lo contrario se lleva a cabo con agua. En el proceso de minimización de los niveles de emisión hasta alcanzar los mencionados anteriormente, se considera que se alcanzan niveles de emisión de polvo de entre 15 y 55 mg/Nm<sup>3</sup>, incluso en el caso de lavado con agua.

MTD es depurar el agua residual (haya sido o no tratada) en aquellos casos en los que no se reutiliza, mediante desorción e hidrolización para alcanzar los niveles indicados en la tabla X. Si no se logran estos niveles en las instalaciones existentes, es una MTD efectuar una depuración biológica posterior de las aguas residuales, así como controlar los principales parámetros de comportamiento tal y como aparece descrito en el texto completo.

**Tabla X: Niveles asociados a las MTD en la depuración de aguas residuales resultantes de la producción de urea**

Depuración posterior del agua residual	Instalaciones nuevas Instalaciones existentes	NH <sub>3</sub>	Urea	ppm p/p
		1 < 10	1 < 5	

#### **Producción de nitrato de amonio y nitrato de amonio cálcico (AN/CAN)**

Es una MTD optimizar la etapa de neutralización/evaporación mediante una combinación de las siguientes técnicas:

- Utilizar el calor de la reacción para precalentar el HNO<sub>3</sub> y/o vaporizar el NH<sub>3</sub>;
- Realizar la etapa de neutralización a alta presión con exportación del vapor;
- Utilizar el vapor generado para la evaporación de la solución de nitrato de amonio;
- Recuperar el calor residual para refrigerar el agua resultante del proceso;
- Utilizar el vapor generado para el tratamiento de los condensados formados;
- Utilizar el calor de la reacción para la evaporación adicional del agua.

Es una MTD controlar de forma fiable y eficaz el pH, el caudal y la temperatura. Las técnicas para mejorar el comportamiento ambiental de la sección de acabado son: refrigeración del producto utilizando bancos de placas, reciclado del aire caliente, selección del tamaño adecuado de los tamices y molinos (por ejemplo, molinos de cadena o de rodillos), utilización de tolvas de compensación para controlar el reciclado en el proceso de granulación y medición, y control de la composición granulométrica.

Se considera MTD reducir las emisiones de polvo procedentes de la trituración de dolomitas hasta alcanzar niveles inferiores a 10 mg/Nm<sup>3</sup> utilizando, por ejemplo, filtros textiles. Debido a la falta de datos, no se pudieron obtener conclusiones relativas a las emisiones atmosféricas en cuanto a la neutralización, evaporación, granulación, perlado, secado, refrigeración y acondicionamiento.

Constituye MTD reciclar el agua del proceso dentro o fuera del emplazamiento y tratar las aguas residuales restantes en depuradoras biológicas o utilizando cualquier otra técnica que alcance una eficacia de depuración equivalente.

#### **Producción de superfosfato simple (SSP) y superfosfato triple (TSP)**

En el caso de la depuración de las aguas residuales, se considera MTD utilizar las MTD indicadas en el BREF sobre los sistemas de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales del sector químico (*Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector*). Es una MTD mejorar el comportamiento medioambiental de la sección de acabado a través de una o varias de las siguientes técnicas:

- Refrigeración del producto con bancos de placas;
- Reciclado del aire caliente;
- Selección del tamaño adecuado de los tamices y molinos (por ejemplo, molinos de cadena o de rodillos);
- Utilización de tolvas de compensación para controlar el reciclado en el proceso de granulación;
- Medición en línea de la composición granulométrica para controlar el reciclado en el proceso de granulación.

Se considera MTD reducir las emisiones de fluoruros utilizando líquidos de lavado adecuados y alcanzar niveles de emisión de entre 0,5 y 5 mg/Nm<sup>3</sup> expresados en HF. Es una MTD reducir el agua residual mediante el reciclado de los líquidos de lavado en las instalaciones en las que, además de SSP y TSP, se produce también roca fosfática parcialmente acidulada (PAPR). En la producción de SSP o TSP, así como en una polivalente, es una MTD para alcanzar los valores de emisión o eficacias de eliminación indicadas en la tabla XI, reducir las emisiones atmosféricas resultantes de la neutralización, granulación, secado, revestimiento y refrigeración utilizando las siguientes técnicas:

- Ciclones y/o filtros textiles;
- Lavado por vía húmeda, por ejemplo, lavado combinado.

Tabla XI: Niveles de emisión atmosférica asociados a las MTD en la producción de SSP/TSP

	Parámetro	Nivel	Eficiencia de eliminación en %
		mg/Nm <sup>3</sup>	
Neutralización, granulación, secado, revestimiento, refrigeración	NH <sub>3</sub>	5 – 30 <sup>x</sup>	
	Fluoruros (expresados como HF)	1 – 5 <sup>xx</sup>	
	Polvo	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	

<sup>x</sup> Los valores inferiores del rango se obtienen con ácido nítrico como medio de lavado y los valores superiores, con otros ácidos. Dependiendo del tipo de fertilizante NPK producido (por ejemplo, fosfato diamónico), cabe prever niveles de emisión más altos incluso con lavado en varias etapas.

<sup>xx</sup> En el caso de la producción de fosfato diamónico con lavado en varias etapas utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cabe esperar valores de hasta 10 mg/Nm<sup>3</sup>.

#### IV. Observaciones finales

El intercambio de información sobre las mejores técnicas disponibles para la química inorgánica de gran volumen de producción (amoníaco, ácidos y fertilizantes) se efectuó entre el año 2001 y el 2006. Este documento se elaboró considerando los aproximadamente 600 comentarios formulados sobre el primer proyecto y los aproximadamente 1100 sobre el segundo, así como las reuniones adicionales que permitieron terminar el trabajo. Al final se alcanzó un alto nivel de consenso. Sin embargo, se recogieron dos opiniones divergentes.

Mediante sus programas de RTD, la Comunidad Europea lanza y apoya una serie de proyectos sobre tecnologías limpias, tecnologías emergentes de tratamiento y reciclado de efluentes, y estrategias de gestión. Estos proyectos podrían aportar una contribución útil para futuras revisiones del BREF. Por tanto, se ruega a los lectores que informen a la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (EIPPCB) de todos los resultados de las investigaciones relativas al ámbito tratado en el BREF (véase también su prefacio).

# Prefacio

## 1. Categoría del presente documento

Salvo que se indique lo contrario, las referencias a «la Directiva» que figuran en el presente documento remiten a la Directiva del Consejo 96/61/CE relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC). Tanto esta Directiva como el presente documento son pertinentes sin perjuicio de las disposiciones sobre salud y seguridad en el trabajo.

Este documento forma parte de una serie que presenta los resultados de un intercambio de información entre los Estados miembros y los sectores correspondientes acerca de las mejores técnicas disponibles (MTD), las prescripciones de control correspondientes y su evolución. \*[Se trata de un documento publicado por la Comisión Europea, con arreglo al apartado 2 del artículo 16 de la Directiva, y, por consiguiente, debe tenerse en cuenta cuando se determinen las MTD, de conformidad con el anexo IV de la Directiva.]

\*Nota: Los corchetes se eliminarán una vez que haya finalizado el procedimiento de publicación por parte de la Comisión.

## 2. Preceptos legales pertinentes de la Directiva IPPC y definición de MTD

Con objeto de ayudar al lector a comprender el contexto legal en el que se ha redactado este documento, se describen en este prefacio las disposiciones más importantes de la Directiva IPPC, incluida la definición del término «mejores técnicas disponibles» (MTD). Esta descripción es inevitablemente incompleta y tiene una utilidad exclusivamente informativa. No tiene valor legal y no altera ni menoscaba en modo alguno las disposiciones propiamente dichas de la Directiva.

La Directiva tiene por objeto la prevención y el control integrados de la contaminación procedente de las actividades que figuran en el anexo I, con el fin de alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente considerado en su conjunto. El fundamento jurídico de la Directiva se refiere a la protección ambiental. Su aplicación deberá tener en cuenta asimismo otros objetivos comunitarios, como la competitividad de la industria comunitaria, para contribuir así al desarrollo sostenible.

Más específicamente, establece un sistema de permisos para ciertas categorías de instalaciones industriales, que invita tanto a los titulares de las explotaciones como a las autoridades reglamentarias a realizar un análisis integral y global del potencial de contaminación y consumo de la instalación. El objetivo general de este enfoque integrado deberá ser la mejora de la gestión y el control de los procesos industriales para garantizar un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto. Para este enfoque es fundamental el principio general establecido en el artículo 3, por el que los titulares de las explotaciones deberán tomar todas las medidas preventivas apropiadas frente a la contaminación, en especial mediante la aplicación de las mejores técnicas disponibles que permitan mejorar sus prestaciones ecológicas.

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

- «técnicas»: la tecnología utilizada junto con la forma en que la instalación esté diseñada, construida, mantenida, explotada y paralizada;
- «disponibles»: las técnicas desarrolladas a una escala que permita su aplicación en el contexto del sector industrial correspondiente, en condiciones económica y técnicamente viables, teniendo en consideración los costes y los beneficios, tanto si las técnicas se utilizan o producen en el Estado miembro correspondiente como si no, siempre que el titular pueda tener acceso a ellas en condiciones razonables;
- «mejores»: las técnicas más eficaces para alcanzar un alto nivel general de protección del medio ambiente en su conjunto.

Además, el anexo IV de la Directiva contiene una lista de «aspectos que deben tenerse en cuenta con carácter general o en un supuesto particular cuando se determinen las mejores técnicas disponibles (...), teniendo en cuenta los costes y ventajas que pueden derivarse de una acción y los principios de precaución y prevención». Estos aspectos incluyen la información publicada por la Comisión de acuerdo con el apartado 2 del artículo 16.

Las autoridades competentes responsables de la concesión de permisos deberán tener en cuenta los principios generales establecidos en el artículo 3 a la hora de determinar las condiciones del permiso. Estas condiciones deberán especificar los valores límite de emisión, complementados o sustituidos, en su caso, por parámetros o medidas técnicas equivalentes. De acuerdo con el apartado 4 del artículo 9 de la Directiva, estos valores límite de emisión, parámetros y medidas técnicas equivalentes deberán basarse, sin perjuicio del cumplimiento de las normas de calidad ambiental, en las mejores técnicas disponibles, sin prescribir la utilización de una técnica o tecnología específica, sino tomando en consideración las características técnicas de la instalación de que se trate, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente. En todos los casos, las condiciones del permiso deberán incluir disposiciones relativas a la reducción de la contaminación a larga distancia o transfronteriza y garantizar un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto.

Los Estados miembros tienen la obligación, de acuerdo con el artículo 11 de la Directiva, de velar por que las autoridades competentes estén al corriente o sean informadas acerca de la evolución de las MTD.

### **3. Finalidad del presente documento**

El apartado 2 del artículo 16 de la Directiva exige que la Comisión organice «un intercambio de información entre los Estados miembros y las industrias correspondientes acerca de las mejores técnicas disponibles, las prescripciones de control relacionadas y su evolución» y que publique los resultados de tal intercambio.

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

La Comisión (DG Medio Ambiente) creó un Foro de Intercambio de Información (IEF, por sus siglas en inglés) para contribuir al trabajo previsto en el apartado 2 del artículo 16, y al amparo del IEF se han creado varios grupos de trabajo técnicos. Tanto en el IEF como en los grupos de trabajo técnicos participan representantes de los Estados miembros y de la industria correspondiente, tal como se establece en el apartado 2 del artículo 16.

La finalidad de esta serie de documentos consiste en reflejar con precisión el intercambio de información que ha tenido lugar con arreglo a lo previsto en el apartado 2 del artículo 16 y facilitar información de referencia que las autoridades competentes deberán tomar en consideración a la hora de establecer las condiciones de los permisos. La información de interés que contienen estos documentos con respecto a las MTD hace de ellos valiosas herramientas para mejorar las prestaciones ecológicas.

### **4. Fuentes de información**

El presente documento constituye un resumen de la información obtenida de varias fuentes, con inclusión, en particular, de los conocimientos de los grupos creados para asistir a la Comisión en su trabajo, y verificada por los servicios de la Comisión. Se agradecen todas estas aportaciones.

### **5. Cómo entender y utilizar el presente documento**

La información que contiene el presente documento tiene por objeto servir de punto de partida para la determinación de las MTD en casos específicos. A la hora de determinar las MTD y establecer las condiciones de concesión del permiso basadas en dichas técnicas, deberá tenerse siempre en cuenta el objetivo general de lograr un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto.

En la siguiente parte de este apartado se describe el tipo de información que se incluye en cada apartado del documento.

El capítulo 1 proporciona información general sobre el sector industrial específico y los procesos industriales que se emplean en el sector. Del capítulo 3 al 10 se proporcionan los datos e información acerca de los niveles de emisión y consumo actuales correspondientes a los diferentes subsectores así como procesos y técnicas aplicadas y MTDs, que reflejan la situación en las instalaciones existentes en el momento de la redacción de este documento.

En los últimos capítulos se incluyen algunas reflexiones sobre el intercambio de información llevado a cabo y un glosario de términos orientativo que facilitará la lectura del documento.

A pesar de que, en este documento, se intentan tratar algunas de estas cuestiones, no es posible analizarlas todas en profundidad. Por lo tanto, las técnicas y niveles que se presentan no son necesariamente adecuados para todas las instalaciones. Por otra parte, la obligación de asegurar un nivel elevado de protección del medio ambiente, incluido minimizar la contaminación a larga distancia y transfronteriza, implica que las condiciones de los permisos no se pueden determinar únicamente a partir de las consideraciones locales. Por ello, resulta sumamente importante que las autoridades que elaboran los permisos tengan en cuenta toda la información que contiene este documento.

Puesto que las mejores técnicas disponibles pueden variar con el tiempo, este documento se revisará y se actualizará cuando se considere oportuno. Cualquier comentario o sugerencia se puede enviar a la Oficina Europea IPPC del Instituto de Prospectiva Tecnológica (IPTS) a través de la siguiente dirección:

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, España  
Teléfono: +34 95 4488 284  
Fax: +34 95 4488 426  
Correo electrónico: <mailto:JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu>  
Internet: <http://eippcb.jrc.es>



# Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea Industria química inorgánica de gran volumen de producción (Amoníaco, ácidos y fertilizantes)

<b>RESUMEN .....</b>	<b>i</b>
<b>PREFACIO .....</b>	<b>xi</b>
<b>ÁMBITO DE APLICACIÓN .....</b>	<b>xxvii</b>
<b>1 INFORMACIÓN GENERAL SOBRE LA FABRICACIÓN DE LVIC-AAF .....</b>	<b>1</b>
1.1 Información general .....	1
1.1.1 Visión general .....	1
1.1.2 Cuestiones ambientales .....	2
1.1.2.1 Consumo energético y emisión de gases de efecto invernadero .....	2
1.1.2.2 Exportación de energía .....	3
1.1.2.3 Flujos de gases de emisión de gran volumen .....	4
1.1.2.4 Subproductos de gran volumen .....	4
1.1.2.5 Problemas que acarrean las impurezas en las materias primas .....	4
1.1.2.6 Cuestiones de seguridad .....	5
1.2 Instalaciones de producción integradas .....	6
1.2.1 Visión general .....	6
1.2.2 Algunos ejemplos .....	6
1.2.3 Suministro de vapor de agua y electricidad .....	9
1.2.3.1 Turbinas de vapor y red de vapor de agua .....	9
1.2.3.2 Exportadores y consumidores en una instalación de producción integrada .....	10
1.3 Visión general de los niveles de emisión y consumo .....	10
1.4 Técnicas comunes a tener en cuenta a la hora de determinar las MTD .....	10
1.4.1 Aumento de la integración del proceso (1) .....	11
1.4.2 Aumento de la integración del proceso (2) .....	13
1.4.3 Gestión del exceso de vapor .....	14
1.4.4 Sustitución de las válvulas PRDS antiguas .....	14
1.4.5 Optimización/mantenimiento de las bombas de vacío .....	15
1.4.6 Balances de masa .....	16
1.4.7 Recuperación de los NO <sub>x</sub> de los gases de escape .....	17
1.4.8 Técnicas descritas en otros puntos de este documento .....	18
1.4.9 Herramientas de gestión ambiental .....	19
1.5 MTD comunes .....	26
1.5.1 MTD comunes para las industrias LVIC-AAF .....	27
1.5.2 MTD para la gestión ambiental .....	28
<b>2 AMONÍACO .....</b>	<b>29</b>
2.1 Información general .....	29
2.2 Procesos y técnicas aplicados .....	31
2.2.1 Visión general .....	31
2.2.2 Resultado de la producción de amoníaco .....	32
2.2.2.1 Amoníaco .....	32

2.2.2.2 Dióxido de carbono .....	32
2.2.2.3 Azufre.....	32
2.2.2.4 Vapor de agua .....	32
2.2.3 Reformado convencional con vapor .....	32
2.2.3.1 Desulfuración.....	33
2.2.3.2 Reformado primario .....	33
2.2.3.3 Reformado secundario.....	34
2.2.3.4 Conversión catalítica.....	35
2.2.3.5 Eliminación del CO <sub>2</sub> .....	35
2.2.3.6 Metanización.....	36
2.2.3.7 Compresión .....	36
2.2.3.8 Síntesis de NH <sub>3</sub> .....	36
2.2.3.9 Sistema de vapor y energía.....	37
2.2.4 Oxidación parcial .....	37
2.2.4.1 Unidad de separación de aire .....	38
2.2.4.2 Gasificación de hidrocarburos pesados.....	38
2.2.4.3 Eliminación de hollín .....	39
2.2.4.4 Gasificación de carbón.....	39
2.2.4.5 Eliminación de azufre .....	40
2.2.4.6 Conversión catalítica.....	40
2.2.4.7 Eliminación de CO <sub>2</sub> .....	40
2.2.4.8 Depuración con nitrógeno líquido.....	40
2.2.4.9 Síntesis de amoníaco .....	40
2.2.4.10 Sistema de compresión, vapor y energía .....	41
2.2.5 Arranques y paradas y sustitución del catalizador.....	41
2.2.6 Equipo de almacenamiento y transferencia .....	41
2.3 Niveles actuales de emisión y consumo .....	42
2.3.1 Consumo energético .....	42
2.3.1.1 Comparación de las cifras de consumo energético.....	42
2.3.2 Emisiones de NO <sub>x</sub> .....	45
2.3.3 Otros niveles de consumo .....	47
2.3.4 Otros niveles de emisión.....	48
2.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD .....	50
2.4.1 Procesos convencionales avanzados.....	50
2.4.2 Procesos con reformado primario reducido e incremento del aire de proceso .....	51
2.4.3 Reformado autotérmico con intercambio de calor .....	53
2.4.4 Remodelación: aumento de la capacidad y mejora de la eficiencia energética .....	55
2.4.5 Prereformado.....	57
2.4.6 Auditorías energéticas .....	57
2.4.7 Sistema de control avanzado del proceso.....	59
2.4.8 Uso de una turbina de gas para accionar el compresor de aire de proceso.....	60
2.4.9 Unidad Claus y tratamiento de gas de cola combinados .....	61
2.4.10 Reducción no catalítica selectiva (SNCR) en el reformador primario.....	62
2.4.11 Sistemas mejorados de eliminación de CO <sub>2</sub> .....	63
2.4.12 Precalentamiento del aire de combustión.....	64
2.4.13 Desulfuración a baja temperatura .....	65
2.4.14 Conversión catalítica isotérmica .....	66
2.4.15 Uso de partículas catalizadoras más pequeñas en los convertidores de amoníaco .....	66

2.4.16 Desorción (stripping) y reciclaje de los condensados de proceso .....	67
2.4.17 Catalizador de baja presión para la síntesis de amoníaco.....	68
2.4.18 Uso de catalizadores resistentes al azufre para la reacción catalítica del gas de síntesis proce- dente del proceso de oxidación parcial .....	69
2.4.19 Lavado con nitrógeno líquido para la purificación final de gas de síntesis .....	69
2.4.20 Refrigeración indirecta del reactor de síntesis de amoníaco .....	70
2.4.21 Recuperación del hidrógeno del gas de purga del circuito de síntesis de amoníaco.....	71
2.4.22 Eliminación del amoníaco de los gases de purga y los gases por evaporación instantánea ( <i>flash</i> ) en un circuito cerrado .....	72
2.4.23 Quemadores con baja emisión de NO <sub>x</sub> .....	72
2.4.24 Recuperación de metal y eliminación controlada de catalizadores gastados, agotados.....	73
2.4.25 Gestión de arranques, paradas y funcionamiento en condiciones anormales de operación .....	74
2.4.26 Producción de amoníaco utilizando el hidrógeno de la electrólisis del agua .....	75
2.5 MTD para el amoníaco .....	76
<b>3 ÁCIDO NÍTRICO.....</b>	<b>79</b>
3.1 Información general .....	79
3.2 Procesos y técnicas aplicados .....	80
3.2.1 Visión general .....	80
3.2.2 Preparación de la materia prima .....	80
3.2.3 Oxidación del NH <sub>3</sub> .....	80
3.2.4 Oxidación del NO y absorción en H <sub>2</sub> O .....	81
3.2.5 Propiedades del gas de cola y reducción de las emisiones .....	82
3.2.6 Exportación de energía .....	83
3.2.7 Producción de ácido nítrico concentrado.....	83
3.3 Niveles actuales de emisión y consumo .....	84
3.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD .....	91
3.4.1 Rendimiento del catalizador de oxidación y duración de la campaña (período de trabajo sin interrupciones) .....	91
3.4.2 Optimización de la etapa de oxidación .....	93
3.4.3 Catalizadores de oxidación alternativos.....	95
3.4.4 Optimización de la etapa de absorción .....	96
3.4.5 Descomposición del N <sub>2</sub> O prolongando la cámara del reactor .....	100
3.4.6 Descomposición catalítica del N <sub>2</sub> O en el reactor de oxidación.....	102
3.4.7 Disminución, eliminación combinada de NO <sub>x</sub> y N <sub>2</sub> O en los gases de cola .....	104
3.4.8 Reducción catalítica no selectiva de NO <sub>x</sub> y N <sub>2</sub> O en los gases de cola .....	107
3.4.9 Reducción catalítica selectiva (SCR) de NOx .....	109
3.4.10 Adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la última etapa de absorción .....	111
3.4.11 Reducción de los NO <sub>x</sub> durante los arranques/paradas .....	112
3.5 MTD para la producción de ácido nítrico.....	115
3.6 Técnicas emergentes para la producción de ácido nítrico .....	116
3.6.1 Disminución, eliminación combinada de las emisiones de NO <sub>x</sub> y N <sub>2</sub> O mediante la adición de hidrocarburos .....	116
<b>4 ÁCIDO SULFÚRICO .....</b>	<b>119</b>
4.1 Información general.....	119
4.2 Procesos y técnicas aplicados .....	124
4.2.1 Visión general .....	124

4.2.2 Catalizadores.....	127
4.2.3 Fuentes de azufre y producción de SO <sub>2</sub> .....	128
4.2.3.1 Combustión de azufre.....	128
4.2.3.2 Regeneración de los ácidos gastados, agotados.....	129
4.2.3.3 Tostación de la pirita.....	129
4.2.3.4 Ácido gastado, agotado de la producción de TiO <sub>2</sub> y la tostación de sulfatos metálicos....	129
4.2.3.5 Producción de metal no férreo .....	129
4.2.3.6 Otras fuentes de gas crudo.....	130
4.2.4 Tratamiento del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> producto.....	132
4.3 Niveles actuales de emisión y consumo .....	133
4.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD .....	141
4.4.1 Proceso de contacto simple/absorción simple .....	141
4.4.2 Proceso de contacto doble/absorción doble.....	142
4.4.3 Incorporación de un quinto lecho catalítico en un proceso de contacto doble.....	145
4.4.4 Aplicación de un catalizador dopado con Cs.....	147
4.4.5 Paso de absorción simple a absorción doble .....	149
4.4.6 Sustitución de los convertidores de arco de ladrillo.....	150
4.4.7 Aumento de la proporción O <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> en el gas de entrada .....	151
4.4.8 Proceso de catálisis por vía húmeda .....	152
4.4.9 Combinación de procesos de catálisis por vía húmeda/seca .....	154
4.4.10 Combinación de SCR y catálisis por vía húmeda .....	155
4.4.11 Purificación del gas crudo.....	156
4.4.12 Prevención de la pérdida de actividad del catalizador .....	157
4.4.13 Mantener la eficiencia del intercambiador de calor .....	158
4.4.14 Control de los niveles de SO <sub>2</sub> .....	159
4.4.15 Recuperación y exportación de energía .....	160
4.4.16 Minimización y reducción de las emisiones de SO <sub>3</sub> .....	164
4.4.17 Minimización de las emisiones de NO <sub>x</sub> .....	165
4.4.18 Depuración de las aguas residuales.....	166
4.4.19 Depuración del gas de cola con NH <sub>3</sub> .....	167
4.4.20 Depuración del gas de cola con ZnO .....	167
4.4.21 Depuración del gas de cola: proceso “Sulfazide”.....	168
4.4.22 Depuración del gas de cola con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	169
4.4.23 Eliminación del Hg de los gases de proceso.....	170
4.5 MTD para el ácido sulfúrico .....	171
<b>5 ÁCIDO FOSFÓRICO .....</b>	<b>173</b>
5.1 Información general.....	173
5.2 Procesos y técnicas aplicados .....	174
5.2.1 Visión general .....	174
5.2.2 Proceso por vía húmeda.....	174
5.2.2.1 Materias primas .....	175
5.2.2.2 Trituración .....	179
5.2.2.3 Recristalización .....	179
5.2.2.4 Evaporación .....	179
5.2.2.5 Coproducto de fosfocalcareo .....	180
5.2.2.6 Coproducto de ácido fluosilícico .....	180
5.3 Niveles actuales de emisión y consumo .....	180

---

5.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD .....	183
5.4.1 Proceso dihidrato (DH) .....	183
5.4.2 Proceso hemihidrato (HH) .....	185
5.4.3 Proceso de recristalización de hemi-dihidrato con filtración en una sola etapa .....	187
5.4.4 Proceso de recristalización de hemi-dihidrato con filtración de doble etapa .....	188
5.4.5 Proceso de recristalización de di-hemihidrato con filtración de doble etapa .....	189
5.4.6 Purificación .....	191
5.4.7 Recuperación y eliminación del fluoruro .....	192
5.4.8 Recuperación y eliminación del polvo procedente de la trituración de la roca .....	194
5.4.9 Selección de la roca de fosfato (1) .....	195
5.4.10 Selección de la roca de fosfato (2) .....	196
5.4.11 Eliminación del cadmio del $H_3PO_4$ mediante extracción reactiva .....	197
5.4.12 Uso de separadores por arrastre .....	198
5.4.13 Opciones de eliminación y valorización del fosfoyeso .....	199
5.4.14 Mejora de la calidad del fosfoyeso .....	201
5.4.15 Proceso térmico .....	202
5.5 MTD para el ácido fosfórico .....	205
<b>6 ÁCIDO FLUORHÍDRICO .....</b>	<b>207</b>
6.1 Información general .....	207
6.2 Procesos y técnicas aplicadas .....	207
6.2.1 Visión general .....	207
6.2.2 Fluorita .....	208
6.2.3 Etapa de reacción y opciones para aumentar la capacidad .....	209
6.2.4 Depuración del gas de proceso .....	210
6.2.5 Depuración del gas de cola .....	212
6.2.6 Coproducto de anhidrita .....	212
6.2.7 Almacenamiento y gestión del producto .....	212
6.3 Niveles de emisión y consumo actuales .....	212
6.3.1 Niveles de consumo .....	212
6.3.2 Niveles de emisión a la atmósfera .....	213
6.3.3 Efluentes líquidos y residuos sólidos .....	215
6.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD .....	215
6.4.1 Diseño de la transferencia de calor .....	215
6.4.2 Recuperación energética del calentamiento del horno .....	217
6.4.3 Valorización de la anhidrita .....	218
6.4.4 Valorización del ácido fluosilícico .....	219
6.4.5 Calcinación del espato .....	219
6.4.6 Depuración de los gases de cola: fluoruros .....	220
6.4.7 Depuración de los gases de cola: fluoruros con $SO_2$ y $CO_2$ .....	222
6.4.8 Reducción de las emisiones de polvo procedente de las etapas de secado, transferencia y almacenamiento .....	224
6.4.9 Depuración del agua residual .....	225
6.4.10 Proceso de ácido fluosilícico .....	225
6.5 MTD para el ácido fluorhídrico .....	227
<b>7 NPK Y CN .....</b>	<b>229</b>
7.1 Información general .....	229

7.2 Procesos y técnicas aplicados .....	230
7.2.1 Visión general .....	230
7.2.2 Digestión de la roca de fosfato.....	231
7.2.2.1 Vía de nitrofosfato .....	232
7.2.3 Neutralización directa (reactor tubular) .....	232
7.2.4 Preneutralización.....	233
7.2.5 Granulación con tambor con amoniación.....	233
7.2.6 Formación y acondicionamiento de partículas .....	233
7.2.7 Conversión del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en AN y cal.....	233
7.2.8 Producción de fosfatos de amonio .....	234
7.2.9 Fuentes de las emisiones a la atmósfera y depuración del gas de escape .....	234
7.3 Niveles actuales de emisión y consumo .....	235
7.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD .....	240
7.4.1 Minimización de la formación de $\text{NO}_x$ .....	240
7.4.2 Formación de partículas (1): esferonizador .....	240
7.4.3 Formación de partículas (2): granulación con tambor .....	241
7.4.4 Formación de partículas (3): torre de perlado .....	243
7.4.5 Refrigeración del producto con bancos de placas .....	244
7.4.6 Reciclaje del aire caliente .....	246
7.4.7 Optimización de la proporción de reciclaje para la granulación .....	248
7.4.8 Conversión del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en CN .....	249
7.4.9 Lavado en varias etapas del gas de escape que contiene $\text{NO}_x$ .....	251
7.4.10 Tratamiento combinado de los gases de escape de la neutralización/evaporación y la granulación .....	252
7.4.11 Reciclaje de los licores de depuración y lavado .....	255
7.4.12 Depuración del agua residual.....	256
7.5 MTD para los fertilizantes NPK .....	256
<b>8 UREA Y SOLUCIONES DE UREA Y NITRATO DE AMONIO (UAN) .....</b>	<b>259</b>
8.1 Información general.....	259
8.2 Procesos y técnicas aplicados .....	260
8.2.1 Urea .....	260
8.2.1.1 Formación de partículas.....	262
8.2.2 UAN .....	262
8.3 Niveles actuales de emisión y consumo .....	263
8.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD .....	271
8.4.1 Proceso convencional de reciclaje total .....	271
8.4.2 Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) con $\text{CO}_2$ .....	273
8.4.3 Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) con $\text{NH}_3$ .....	274
8.4.4 Proceso de doble reciclaje isobárico (IDR) .....	275
8.4.5 Lavado seguro del $\text{NH}_3$ de los elementos inertes .....	276
8.4.6 Reconducir las partículas finas hacia la solución de urea concentrada.....	277
8.4.7 Remodelación de plantas convencionales incorporando sistemas de desorción ( <i>stripping</i> ).....	277
8.4.8 Integración del calor en instalaciones de desorción ( <i>stripping</i> ) .....	279
8.4.9 Condensación y reacción combinadas en un solo recipiente.....	281
8.4.10 Minimización de las emisiones de $\text{NH}_3$ de la granulación .....	282
8.4.11 Depuración del gas de escape de la etapa de perlado ( <i>prilling</i> )/granulación .....	283
8.4.12 Depuración del agua de proceso.....	285

---

8.4.13 Control de los parámetros de funcionamiento clave .....	287
8.4.14 UAN: desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> con reciclaje parcial.....	289
8.5 MTD para la urea y las UAN .....	290
<b>9 AN Y CAN.....</b>	<b>291</b>
9.1 Información general.....	291
9.2 Procesos y técnicas aplicados .....	292
9.2.1 Visión general .....	292
9.2.2 Neutralización.....	293
9.2.3 Evaporación.....	295
9.2.4 Purificación del vapor de proceso .....	295
9.2.5 Perlado ( <i>prilling</i> ) y granulación .....	295
9.2.5.1 Perlado ( <i>prilling</i> ) .....	296
9.2.5.2 Granulación .....	296
9.2.6 Enfriamiento .....	296
9.2.7 Acondicionamiento.....	297
9.3 Niveles actuales de emisión y consumo .....	297
9.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD .....	300
9.4.1 Optimización de la sección de neutralización.....	300
9.4.2 Recuperación del calor residual para el agua de proceso helada .....	302
9.4.3 Consideraciones energéticas y exportación de vapor de agua .....	303
9.4.4 Purificación de vapor de agua y depuración/reciclaje de condensados .....	304
9.4.5 Granulación autotérmica.....	306
9.4.6 Depuración del gas de escape .....	307
9.5 MTD para el AN/CAN.....	308
<b>10 SUPERFOSFATOS .....</b>	<b>311</b>
10.1 Información general.....	311
10.2 Procesos y técnicas aplicados .....	312
10.2.1 Visión general .....	312
10.2.2 Materias primas.....	312
10.3 Niveles actuales de emisión y consumo .....	313
10.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD .....	316
10.4.1 Evitar las emisiones difusas del endurecimiento .....	316
10.4.2 Recuperación y eliminación del polvo de la trituración de roca.....	317
10.4.3 Recuperación y eliminación del fluoruro .....	318
10.4.4 Reciclaje de los líquidos de depuración en el proceso .....	318
10.5 MTD para los superfosfatos.....	319
<b>11 OBSERVACIONES FINALES .....</b>	<b>321</b>
11.1 Calidad del intercambio de información .....	321
11.2 Recomendaciones para futuros proyectos .....	321
<b>12 REFERENCIAS .....</b>	<b>325</b>
<b>13 GLOSARIO .....</b>	<b>331</b>
<b>14 ANEXOS.....</b>	<b>339</b>
14.1 Estimaciones de los costes de la remodelación de plantas de producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	339

# Lista de figuras

<b>Figura 1.1:</b> Ejemplo A sobre la cartera y las capacidades relativas de una planta de producción de fertilizante nitrogenado .....	7
<b>Figura 1.2:</b> Ejemplos de las carteras y capacidades relativas de dos instalaciones de producción de fertilizantes fosfatados.....	7
<b>Figura 1.3:</b> Ejemplo B de las carteras y capacidades relativas de una instalación de producción de fertilizante nitrogenado .....	8
<b>Figura 1.4:</b> Visión general de las limitaciones y conexiones existentes entre los distintos sectores implicados en la química inorgánica de gran volumen de producción .....	8
<b>Figura 1.5:</b> Ejemplo de un sistema de vapor de agua (o red de vapor de agua) en una planta de producción de fertilizantes .....	9
<b>Figura 1.6:</b> Calentamiento del agua de alimentación de la caldera con vapor de la planta de producción de AN .....	12
<b>Figura 1.7:</b> Recuperación de los $\text{NO}_x$ de los gases de escape con un lavador en cascada .....	17
<b>Figura 2.1:</b> Producción de $\text{NH}_3$ mediante reformado convencional con vapor .....	33
<b>Figura 2.2:</b> Ejemplo de una sección radiante de un reformador y un reformador secundario.....	34
<b>Figura 2.3:</b> Producción de $\text{NH}_3$ mediante oxidación parcial.....	38
<b>Figura 3.1:</b> Niveles de producción de $\text{HNO}_3$ en algunos países europeos en 1997 y 2003.....	79
<b>Figura 3.2:</b> Visión general de la producción de $\text{HNO}_3$ .....	82
<b>Figura 3.3:</b> Correlación empírica entre los niveles específicos de emisión de $\text{N}_2\text{O}$ y las concentraciones de $\text{N}_2\text{O}$ en los gases de cola.....	85
<b>Figura 3.4:</b> Generación de $\text{N}_2\text{O}$ en relación con el progreso de una campaña (período de trabajo sin interrupciones) .....	92
<b>Figura 3.5:</b> Relación indicativa de la eficiencia y la temperatura del quemador de amoníaco a 1 y 4 bar .....	93
<b>Figura 3.6:</b> Presiones de absorción aplicadas y niveles pertinentes de $\text{NO}_x$ en los gases de cola.....	97
<b>Figura 3.7:</b> Descomposición del $\text{N}_2\text{O}$ debido a la prolongación de la cámara del reactor .....	100
<b>Figura 3.8:</b> Niveles de emisión de $\text{N}_2\text{O}$ alcanzados en la instalación de ejemplo .....	101
<b>Figura 3.9:</b> Descomposición catalítica del $\text{N}_2\text{O}$ en el reactor de oxidación.....	102
<b>Figura 3.10:</b> Disminución, eliminación combinada de $\text{NO}_x$ y $\text{N}_2\text{O}$ .....	105
<b>Figura 3.11:</b> Emisión de $\text{N}_2\text{O}$ antes y después de la remodelación del sistema de tratamiento combinado del gas de cola .....	105
<b>Figura 3.12:</b> Eficiencia de eliminación de los $\text{NO}_x$ de las unidades de SCR instaladas en plantas de producción de $\text{HNO}_3$ .....	110
<b>Figura 3.13:</b> Visión general del tratamiento combinado de $\text{NO}_x$ y $\text{N}_2\text{O}$ con hidrocarburos.....	116
<b>Figura 4.1:</b> Distribución del tamaño de las instalaciones en la UE-25 en 2004 .....	119
<b>Figura 4.2:</b> Visión general de las principales materias primas, consumidores y ciclos de la economía del $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	123
<b>Figura 4.3:</b> Visión general de la producción de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	124
<b>Figura 4.4:</b> Esquema de un convertidor de arco de ladrillo (izquierda) y un convertidor de tubo central (derecha) .....	125
<b>Figura 4.5:</b> Ejemplo de un absorbedor final .....	126
<b>Figura 4.6:</b> Ejemplo de una planta de producción de ácido sulfúrico (vista superior) .....	127
<b>Figura 4.7:</b> Porcentajes de conversión de 99,5 % a 99,9 % y niveles de $\text{SO}_2$ en el gas de cola en relación con el contenido de $\text{SO}_2$ antes del primer lecho.....	133
<b>Figura 4.8:</b> Porcentajes de conversión de 98,7 % a 99,5 % y niveles de $\text{SO}_2$ en el gas de cola en relación con el contenido de $\text{SO}_2$ antes del primer lecho.....	134
<b>Figura 4.9:</b> Correlación entre los porcentajes de conversión de $\text{SO}_2$ y las cargas específicas de $\text{SO}_2$ en los gases de cola .....	134
<b>Figura 4.10:</b> Ejemplo de un proceso de contacto simple/absorción simple .....	141
<b>Figura 4.11:</b> Ejemplo de un proceso de absorción doble/contacto doble 2+2 .....	143
<b>Figura 4.12:</b> Concentración de $\text{SO}_2$ en la entrada y porcentaje de conversión de la producción a base de combustión de azufre.....	144
<b>Figura 4.13:</b> Concentración de $\text{SO}_2$ en la entrada y porcentaje de conversión de la producción a base de tostación de Zn .....	144
<b>Figura 4.14:</b> Ejemplo de un proceso de catálisis por vía húmeda .....	153
<b>Figura 5.1:</b> Visión general de la producción de $\text{H}_3\text{PO}_4$ (proceso húmedo con $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) .....	175

<b>Figura 5.2:</b> Evaporador de circulación forzada para la concentración de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	179
<b>Figura 5.3:</b> Visión general del proceso dihidrato .....	184
<b>Figura 5.4:</b> Visión general del proceso hemihidrato.....	185
<b>Figura 5.5:</b> Visión general del proceso de recristalación de hemihidrato .....	187
<b>Figura 5.6:</b> Visión general del proceso de recristalación de hemihidrato con filtración de doble etapa...	188
<b>Figura 5.7:</b> Proceso de recristalización de di-hemihidrato con filtración de doble etapa .....	190
<b>Figura 5.8:</b> Visión general de un proceso de extracción del ácido.....	191
<b>Figura 6.1:</b> Visión general de la producción de HF .....	209
<b>Figura 6.2:</b> Aumento de la capacidad de producción de un horno determinado y suministro/recuperación de energía.....	210
<b>Figura 6.3:</b> Opciones de depuración del gas de proceso .....	211
<b>Figura 6.4:</b> Visión general de un proceso de ácido fluosilícico .....	226
<b>Figura 7.1:</b> Visión general de la producción de fertilizantes NPK a partir de roca de fosfato o SSP/TSP.....	231
<b>Figura 7.2:</b> Visión general del proceso de ácido nitrofosfórico .....	232
<b>Figura 7.3:</b> Ejemplo de un refrigerador con banco de placas .....	244
<b>Figura 7.4:</b> Visión general del reciclaje de aire caliente.....	247
<b>Figura 7.5:</b> Lavado en varias etapas de los gases de escape que contienen NO <sub>x</sub> .....	251
<b>Figura 7.6:</b> Tratamiento combinado de los gases de escape de la producción de NPK.....	253
<b>Figura 8.1:</b> Visión general de la producción de urea mediante procesos de reciclaje total .....	261
<b>Figura 8.2:</b> Visión general de la producción de solución de UAN .....	262
<b>Figura 8.3:</b> Ejemplo de la integración de calor en una instalación de desorción ( <i>stripping</i> ) con reciclaje total .....	280
<b>Figura 8.4:</b> Ejemplo de depuración a agua de proceso .....	286
<b>Figura 9.1:</b> Visión general de la producción de AN y productos relacionados .....	293
<b>Figura 10.1:</b> Visión general de la producción de superfosfatos incluido un ejemplo de un sistema de reducción del gas de escape .....	313

# Lista de tablas

<b>Tabla 1.1:</b> Visión general de los productos, materias primas y principales cuestiones ambientales.....	1
<b>Tabla 1.2:</b> Ejemplos de aplicaciones no relacionadas con los fertilizantes de algunos productos LVIC-AAF.....	2
<b>Tabla 1.3:</b> Consideraciones sobre la exportación de energía .....	3
<b>Tabla 1.4:</b> Ejemplos de volúmenes de flujos de emisión .....	4
<b>Tabla 1.5:</b> Visión general de los exportadores y consumidores netos de energía en una instalación integrada .....	10
<b>Tabla 1.6:</b> Desglose de la información sobre las técnicas que se incluyen en este apartado.....	11
<b>Tabla 1.7:</b> Ejemplo de un balance de CO <sub>2</sub> .....	16
<b>Tabla 2.1:</b> Instalaciones de producción de amoníaco en la Unión Europea.....	30
<b>Tabla 2.2:</b> Procesos y materias primas aplicados en la producción de amoníaco.....	31
<b>Tabla 2.3:</b> Diferencias de costes y demandas de energía total en la producción de amoníaco .....	31
<b>Tabla 2.4:</b> Visión general de algunos procesos de eliminación de CO <sub>2</sub> .....	36
<b>Tabla 2.5:</b> Ejemplo de los flujos de energía en una planta de producción de amoníaco.....	42
<b>Tabla 2.6:</b> Niveles de consumo energético registrados en la producción de amoníaco.....	43
<b>Tabla 2.7:</b> Niveles de las emisiones de NO <sub>x</sub> registradas en la producción de amoníaco .....	45
<b>Tabla 2.8:</b> Otros niveles de consumo registrados en la producción de amoníaco .....	47
<b>Tabla 2.9:</b> Otros niveles de emisión registrados en la producción de amoníaco.....	48
<b>Tabla 2.10:</b> Características de los procesos con reformado primario reducido.....	52
<b>Tabla 2.11:</b> Algunas de las medidas aplicadas para remodelar una instalación de 20 años de antigüedad.....	56
<b>Tabla 2.12:</b> Ejemplo de una lista de control diaria de una instalación de producción de amoníaco .....	59
<b>Tabla 2.13:</b> Niveles de emisión de NO <sub>x</sub> asociados a las MTD.....	76
<b>Tabla 2.14:</b> Niveles de consumo energético asociados a las MTD .....	77
<b>Tabla 3.1:</b> Distintos tipos de plantas de producción de HNO <sub>3</sub> .....	80
<b>Tabla 3.2:</b> Dependencia de la presión y temperatura del NO .....	81
<b>Tabla 3.3:</b> Propiedades del gas de cola después de la etapa de absorción .....	82
<b>Tabla 3.4:</b> Visión general de la exportación de energía obtenida en la producción de HNO <sub>3</sub> .....	83
<b>Tabla 3.5:</b> Ejemplos de niveles de consumo de instalaciones de producción de HNO <sub>3</sub> que funcionan con turbinas de vapor con un contenido de gas de cola < 50 ppm de NO <sub>x</sub> .....	84
<b>Tabla 3.6:</b> Ejemplos de consumo energético y producción de vapor de agua en una planta M/H y una planta L/M.....	84
<b>Tabla 3.7:</b> Niveles registrados de emisión de N <sub>2</sub> O en la producción de HNO <sub>3</sub> .....	86
<b>Tabla 3.8:</b> Niveles registrados de emisión de NO <sub>x</sub> en la producción de HNO <sub>3</sub> .....	88
<b>Tabla 3.9:</b> Parámetros de la oxidación de amoníaco en relación con las presiones aplicadas .....	92
<b>Tabla 3.10:</b> Parámetros de las etapas de absorción en una planta M/H y una planta L/M .....	97
<b>Tabla 3.11:</b> Estudio teórico de la optimización del diseño de la etapa de absorción en ZAK, Tarnow.....	99
<b>Tabla 3.12:</b> Instalaciones de ejemplo que aplican un sistema de descomposición catalítica de N <sub>2</sub> O en el reactor de oxidación .....	104
<b>Tabla 3.13:</b> Visión general de las dos líneas de ácido nítrico de la instalación de ejemplo .....	111
<b>Tabla 3.14:</b> Niveles de emisión de N <sub>2</sub> O asociados a la aplicación de las MTD para la producción de HNO <sub>3</sub> .....	115
<b>Tabla 3.15:</b> Niveles de emisión de NO <sub>x</sub> asociados a la aplicación de las MTD para la producción de HNO <sub>3</sub> .....	116
<b>Tabla 4.1:</b> Niveles de producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en algunos países europeos .....	119
<b>Tabla 4.2:</b> Productores de ácido sulfúrico organizados en la Asociación Europea de Ácido Sulfúrico (ESA por las siglas en inglés) o asociados a ESA .....	120
<b>Tabla 4.3:</b> Distribución de la producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en 2005 según la fuente de SO <sub>2</sub> .....	123
<b>Tabla 4.4:</b> Algunas características de los procesos metalúrgicos y sus efectos en la producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	130
<b>Tabla 4.5:</b> Principales fuentes de azufre y sus características.....	131
<b>Tabla 4.6:</b> Visión general del tratamiento potencial del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> producto.....	132
<b>Tabla 4.7:</b> Porcentajes de conversión de SO <sub>2</sub> obtenidos y niveles de emisión de SO <sub>2</sub> a la atmósfera procedentes de la fabricación de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	135
<b>Tabla 4.8:</b> Niveles alcanzados de emisión de SO <sub>3</sub> a la atmósfera de la fabricación de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	140

<b>Tabla 4.9:</b> Ejemplos de aguas residuales generadas durante la producción de $H_2SO_4$ antes de la depuración de aguas residuales .....	140
<b>Tabla 4.10:</b> Residuos sólidos generados con la producción de $H_2SO_4$ .....	141
<b>Tabla 4.11:</b> Estimación de los costes de la remodelación de una planta con una unidad de contacto doble con un quinto lecho catalítico .....	146
<b>Tabla 4.12:</b> Costes de la aplicación de catalizador dopado con Cs en el cuarto lecho de una planta de contacto doble .....	148
<b>Tabla 4.13:</b> Estimación de los costes de la remodelación de una planta de contacto simple con catalizador dopado con Cs .....	149
<b>Tabla 4.14:</b> Estimación de los costes del aumento de la proporción de $O_2/SO_2$ .....	152
<b>Tabla 4.15:</b> Ejemplos de la aplicación de procesos de catálisis por vía húmeda .....	153
<b>Tabla 4.16:</b> Visión general de los contaminantes en los gases crudos .....	156
<b>Tabla 4.17:</b> Balance energético para un proceso de contacto doble basado en la combustión de azufre ..	161
<b>Tabla 4.18:</b> Consideraciones energéticas de las plantas de contacto doble con distintas configuraciones en comparación con una planta de contacto simple .....	162
<b>Tabla 4.19:</b> Balance energético de un proceso de contacto doble basado en la combustión de azufre ..	163
<b>Tabla 4.20:</b> Balance energético de un proceso de contacto doble basado en un proceso metalúrgico .....	164
<b>Tabla 4.21:</b> Visión general de las técnicas de recuperación/reducción de $SO_3/H_2SO_4$ .....	165
<b>Tabla 4.22:</b> Niveles de $SO_2$ alcanzados con la depuración del $H_2O_2$ .....	169
<b>Tabla 4.23:</b> Visión general de la eliminación de Hg de los gases de proceso .....	170
<b>Tabla 4.24:</b> Porcentajes de conversión y niveles de emisión de $SO_2$ asociados a las MTD .....	172
<b>Tabla 4.25:</b> Niveles de emisión de $SO_3/H_2SO_4$ asociados a las MTD .....	172
<b>Tabla 5.1:</b> Visión general de las plantas de ácido fosfórico en Europa .....	173
<b>Tabla 5.2:</b> Composición original y típica de distintas rocas de fosfato (la columna coloreada hace referencia al contenido de $P_2O_5$ ) según análisis realizados en el pasado .....	177
<b>Tabla 5.3:</b> Elementos traza en roca de fosfato de distintos orígenes (la columna coloreada hace referencia al Cd) .....	178
<b>Tabla 5.4:</b> Radioactividad de distintas rocas de fosfato .....	181
<b>Tabla 5.5:</b> Niveles de consumo registrados en la producción de ácido fosfórico .....	182
<b>Tabla 5.6:</b> Emisiones a la atmósfera registradas en la producción de ácido fosfórico .....	182
<b>Tabla 5.7:</b> Emisiones al agua registradas en la producción de ácido fosfórico .....	183
<b>Tabla 5.8:</b> Niveles de emisión registrados de los vertidos de fosfato al agua en la producción de ácido fosfórico .....	183
<b>Tabla 5.9:</b> Distribución típica del fluoruro en procesos DH y HH .....	192
<b>Tabla 5.10:</b> Visión general de las aplicaciones del fosfato .....	200
<b>Tabla 5.11:</b> Niveles de emisión y cogeneración de la producción de $H_3PO_4$ térmico .....	204
<b>Tabla 5.12:</b> Niveles de consumo típicos de la producción de $H_3PO_4$ térmico .....	204
<b>Tabla 6.1:</b> Plantas de producción de HF en Europa .....	207
<b>Tabla 6.2:</b> Componentes del espato ácido .....	218
<b>Tabla 6.3:</b> Opciones para alcanzar una mayor capacidad de producción en un horno determinado .....	210
<b>Tabla 6.4:</b> Niveles de consumo registrados en la producción de HF .....	213
<b>Tabla 6.5:</b> Niveles registrados de emisión de polvo en la producción de HF .....	214
<b>Tabla 6.6:</b> Emisiones registradas de $SO_2$ y fluoruros .....	214
<b>Tabla 6.7:</b> Niveles registrados de emisión de efluentes líquidos de la producción HF .....	215
<b>Tabla 6.8:</b> Niveles registrados de emisión de residuos sólidos de la producción de HF .....	215
<b>Tabla 6.9:</b> Opciones para mejorar la transferencia energética a la reacción principal .....	216
<b>Tabla 6.10:</b> Niveles de emisión de fluoruro que se pueden alcanzar con distintas configuraciones de lavador .....	221
<b>Tabla 6.11:</b> Niveles de emisión de $SO_2$ que se pueden alcanzar con distintas configuraciones de lavador .....	223
<b>Tabla 6.12:</b> Niveles alcanzados de emisión de HF y $SO_2$ .....	223
<b>Tabla 6.13:</b> Técnicas seleccionadas de reducción de las emisiones y niveles alcanzables de emisión de polvo correspondientes .....	224
<b>Tabla 6.14:</b> Niveles alcanzables de consumo asociados con las MTD para la producción de HF .....	227
<b>Tabla 6.15:</b> Niveles alcanzables de emisión asociados a las MTD para la producción de HF .....	228
<b>Tabla 7.1:</b> Consumo de los tipos de fertilizante compuesto más utilizados en Europa occidental .....	229
<b>Tabla 7.2:</b> Visión general de las principales plantas de producción de NPK en la UE-25 con una capacidad superior a las 150 000 toneladas anuales en febrero de 2006 .....	230
<b>Tabla 7.3:</b> Niveles de consumo energético de la producción de fertilizantes NPK .....	235

<b>Tabla 7.4:</b> Niveles de consumo de agua de la producción de fertilizantes NPK.....	237
<b>Tabla 7.5:</b> Emisiones a la atmósfera de la producción de fertilizantes NPK.....	237
<b>Tabla 7.6:</b> Emisiones al agua de la producción de fertilizantes NPK.....	239
<b>Tabla 7.7:</b> Propiedades del gas crudo que sale del esferonizador.....	241
<b>Tabla 7.8:</b> Niveles de emisión de las torres de perlado ( <i>prilling</i> ) en la producción de NPK y CN .....	243
<b>Tabla 7.9:</b> Comparación de las necesidades energéticas de los distintos sistemas de refrigeración del producto .....	245
<b>Tabla 7.10:</b> Conversión del CNTH en CN.....	250
<b>Tabla 7.11:</b> Niveles medios de emisión y eficiencias alcanzados con el lavado en varias etapas.....	252
<b>Tabla 7.12:</b> Niveles medios de emisión y eficiencias alcanzadas con la depuración combinada .....	254
<b>Tabla 7.13:</b> Emisiones que se pueden alcanzar reciclando los licores de depuración/lavado .....	255
<b>Tabla 7.14:</b> Niveles de emisión a la atmósfera asociados a las MTD.....	258
<b>Tabla 8.1:</b> Plantas de producción de urea en la Unión Europea en julio de 2006.....	259
<b>Tabla 8.2:</b> Parámetros típicos de producción de urea .....	260
<b>Tabla 8.3:</b> Niveles registrados de consumo de materias primas en la producción de urea .....	263
<b>Tabla 8.4:</b> Niveles registrados de consumo de agua de refrigeración en la producción de urea .....	263
<b>Tabla 8.5:</b> Niveles registrados de consumo de vapor en la producción de urea .....	264
<b>Tabla 8.6:</b> Niveles registrados de consumo de energía eléctrica en la producción de urea .....	265
<b>Tabla 8.7:</b> Niveles registrados de consumo total de energía en la producción de urea (suma de las importaciones y exportaciones de vapor y electricidad).....	266
<b>Tabla 8.8:</b> Niveles específicos registrados de aguas residuales expresados por tonelada de urea .....	267
<b>Tabla 8.9:</b> Niveles registrados de concentración en condensados de proceso depurados.....	268
<b>Tabla 8.10:</b> Niveles registrados de emisión a la atmósfera en la producción de urea .....	269
<b>Tabla 8.11:</b> Emisiones difusas a la atmósfera de las instalaciones de los Países Bajos .....	271
<b>Tabla 8.12:</b> Consumo de materia prima y recursos en la producción de UAN .....	271
<b>Tabla 8.13:</b> Ejemplo de un proceso convencional de reciclaje total.....	272
<b>Tabla 8.14:</b> Ejemplo de un proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) con CO <sub>2</sub> y reciclado total.....	273
<b>Tabla 8.15:</b> Ejemplo de un proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) con NH <sub>3</sub> y reciclado total .....	278
<b>Tabla 8.16:</b> Ejemplos de remodelación de plantas convencionales con sistemas de separación ( <i>stripping</i> ) .....	278
<b>Tabla 8.17:</b> Estudios sobre el consumo de vapor y electricidad en un proyecto de remodelación .....	284
<b>Tabla 8.18:</b> Visión general de la depuración de los gases de escape del acabado de urea .....	288
<b>Tabla 8.19:</b> Ejemplo de varios parámetros de rendimiento clave en la producción de urea.....	290
<b>Tabla 8.20:</b> Niveles de acuerdo con las MTD para la depuración de agua de proceso de la producción de urea .....	290
<b>Tabla 9.1:</b> Instalaciones de producción de CAN en la Unión Europea en julio de 2006 .....	291
<b>Tabla 9.2:</b> Plantas de producción de AN/CAN en la Unión Europea en julio de 2006 .....	292
<b>Tabla 9.3:</b> Consumo de energía y agua de refrigeración en la producción de CAN/AN .....	297
<b>Tabla 9.4:</b> Emisiones a la atmósfera en la producción de fertilizantes de CAN .....	298
<b>Tabla 9.5:</b> Niveles de emisión de agua residual de la neutralización a presión de AN en AMI, Linz .....	299
<b>Tabla 9.6:</b> Emisiones al agua de DSM Geleen y Kemira Rozenburg en la producción de fertilizantes a base de AN.....	300
<b>Tabla 9.7:</b> Parámetros que influyen en el funcionamiento ambiental de la sección de neutralización ....	301
<b>Tabla 9.8:</b> Comparación de los consumos previstos para una instalación nueva.....	304
<b>Tabla 9.9:</b> Ejemplo de purificación de vapor de proceso y depuración de condensado.....	305
<b>Tabla 9.10:</b> Visión general de la depuración del gas de escape en las instalaciones de ejemplo.....	307
<b>Tabla 10.1:</b> Visión general de los superfosfatos .....	311
<b>Tabla 10.2:</b> Visión general de las instalaciones de producción de superfosfatos en Europa en julio de 2006.....	311
<b>Tabla 10.3:</b> Niveles de consumo en la producción de superfosfatos.....	314
<b>Tabla 10.4:</b> Comparación entre algunos aportes necesarios para el granulación directa e indirecto de TSP.....	315
<b>Tabla 10.5:</b> Emisiones al aire en la producción de superfosfatos.....	315
<b>Tabla 10.6:</b> Ejemplo de las emisiones al agua de la producción de superfosfatos con producción posterior de NP/NPK .....	316
<b>Tabla 10.7:</b> Niveles de emisión a la atmósfera asociados a la aplicación de las MTD .....	320
<b>Tabla 11.1:</b> Proceso de elaboración del BREF LVIC-AAF .....	321
<b>Tabla 11.2:</b> Algunas recomendaciones para recabar información en el futuro .....	322
<b>Tabla 14.1:</b> Estimación de los costes de la remodelación de plantas de producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	340

# Ámbito de aplicación

Este documento se centra en la industria química inorgánica de gran volumen de producción (amoníaco, ácidos y abonos) y, en concreto, trata los siguientes apartados del anexo 1 de la Directiva IPPC:

- 4.2 (a) *Amoníaco, fluoruro de hidrógeno*
- 4.2 (b) *Ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante*
- 4.3 *Fertilizantes a base de fósforo, de nitrógeno o de potasio (fertilizantes simples o compuestos).*

Aunque el uso principal del amoníaco, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico es la producción de fertilizantes, el ámbito de aplicación del presente documento no se limita a la fabricación de éstos.

Asimismo, al abordar la lista de sustancias antes mencionada, en el ámbito de aplicación de este documento también se incluye:

- La producción de gas de síntesis para la obtención de amoníaco;
- La producción de ácido sulfúrico a partir del SO<sub>2</sub> emitido por varios procesos, por ejemplo la producción de metales no ferreos o la regeneración de ácidos usados.

No obstante, en relación con la producción de metales no ferreos, puede encontrarse información específica y detallada en el BREF sobre ese tipo de industrias [61, Comisión Europea, 2003].

El ámbito de aplicación de este documento no abarca:

- Reconcentración o purificación de ácidos sulfúricos usados;
- Producción de fosfatos alimentarios.



# Capítulo 1. Información general sobre la fabricación de LVIC-AAF

## 1.1 Información general

### 1.1.1 Visión general

La actividad principal del sector de los fertilizantes consiste en producir los tres nutrientes más importantes de las plantas (nitrógeno, fósforo y potasio) en una forma que éstas puedan asimilar. El nitrógeno se expresa en su forma elemental, N, pero el fósforo y el potasio pueden expresarse bien como óxido ( $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ) o como elemento (P, K). También se proporciona azufre en grandes cantidades, a través, en parte, de los sulfatos presentes en productos tales como el superfosfato o el sulfato de amonio. Pueden obtenerse también nutrientes secundarios como resultado del proceso de producción y de las materias primas utilizadas. A los principales fertilizantes pueden incorporarse micronutrientes (elementos traza) que pueden suministrarse también como especialidades [27, UNEP, 1998]. La Tabla 1.1 presenta una visión general de la producción de amoníaco, ácidos y fertilizantes, las materias primas y los principales aspectos ambientales a tener en cuenta. La producción de HF no está generalmente asociada a la fabricación de fertilizantes.

Tabla 1.1: Visión general de los productos, materias primas y principales cuestiones ambientales. Esta tabla se basa en los demás capítulos de este documento

Materia prima	Producción de	Principales cuestiones ambientales
Suministro de hidrocarburo, agua, aire	$NH_3$	Consumo energético Aire: $NO_x$ Agua residual
$NH_3$ , $CO_2$	Urea, UAN	Consumo energético Aire: $NH_3$ , polvo Agua residual: $NH_3$ , urea
Aire, $NH_3$	$HNO_3$	Exportación de energía Aire: $N_2O$ , $NO_x$
$SO_2$ Aire	$H_2SO_4$	Exportación de energía Aire: $SO_2$ , niebla de $SO_3/H_2SO_4$
Roca fosfática, $H_2SO_4$	$H_3PO_4$	Aire: HF, $H_2SiF_6$ Fosfato Agua residual
Fluorita, $H_2SO_4$	HF	Aire: HF, polvo Anhidrita Agua residual
Roca fosfática, $H_2SO_4$ , $H_3PO_4$	TSP/SSP	Aire: HF, polvo Agua residual
$NH_3$ , $HNO_3$	AN	Aire: $NH_3$ , polvo Agua residual
$AN$ , $CaCO_3$	CAN	Aire: $NH_3$ , polvo Agua residual
Roca fosfática, SSP/TSP $NH_3$ $H_2SO_4$ , $H_3PO_4$ , $HNO_3$ Otros	NPK*	Aire: $NH_3$ , $NO_x$ , HF, HCl, polvo Agua residual
CNTH, $NH_3$	CN	Aire: $NO_x$ , polvo

\* Las materias primas y las emisiones dependen del tipo de NPK que se produzca.

El 97 % de los fertilizantes nitrogenados se derivan del amoníaco, y el 70 % de los fosfatados, del ácido fosfórico. Durante los últimos 30 años, el porcentaje de producción de fertilizantes a base de fósforo ha aumentado significativamente y, por lo tanto, el consumo de potasio, que se emplea para este tipo de fertilizantes. Como consecuencia, si se analiza la evolución del amoníaco, el ácido fosfórico y el potasio, se puede obtener una visión general de la progresión de la industria de los fertilizantes. La energía necesaria para producir fertilizante nitrogenado (véase también el apartado 1.1.2.1) está distribuida de una manera bastante uniforme en todo el planeta, aunque se ha observado una tendencia a producir este tipo de fertilizante en lugares que disponen de gas natural de bajo coste. Otra de las tendencias actuales es la producción de fertilizantes nitrogenados en países en vías de desarrollo con una alta demanda. Por lo tanto, el emplazamiento de producción de nitrógeno en países en vías de desarrollo deja entrever parcialmente la reubicación a lugares más cercanos a las fuentes de gas de bajo coste, como Oriente Próximo y el Caribe, pero también el acercamiento a las principales zonas consumidoras, como el sur de Asia y China. En el futuro, las nuevas capacidades se desarrollarán en estas regiones. En 1974, un 27 % de la capacidad de amoníaco se concentraba en los países en vías de desarrollo. En 1998, este porcentaje había aumentado hasta un 51 % (véase también el apartado 2.1). Por su parte, Europa occidental ha descendido de un 13 % en 1988 a un 9 % en el año 2000 [2, IFA, 2005].

El ácido fosfórico se obtiene mediante una reacción entre la roca fosfática y un ácido, con frecuencia, ácido sulfúrico (véase el apartado 5.2). Durante las últimas dos décadas se ha observado una clara tendencia a procesar la roca fosfática en países que disponen de unos recursos naturales sustanciales de este material, especialmente, el norte de África y EEUU, así como Oriente Próximo, África del sur y África occidental y China. Se espera que esta tendencia continúe. En Europa occidental, la capacidad y la producción de ácido fosfórico han descendido un 52 % desde 1988. Los principales fabricantes de roca fosfática y fertilizantes fosfatados son EEUU, la antigua Unión Soviética, China, los países del Magreb, Egipto, Senegal, Togo, Suráfrica y Oriente Próximo. Varios de estos países son países en vías de desarrollo para los cuales la industria de los fosfatos representa una contribución significativa para sus economías [2, IFA, 2005].

El potasio se produce en los pocos países donde que disponen de los minerales de donde se extrae este elemento. Rusia y Bielorrusia suman, aproximadamente, un 33 % de la capacidad de producción mundial, mientras que América del norte –principalmente, Canadá– representa un 40 %, Europa occidental un 17 % e Israel y Jordania un 8 %. En total, en estas zonas del planeta se concentra un 98 % de las capacidades mundiales [2, IFA, 2005].

Con la excepción del HF, los productos que se incluyen en la Tabla 1.1 se utilizan principalmente como fertilizantes o en el sector de los fertilizantes. La Tabla 1.2 proporciona algunos ejemplos de productos LVIC-AAF que se emplean para aplicaciones no relacionadas con los fertilizantes.

**Tabla 1.2: Ejemplos de aplicaciones no relacionadas con los fertilizantes de algunos productos LVIC-AAF [15, Ullmanns, 2001]**

Producto	Aplicación, no relacionada con los fertilizantes
$\text{HNO}_3$	Agente nitrante en la preparación de explosivos y productos intermedios orgánicos y productos químicos en la metalurgia.
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Medio ácido de reacción deshidratante en productos químicos orgánicos y procesos petroquímicos, producción de pigmentos de $\text{TiO}_2$ , ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, decapado y desincrustado de acero, lixiviación de minerales de cobre, uranio y vanadio en el procesamiento de minerales hidrometalúrgicos, y en la preparación de baños electrolíticos para la purificación y el recubrimiento de metales no ferreos
HF	Véase el apartado 6.1
AN	Las perlas de nitrato de amonio poroso todavía son un componente importante de los explosivos
Urea	Producción de melamina, preparación de resinas de urea-formaldehído, alimentos para ganado y otros animales rumiantes (principalmente en EEUU), para procesos de desnitrificación ( $\text{DeNO}_x$ )

## 1.1.2 Cuestiones ambientales

### 1.1.2.1 Consumo energético y emisión de gases de efecto invernadero

Para obtener más información sobre las emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$  procedentes de la producción de ácido nítrico, consulte el apartado 3.1 y la Tabla 3.7.

El consumo energético se ha convertido en una cuestión ambiental a causa del impacto ecológico que acarrea la producción y el transporte de energía y la emisión de gases de efecto invernadero procedentes de la quema de combustible. Actualmente, la energía que se destina a la producción de fertilizantes representa entre un 2 % y un 3 % del total de energía consumida en todo el mundo, mientras que, en Europa occidental, este porcentaje se sitúa alrededor de un 1 %. La energía destinada a fabricar fertilizantes nitrogenados representa el mayor porcentaje de este consumo. Además, la mayor parte de la energía que se emplea para producir fertilizante se consume durante la fijación de nitrógeno atmosférico en los procesos de **producción de amoníaco**. Asimismo, la **conversión del amoníaco en urea** también requiere una cantidad considerable de energía. En la producción de nitrato de amonio, la conversión de amoníaco en ácido nítrico proporciona un beneficio neto de energía que se puede utilizar, por ejemplo, para producir energía eléctrica a través de una turbina de vapor. Por otra parte, la neutralización del amoníaco con ácido nítrico para producir nitrato de amonio también genera energía. En el caso de los fertilizantes fosfatados, la energía se emplea para la explotación de los minerales, la producción de ácido fosfórico, el procesamiento para obtener productos acabados y el control de la contaminación [27, UNEP, 1998].

A pesar de que la producción de fertilizante requiere grandes cantidades de energía para los procesos que exigen temperaturas altas y presiones elevadas, las mejoras en el diseño han permitido que el sector sea cada vez más eficaz energéticamente. Las fábricas de amoníaco construidas en 1990 utilizan aproximadamente un 30 % menos de energía por tonelada de nitrógeno que las que se diseñaron en los años setenta. Actualmente, el consumo energético en una instalación nueva que emplee gas natural en un proceso de reformado puede incluso ser inferior a 30 GJ/t de  $\text{NH}_3$ , incluidas las materias primas, comparado con los 75 GJ/t de  $\text{NH}_3$  de los procesos que se utilizaban a principios de los años sesenta. Los procesos de oxidación parcial consumen una cantidad de energía mucho mayor que los procesos de reformado. En 1995, la media de todas las instalaciones del sector de fertilizantes de EEUU era de unos 40 GJ/t [27, UNEP, 1998].

### 1.1.2.2 Exportación de energía

En el sector de la producción de AAF, la fabricación de **ácido sulfúrico** y **ácido nítrico** permite exportar energía en forma de agua caliente o de vapor a alta, media o baja presión. Si toda la energía térmica se convierte en energía eléctrica a través de una turbina de vapor, la exportación de energía neta se puede reducir aproximadamente en un 65 %.

Véanse también los apartados 2.3.1.1, 3.2.6 y 4.4.15 y la Tabla 4.17, Tabla 4.18, Tabla 4.19 y Tabla 4.20.

**Tabla 1.3: Consideraciones sobre la exportación de energía**

Producción de	Exportación como	Observaciones
$\text{HNO}_3$	Vapor de alta presión	<p>Las instalaciones optimizadas para conseguir la máxima exportación de energía suelen registrar unas temperaturas más bajas en los gases de cola.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Esta característica puede suponer un problema de seguridad, a causa de la potencial formación de AN en la turbina del expansor y la chimenea, véase el apartado 3.4.10</li> <li>2. Esta característica puede interferir con la selección y la aplicabilidad de sistemas de depuración del gas de cola, véanse los apartados 3.4.20 y 3.4.6</li> </ol>
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Vapor de alta presión Vapor de baja presión Agua caliente	El potencial de la exportación de energía depende de la combinación de la fuente de $\text{SO}_2$ , el nivel de $\text{SO}_2$ en el gas de admisión y el proceso de conversión empleado. La exportación de energía puede aumentar significativamente si se recupera y se aprovecha el calor residual del proceso de refrigeración del ácido
$\text{NH}_3$	Vapor de alta presión	Las fábricas de amoníaco se pueden diseñar para exportar energía y, al mismo tiempo, mejorar el consumo energético neto

*Esta tabla se basa en los apartados mencionados como referencia*

### 1.1.2.3 Flujos de gases de emisión de gran volumen

Los principales contaminantes que se emiten a la atmósfera son  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , HF y polvo (véase la Tabla 1.1). Sin embargo, para evaluar las emisiones de distintas fuentes se debe tener en cuenta el volumen real del flujo que se emite, que puede variar notablemente de una fuente a otra. Para obtener una idea aproximada, en la Tabla 1.4 se pueden observar algunos ejemplos de los volúmenes de flujos de emisión.

**Tabla 1.4: Ejemplos de volúmenes de flujos de emisión. Los ejemplos se han extraído del presente documento**

Fuente	Volumen del flujo	Unidad
Perlado ( <i>prilling</i> ), varios procesos de producción	90 000 – 2 000 000 <sup>x</sup>	Nm <sup>3</sup> /h
Otras secciones de acabado, varios procesos de producción	92 000 – 340 000	
Gas de cola de las instalaciones de producción de ácido nítrico	20 000 – 300 000 <sup>x</sup>	
Gas de cola de las instalaciones de producción de ácido sulfúrico	25 000 – 125 000 <sup>x</sup>	
Digestión de roca fosfática	8000 – 25 000	
Cinta transportadora de velocidad reducida, triturador y cinta transportadora cubierta (SSP/TSP)	25 000	
Gas de ventilación de la sección de síntesis de urea	420	

<sup>x</sup> [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006]

### 1.1.2.4 Subproductos de gran volumen

Durante la producción de LVIC-AAF se generan los siguientes subproductos de gran volumen:

- **Fosfoyeso** de la producción de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- **Ácido fluosilícico** de la depuración de los gases de emisión que contienen HF o  $\text{SiF}_4$ , relevantes en todas las actividades que incluyan digestión de roca fosfática y producción de HF;
- **Anhidrita** de la producción de HF.

A modo de ejemplo, por cada tonelada de  $\text{P}_2\text{O}_5$  empleado en la producción de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se obtienen entre 4 y 5 toneladas de fosfoyeso. Por lo tanto, si se aprovechara al máximo la capacidad de producción europea (2,25 Mt por año, según la Tabla 5.1)) con procesos húmedos, cada año se producirían en el continente entre 9 y 11 Mt de fosfoyeso.

Todos estos subproductos de gran volumen se pueden valorizar, pero los costes de transporte, la presencia de impurezas y la competencia con otras fuentes, como los recursos naturales, limita sus posibilidades de comercialización. Por este motivo, los excedentes tienen que eliminarse, por ejemplo depositándolos en un vertedero.

Para obtener más información sobre la eliminación y valorización del fosfoyeso, consulte el apartado 5.4.13.

Para obtener más información sobre la recuperación y valorización del ácido fluosilícico, consulte los apartados 5.4.7, 6.4.4. y 10.4.3.

Para obtener más información sobre la valorización de la anhidrita, consulte el apartado 6.4.3.

### 1.1.2.5 Problemas que acarrean las impurezas en las materias primas

Las materias primas que pueden introducir compuestos no deseados en las instalaciones LVIC AAF son:

- Roca fosfática (véase el apartado 5.2.2.1.1);
- Fluorita (véase el apartado 6.2.2);
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por ejemplo, calidad técnica de las industrias de metales no férreos, también conocido como «ácido sintetizado» (véanse los apartados 5.2.2.1.2. y 10.2.2).

Las impurezas influyen en la calidad de los productos y los subproductos, aumentan la concentración de contaminantes en los gases crudos ( $\text{NO}_x$  y HF) o pueden causar olores desagradables.

Uno de los inconvenientes es la radioactividad presente en las distintas rocas fosfáticas (véanse también la Tabla 5.4 y la Tabla 5.8) y los problemas de salud y seguridad que pueden surgir a raíz de dicha reactividad. La roca de fosfato es la materia prima que se utiliza para producir  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , SSP, TSP y fosfato, presentes en los fertilizantes multinutrientes. Esta roca posee radioactividad natural, aunque, sin embargo, los niveles de radioactividad que emite se consideran más bajos que los niveles del entorno [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

Para obtener más información sobre la selección de rocas de fosfato, consulte los apartados 5.4.9 y 5.4.10.

### 1.1.2.6 Cuestiones de seguridad

Hay que prestar una atención especial a las cuestiones de seguridad relacionadas con la producción de fertilizantes, que, a su vez, podrían influir considerablemente en el medio ambiente.

Se pueden producir situaciones de peligro derivadas del almacenamiento, la carga y el uso incorrectos de algunas materias primas, especialmente los compuestos que contengan nitrógeno (como el amoníaco y el ácido nítrico). Para obtener más información sobre el almacenamiento y la carga de materias primas, consulte [5, Comisión Europea, 2005].

#### Urea

Las fuentes habituales de emisión de amoníaco durante la etapa de síntesis son los flujos de gases de ventilación no condensables procedentes de las secciones de recuperación de amoníaco y los separadores. Estos flujos se forman a causa de los elementos inertes presentes en el  $\text{CO}_2$  y el aire de pasivación que se añade para evitar la corrosión, y están formados por hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y, en la mayoría de los casos, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Si la cantidad de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{NH}_3$  fuera especialmente elevada, se podría formar una mezcla de gas explosivo. Para reducir este riesgo, se puede recurrir a un proceso de combustión catalítica del  $\text{H}_2$  presente en el suministro de  $\text{CO}_2$  hasta alcanzar valores inferiores a 300 ppm o bien diluir los flujos de gas de ventilación con  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$  [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

Consulte el apartado 8.4.5 para obtener más información sobre el Lavado seguro del  $\text{NH}_3$  de los elementos inertes.

#### AN o fertilizantes NPK a base de AN

La *autodescomposición (SSD, por las siglas en inglés)* es el fenómeno que se produce cuando un fertilizante que contiene nitrato se empieza a descomponer puntualmente y esta descomposición se propaga a través de toda la masa sin ningún calentamiento externo adicional (sin embargo, en la mayoría de los casos, se inicia con alguna fuente externa de calor). La autodescomposición de AN a presión atmosférica requiere la presencia de una matriz fija, sobre la cual se produce la reacción del AN fundido, y de un catalizador. El AN no se autodescompone por sí solo. Existen varios materiales que ejercen un fuerte efecto catalizador en la autodescomposición de AN o materiales que contengan AN, como ácidos, cloruros, materiales orgánicos, cromatos, dicromatos, algunos metales (como el zinc, el cobre y el plomo) y sales de manganeso, cobre y níquel. Algunos fertilizantes NPK a base de AN también cumplen con los dos requisitos (matriz fija y catalizador) y, por lo tanto, se pueden autodescomponer. Sin embargo, la autodescomposición del NPK no produce ninguna detonación. El proceso de autodescomposición puede generar grandes cantidades de gases y vapores tóxicos (como  $\text{NO}_x$ , con un volumen hasta 300 veces superior al fertilizante sólido). Teóricamente, si los gases estuvieran atrapados en un lugar cerrado, se podría producir una explosión física.

En algunos casos, después de la solidificación del fertilizante nuevo, todavía se genera una cantidad importante de calor. Después de la solidificación, algunos fertilizantes (por ejemplo, SSP y TSP) se continúan endureciendo durante algunos días. Algunos de los procesos que ocurren durante el endurecimiento son

exotérmicos (por ejemplo, la neutralización). En general, la temperatura aumenta menos de 10 °C [154, GT sobre en LVIC-AAF, 2006].

Consulte el apartado 9.2.2. para obtener más información sobre las cuestiones relacionadas con la seguridad en la producción de AN.

### Depósitos de AN en instalaciones de producción de $\text{HNO}_3$

Si desea más información sobre las cuestiones relacionadas con la seguridad en los depósitos de AN de las instalaciones de producción de  $\text{HNO}_3$ , consulte los apartados 3.4.1., 3.4.10, 3.4.11 y 3.5.

## 1.2 Instalaciones de producción integradas

### 1.2.1 Visión general

La Figura 1.4 proporciona una visión general de las limitaciones y conexiones entre las industrias de LVIC-AAF. A partir de los datos que se incluyen en la figura, no resulta sorprendente que en muchos casos algunos procesos de producción se realicen en un emplazamiento integrado (y no sólo para la producción de fertilizantes).

Además de los atractivos económicos, la integración ofrece varios beneficios ambientales:

- Más opciones para reciclar eficientemente flujos de material;
- Posibilidad de compartir la maquinaria de manera eficiente, por ejemplo, el vaporizador de  $\text{NH}_3$ ;
- Generación y uso eficientes de los suministros;
- Mayor integración del calor;
- Posibilidad de compartir las instalaciones de depuración de manera eficiente, por ejemplo, las instalaciones para la neutralización o la depuración biológica de las aguas residuales;
- Menor espacio de almacenamiento a granel y, por lo tanto, menos emisiones procedentes del almacenamiento;
- Menor carga/descarga de materias primas y, por lo tanto, menos emisiones procedentes de los procesos de carga/descarga;
- Más opciones para reciclar aguas de lavado, aguas de proceso y condensados que, a su vez, permiten utilizar los líquidos de lavado de forma más eficiente, por ejemplo, ácido en lugar de agua;
- Menos transporte y, por lo tanto, reducción de las emisiones a la atmósfera y menor riesgo de accidentes importantes.

Sin embargo, hay algunas consideraciones que contrarrestan estas ventajas:

- La integración puede reducir la flexibilidad operativa;
- Los problemas de una instalación pueden afectar a las demás;
- Las paradas de mantenimiento pueden provocar la interrupción de procesos dependientes;
- La integración aumenta las necesidades en los ámbitos de gestión, control y logística.

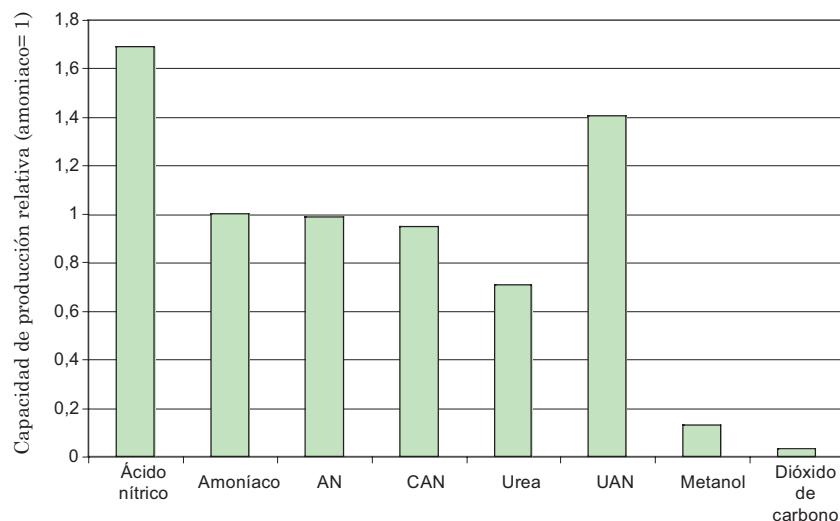
### 1.2.2 Algunos ejemplos

Sólo las instalaciones de grandes dimensiones producen toda la gama de fertilizantes existente. Normalmente, una instalación integrada se centra en la producción de fertilizantes nitrogenados (o a base de AN) o fertilizantes fosfatados. Las Figura 1.1, Figura 1.2 y Figura 1.3, proporcionan ejemplos típicos de carteras de productos y capacidades de producción relativas de instalaciones donde se fabrican fertilizantes nitrogenados y fertilizantes fosfatados.

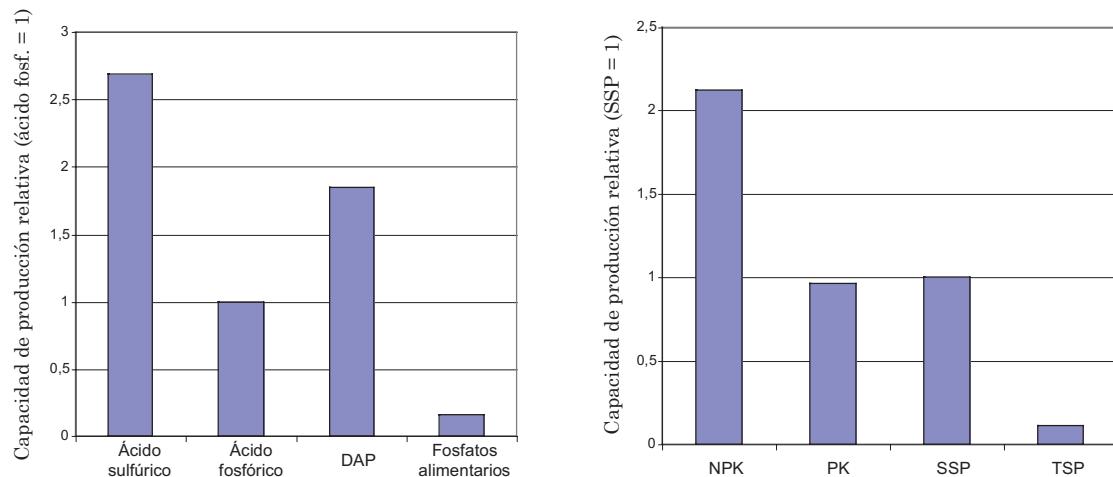
La **urea** se produce sólo cuando el proceso está integrado en una instalación de producción de **amoníaco**. Esta instalación proporciona el suministro necesario ( $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  incluso con la fracción molar necesaria) y, si está diseñada para exportar energía, también puede contribuir aportando vapor a la planta de producción de urea. En el apartado 8.2, se incluye información más detallada sobre la producción de urea. Para obtener

más información sobre un ejemplo de integración de  $\text{HNO}_3$  en un proceso de producción de AN, consulte el apartado 1.4.1. Un ejemplo reciente sobre la producción integrada es la utilización de una planta «ODDA» para fabricar NPK mediante la vía de nitrofosfato (véase el apartado 7.2.2.1). A causa de los materiales necesarios para iniciar el proceso y de la generación de coproductos, la vía de nitrofosfato se suele utilizar en procesos integrados de producción de amoníaco,  $\text{HNO}_3$  y CAN. El amoníaco líquido también se emplea para enfriar la sección de ácido nitrofosfórico de un modo económico. Para obtener más información sobre la vía de nitrofosfato, consulte el apartado 7.2.

Otra combinación habitual es la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  producido se utiliza como materia prima para fabricar  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y, al mismo tiempo, la energía disponible procedente de la instalación de producción de ácido sulfúrico se aprovecha para generar electricidad en las turbinas de vapor y concentrar el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  débil en concentraciones intermedias en una sección de evaporación al vacío. La producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  también se puede integrar en procesos de producción de **metales no férreos (cobre, plomo o zinc)**, producción de  $\text{TiO}_2$  o **industrias químicas orgánicas** mediante la recuperación de los ácidos gastados, agotados procedentes, por ejemplo, de procesos de nitración y sulfonación.



*Figura 1.1: Ejemplo A sobre la cartera y las capacidades relativas de una planta de producción de fertilizante nitrogenado. En la instalación de ejemplo también se producen otros productos químicos, como la urea formaldehído, la formalina y el sulfato de aluminio.*



*Figura 1.2: Ejemplos de las carteras y capacidades relativas de dos instalaciones de producción de fertilizantes fosfatados. En la instalación de ejemplo de la izquierda también se fabrica  $\text{AlF}_3$ .*

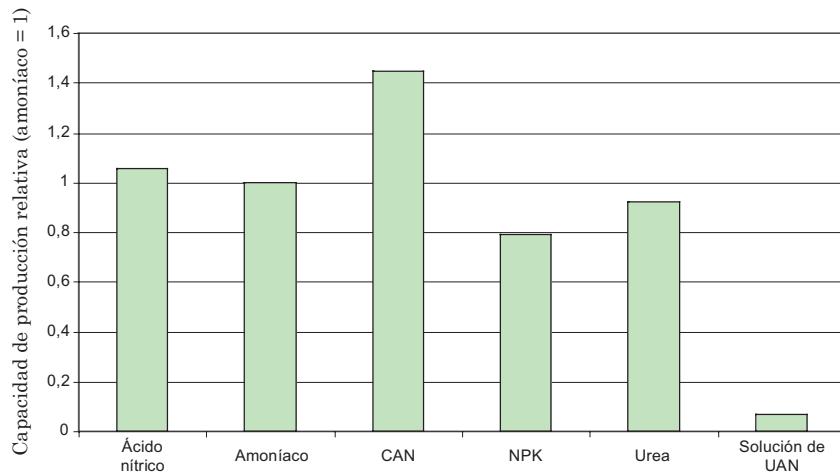


Figura 1.3: Ejemplo B de las carteras y capacidades relativas de una instalación de producción de fertilizante nitrogenado La instalación de ejemplo fabrica melamina y  $\text{CO}_2$  en el mismo emplazamiento

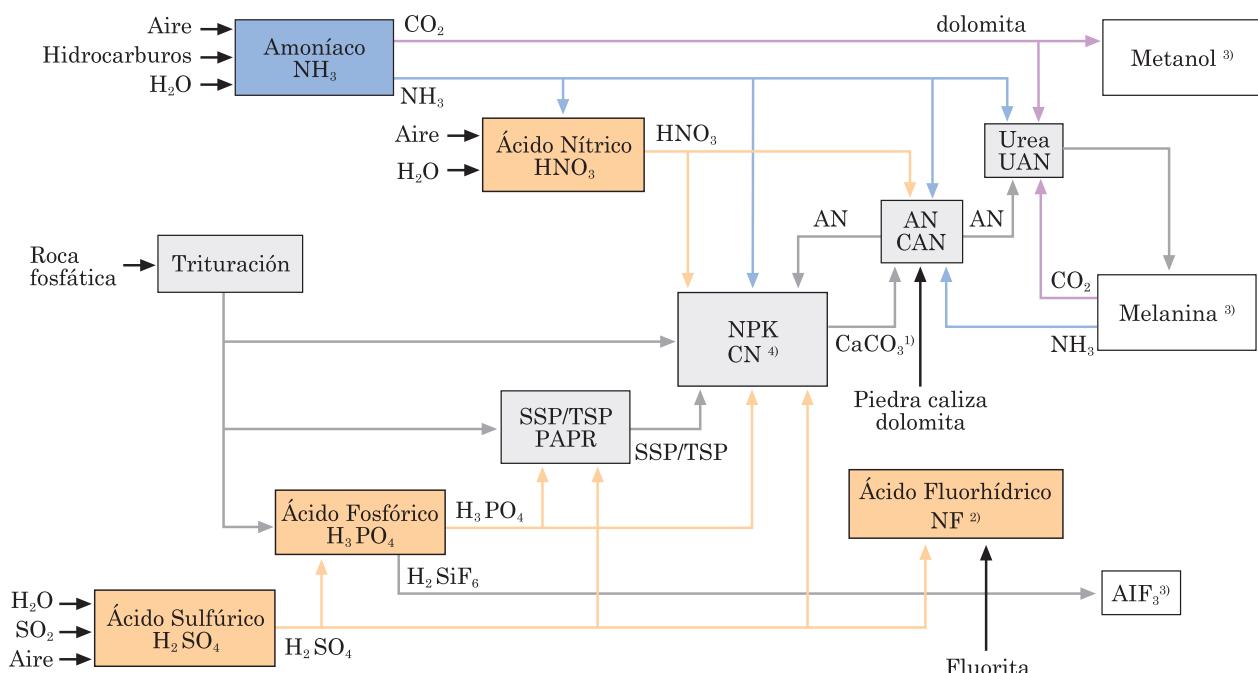


Figura 1.4: Visión general de las limitaciones y conexiones existentes entre los distintos sectores implicados en la química inorgánica de gran volumen de producción  
La figura se basa en [9, Austrian UBA, 2002, 107, Kongshaug, 1998]. Las abreviaciones se explican en la sección 13. «Glosario».

<sup>1)</sup> sólo con producción de NPK utilizando la vía de nitrofosfato

<sup>2)</sup> no se suele producir en las instalaciones de producción de fertilizante

<sup>3)</sup> no se describe en este documento

<sup>4)</sup> el CN es  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , y también se puede producir mediante la neutralización de  $\text{HNO}_3$  con cal (este proceso no se describe en este documento)

### 1.2.3 Suministro de vapor de agua y electricidad

Las plantas de producción de fertilizante nitrogenado consumen una cantidad significativa de energía para satisfacer las principales necesidades de calentamiento y energía mecánica, necesarios para operar la maquinaria, como compresores, bombas y ventiladores. Las máquinas de mayores dimensiones suelen funcionar con turbinas de vapor de agua y las más pequeñas, con motores eléctricos.

La energía eléctrica se obtiene de la red pública o se genera en las mismas instalaciones.

El vapor se suministra a través de calderas o instalaciones de cogeneración o bien se produce en calderas de calor residual que aprovechan la energía de la producción de amoníaco, ácido nítrico o ácido sulfúrico.

Para obtener información más detallada sobre la generación de vapor de agua y energía eléctrica, consulte [10, Comisión Europea, 2005].

#### 1.2.3.1 Turbinas de vapor y red de vapor de agua

La Figura 1.5 muestra un ejemplo de un sistema de vapor de agua (o red de vapor de agua) utilizado en una planta de producción de fertilizante. El vapor de agua que se extrae de las turbinas se utiliza para suministrar vapor de agua de proceso a la presión adecuada. Los principales ejemplos de maquinaria que funciona con turbinas de vapor incluyen:

- El compresor de gas de síntesis de la planta de producción de amoníaco;
- Los compresores de refrigeración;
- El compresor de CO<sub>2</sub> de la instalación de producción de urea;
- Los compresores de aire del quemador de azufre en plantas de producción de ácido sulfúrico.

Las turbinas de condensación –en la Figura 1.5, marcadas con una cruz– se utilizan para equilibrar la carga de los distintos colectores de vapor. Normalmente, la presión no se reduce si no se va a obtener energía. Sin embargo, para vigilar los desajustes de energía/vapor, las condiciones de arranque y las emergencias, se suele instalar un sistema de reducción de presión y un elemento para contrarrestar el supercalentamiento (válvula PRDS).

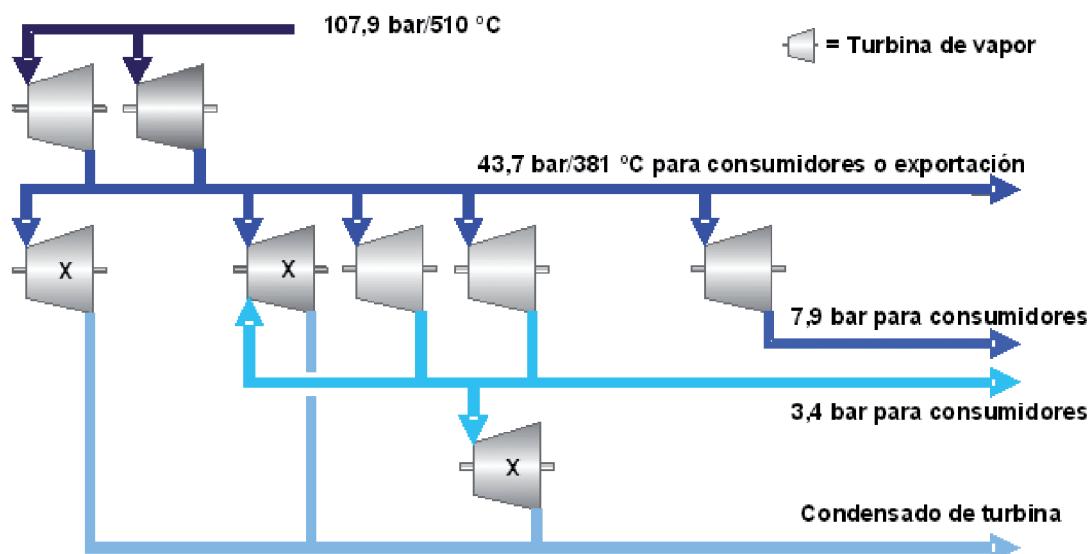


Figura 1.5: Ejemplo de un sistema de vapor de agua (o red de vapor de agua) en una planta de producción de fertilizantes.

En este ejemplo, la instalación de producción de amoníaco suministra 360 toneladas de vapor de agua por hora. La figura se basa en [163, Haldor Topsoe, 2001]

### 1.2.3.2 Exportadores y consumidores en una instalación de producción integrada

La Tabla 1.5 proporciona una visión general de los exportadores y consumidores netos de energía en una instalación de producción integrada.

**Tabla 1.5: Visión general de los exportadores y consumidores netos de energía en una instalación integrada**

Exportadores	Potencial para la exportación, dependiendo del diseño	Potencial para el funcionamiento autotérmico	Consumidores
$\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{HNO}_3$	$\text{NH}_3$ Neutralización/ evaporación de AN	Digestión de roca fosfática (para $\text{H}_3\text{PO}_4$ , SSP/TSP, NPK) Granulación de AN	$\text{NH}_3$ Urea Evaporación de $\text{H}_3\text{PO}_4$ Evaporación de AN HF Trituración de la roca Secciones de acabado (granulación, perlado, secado, refrigeración)

### 1.3 Visión general de los niveles de emisión y consumo

Para obtener más información sobre las emisiones de procesos de producción específicos, consulte los apartados sobre los distintos subsectores de este documento.

### 1.4 Técnicas comunes a tener en cuenta a la hora de determinar las MTD

En este capítulo se determinan las técnicas que generalmente poseen potencial para alcanzar un elevado nivel de protección del medio ambiente en los sectores que abarca el ámbito de este documento. En él se incluyen sistemas de gestión, técnicas integradas en el proceso y medidas de final de línea (end-of-pipe), aunque cuando se persiguen los mejores resultados estas tres categorías se pueden solapar.

Además, el capítulo también hace referencia a los procedimientos de prevención, control, minimización y reciclaje, y la reutilización de materiales y energía.

Las técnicas para conseguir los objetivos de la Directiva IPPC se presentan de forma independiente o en combinaciones. En el anexo IV de la Directiva se enumeran varias consideraciones generales que se deben tener en cuenta a la hora de determinar las MTD. Las técnicas que se incluyen en este capítulo abordan una o más de estas consideraciones. Para describir en líneas generales cada una de las técnicas se ha utilizado, en la medida de lo posible, una estructura estándar que permite compararlas entre ellas y realizar una evaluación objetiva en función de la definición de MTD que se especifica en la Directiva.

El contenido de este apartado no es una lista exhaustiva de técnicas, y que pueden existir o se pueden desarrollar nuevos métodos que resulten igualmente válidos en el marco de las MTD.

En general, para describir cada una de las técnicas se ha utilizado una estructura estándar, que se puede consultar en la Tabla 1.6 que se incluye a continuación.

Tabla 1.6: Desglose de la información sobre las técnicas que se incluyen en este apartado

Tipo de información considerada	Tipo de información incluida
Descripción	Descripción técnica de la técnica
Beneficios ambientales obtenidos	Impactos principales en el medio ambiente que debe cubrir la técnica (proceso o reducción), incluidos los niveles de emisión alcanzados y el rendimiento en eficiencia. Beneficios ambientales de la técnica en comparación con otros métodos
Efectos cruzados	Efectos cruzados e inconvenientes que pueda causar la aplicación de la técnica. Información detallada sobre los problemas ambientales que pueda acarrear la técnica en comparación con otros métodos
Información operativa	Datos sobre el rendimiento en cuanto a emisiones/residuos y consumo (materias primas, agua y energía). Cualquier otra información útil sobre cómo funciona, se mantiene y se controla la técnica, incluidos aspectos sobre seguridad, límites de operatividad de la técnica, calidad del producto, etc.
Aplicabilidad	Consideración de los factores relacionados con la aplicación y la remodelación de la técnica (por ejemplo, disponibilidad de espacio, especificidad de proceso)
Aspectos económicos	Información sobre los costes (inversión y funcionamiento) y posibles ahorros (por ejemplo, menos consumo de materias primas, gastos ocasionados por los residuos), y también sobre la capacidad de la técnica
Motivos principales para la aplicación	Motivos para aplicar la técnica (por ejemplo, otra legislación, mejora de la calidad de producción)
Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo	Bibliografía para consultar información más detallada sobre la técnica. Referencia a la planta donde se utiliza la técnica

#### 1.4.1 Aumento de la integración del proceso (1)

##### Descripción

En la instalación de ejemplo, se ha aplicado una mayor integración del proceso de producción de ácido nítrico en la planta de producción de AN (para obtener una visión general de la producción de ácido nítrico, consulte el apartado 3.2 ; para obtener una visión general de la producción de AN, consulte el apartado 9.2). Para ello, se han aplicado las siguientes medidas:

- El  $\text{NH}_3$  gaseoso (sobrecalentado) es una materia prima habitual; las dos plantas pueden compartir un vaporizador de  $\text{NH}_3$  que funcione con vapor de proceso de la planta de AN;
- El vapor de baja presión disponible en la planta de AN se puede utilizar para calentar el agua de alimentación de la caldera de 43 °C a unos 100 °C utilizando dos intercambiadores de calor (véase la Figura 1.6);
- El agua caliente de alimentación de la caldera también se puede emplear para precalentar el gas de cola de la planta de producción de ácido nítrico;
- El condensado de proceso de la planta de AN se recicla en la columna de absorción de la planta de producción de ácido nítrico.

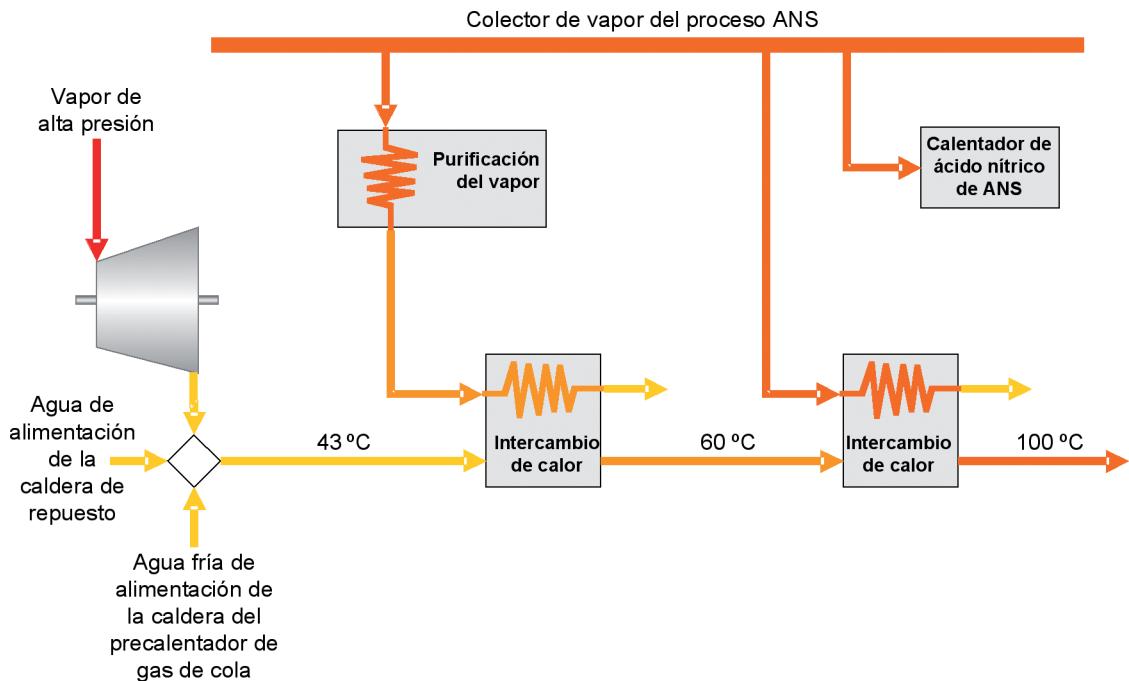


Figura 1.6: Calentamiento del agua de alimentación de la caldera con vapor de la planta de producción de AN [140, Peudpièce, 2006]

### Beneficios ambientales obtenidos

- Mejora de la eficiencia energética;
- Reducción de las emisiones al agua;
- Ahorros en agua desmineralizada

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. Resulta especialmente adecuado para procesos que ya sean interdependientes. Sin embargo, las opciones para mejorar el proceso dependerán de cada caso concreto.

Es importante tener en cuenta que, en una instalación integrada, las modificaciones que se realicen en una planta pueden influir en los parámetros de las otras plantas. Asimismo, los cambios que se efectúen por motivos ambientales, también pueden ejercer influencia en las demás instalaciones [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

### Aspectos económicos

Beneficios económicos:

- Mejora de la eficiencia energética;
- Menor consumo de agua desmineralizada;
- Reducción de la inversión gracias al uso de un vaporizador de amoníaco común.

En el ejemplo, los ahorros en los costes de funcionamiento representan más de 1 000 000 EUR al año.

### **Motivo principal para la aplicación**

Reducción de los costes y de las emisiones al agua.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[140, Peudpièce, 2006], Grande Paroisse, Rouen (Francia).

## **1.4.2 Aumento de la integración del proceso (2)**

### **Descripción**

En la instalación de producción de fertilizante que se utiliza como ejemplo, los efluentes gaseosos procedentes de los descomponedores primarios y secundarios de la planta de producción de urea contienen  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ . En la configuración de partida:

- Despues de eliminar el  $\text{CO}_2$  en una solución de monoetanolamina (MEA), el  $\text{NH}_3$  se recicla en el proceso. Para el reciclaje, los vapores de  $\text{NH}_3$  se enfrián y se comprimen a 18,6 bar utilizando condensadores refrigerados con agua y dos compresores alternativos;
- Al mismo tiempo, en la planta de producción de NPK, el  $\text{NH}_3$  a 0 °C se extrae del lugar de almacenamiento y se vaporiza a 5,9 bar utilizando vapor de baja presión y se emplea para neutralizar el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

*En la nueva configuración* el  $\text{NH}_3$  se comprime a 5,9 bar en la sección de urea y, a continuación, se exporta a la sección de NPK.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Reducción del consumo de energía eléctrica para la compresión;
- Ahorros en vapor de baja presión.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. Sin embargo, las opciones para mejorar los resultados dependerán de cada caso concreto.

Es importante tener en cuenta que, en una instalación integrada, las modificaciones que se realicen en una planta pueden influir en los parámetros de las otras plantas. Asimismo, los cambios que se efectúen por motivos ambientales, también pueden ejercer influencia en las demás instalaciones [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

### **Aspectos económicos**

Reducción de los costes. Tiempo de recuperación de la inversión: dos meses.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[173, GreenBusinessCentre, 2002].

### 1.4.3 Gestión del exceso de vapor

#### Descripción

En las plantas de producción integradas se genera y se utiliza vapor de agua a distintas presiones para calentar varios procesos y hacer funcionar la maquinaria eléctrica. Algunas plantas generan vapor en exceso, que se gestiona teniendo en cuenta las siguientes prioridades:

1. En general, hay que evitar reducir la presión si no se va a aprovechar la energía generada.
2. Comprobar y configurar todo el sistema de vapor para minimizar la generación de vapor en exceso y así minimizar el consumo global.
3. Utilizar el vapor en exceso en la misma instalación o fuera de la planta.
4. Como última opción, utilizar el vapor de agua para generar sólo energía eléctrica, si los factores locales no permiten aprovechar el exceso de energía térmica ni en la instalación ni fuera de la planta.

Para ver un ejemplo de una instalación que utiliza vapor de agua de baja presión para un proceso de refrigeración, consulte el apartado 9.4.2., «Recuperación del Calor residual para el agua de proceso helada».

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Menor consumo energético.

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.

#### Información operativa

No se ha obtenido información.

#### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

#### Aspectos económicos

No se ha obtenido información, pero se puede asumir que comporta una reducción de los costes.

#### Motivo principal para su aplicación

Reducción del consumo energético y reducción de los costes.

#### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

### 1.4.4 Sustitución de las válvulas PRDS antiguas

#### Descripción

Normalmente, la presión del vapor no se reduce si no se va a obtener energía. Sin embargo, para controlar los desajustes de energía/vapor de agua, las condiciones de arranque y las emergencias, se suele instalar un sistema de reducción de presión y un elemento para contrarrestar el sobrecalentamiento (válvula PRDS).

La antigua válvula PRDS requería un flujo mínimo de mantenimiento de 150 kg/h, para abrirse inmediatamente cuando fuese necesario. Este flujo erosionaba el interior de la válvula y el flujo de vapor aumentaba todavía más, lo cual producía una salida continua de vapor.

El nuevo sistema PRDS, con válvulas de arrastre, sólo requiere un flujo de 20 kg/h para garantizar una apertura rápida cuando sea necesario y, de este modo, la erosión se reduce notablemente.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Reducción del consumo energético.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

Reducción de los costes. Tiempo de recuperación de la inversión: ocho meses.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[173, GreenBusinessCentre, 2002].

**1.4.5 Optimización/mantenimiento de las bombas de vacío**

**Descripción**

En las instalaciones de producción de fertilizantes se utilizan varias bombas de vacío. La selección del tamaño adecuado y el correcto mantenimiento resultan esenciales para que funcionen de manera eficiente.

En la instalación de ejemplo se utilizaban dos bombas de vacío con una capacidad de 500 m<sup>3</sup>/h y 0,3 bar de vacío, una de ellas con una válvula de estrangulación. La capacidad había disminuido a causa del desgaste desigual y se observó que las juntas de las líneas de vacío fugaban. Tras del mantenimiento, el vacío se produce con una sola bomba.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Reducción del consumo energético;
- En la instalación de ejemplo se obtuvo un ahorro de 15 kW.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

Seguramente comporta una reducción de los costes.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[173, GreenBusinessCentre, 2002].

**1.4.6 Balances de masa****Descripción**

Los balances de masa son herramientas importantes para obtener un buen conocimiento de una instalación de producción compleja y de las prioridades para elaborar estrategias de mejora. En este apartado se incluyen balances de masa para los siguientes elementos:

- Nutrientes: nitrógeno (por ejemplo, materias primas, productos, emisiones de NH<sub>3</sub>, licores de lavado);
- Nutrientes: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (por ejemplo, materias primas, productos, emisiones de polvo, fosfocalcareo);
- Vapor (incluidas presiones y temperaturas);
- Agua (por ejemplo, agua de alimentación de la caldera, agua de refrigeración, agua de proceso, condensados, licores de lavado);
- CO<sub>2</sub> (para consultar un ejemplo, véase la Tabla 1.7);
- Entrada de materias primas (por ejemplo, el uso de cal para la conversión de CNTH en la producción de CAN).

**Tabla 1.7: Ejemplo de un balance de CO<sub>2</sub>. Esta tabla se basa en la Figura 4 de [9, Austrian UBA, 2002]**

	Aporte *	Producción *	
		Para reutilización	Liberado
Planta de producción de amoníaco 1		348,8	203,9 Del calentamiento
Planta de producción de amoníaco 2		97,2	72,9 75,8 Del calentamiento De la desorción de CO <sub>2</sub>
Planta de producción de CO <sub>2</sub>	57,1		
Planta de ODDA	63,1		5,7
Planta de producción de urea	279,1		
Planta de producción de melamina		66,9	25,1
		<b>Total liberado</b>	<b>383,4</b>
* Niveles en 1000 toneladas de CO <sub>2</sub> por año			

En [9, Austrian UBA, 2002] se puede consultar un ejemplo de balance de agua para la producción de fertilizantes NPK.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Permite desarrollar estrategias de mejora.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

Costes adicionales destinados a controlar y crear/mantener los ficheros. Reducción de los costes gracias a la mejora aplicada.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

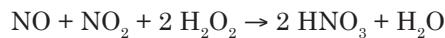
**Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[9, Austrian UBA, 2002].

**1.4.7 Recuperación de los NOx de los gases de escape**

**Descripción**

En la instalación de ejemplo (producción de explosivos), los NO<sub>x</sub> se recuperan de los gases de escape procedentes de la reacción, los depósitos de alimentación, las centrifugaciones y las regulaciones por un proceso de depuración (véase la Figura 1.7). Las primeras tres torres de absorción funcionan con agua y la última con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se utiliza para oxidar el NO:



Este proceso permite mejorar notablemente la eficiencia de absorción y los NOx que se emiten están formados por > 98 % de NO<sub>2</sub>.

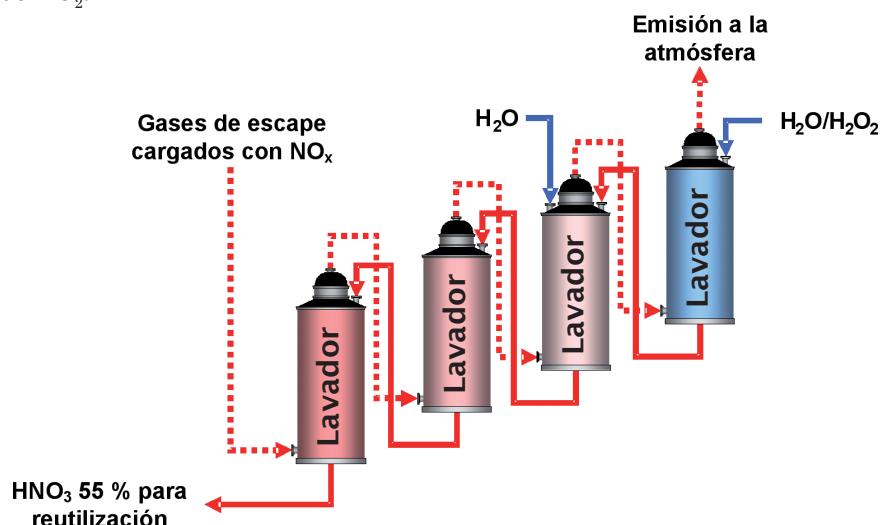


Figura 1.7: Recuperación de los NOx de los gases de escape con un lavador en cascada

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Recuperación eficaz de los NOx de los gases de escape;
- Se han obtenido niveles de emisión de entre 113 y 220 mg/Nm<sup>3</sup>.

### **Efectos cruzados**

Consumo de energía y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### **Información operativa**

Información operativa del ejemplo:

- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| • Caudal volumétrico del lavador en cascada: | 7700 m <sup>3</sup> /h             |
| • Medio de lavado en el último lavador:      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 15 % |

### **Aplicabilidad**

Esta técnica resulta especialmente adecuada para casos en los que incluso los sistemas de depuración más sofisticados no permiten obtener unos niveles de emisión comparables. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la información disponible sobre la aplicación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la recuperación de NOx en los sectores LVIC-AAF procede únicamente de la fabricación de ácido nítrico (véase el apartado 3.4.10).

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica. Esta técnica implica unos costes adicionales en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y permite obtener beneficios gracias a la recuperación de compuestos de nitrógeno.

### **Motivo principal para su aplicación**

Consulte el apartado «Beneficios ambientales obtenidos».

### **Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[15, Ullmanns, 2001, 153, Comisión Europea, 2006]. Existen dos instalaciones de ejemplo (producción de explosivos) que emplean esta técnica para recuperar los NOx de varios gases de escape.

## **1.4.8 Técnicas descritas en otros puntos de este documento**

### **Descripción**

Algunas de las técnicas que se han tenido en cuenta para determinar las MTD específicas para el producto se podrían aplicar potencialmente en las industrias de LVIC-AAF:

- Apartado 2.4.6. «Auditorias Energéticas»;
- Apartado 2.4.7 «Sistema de control avanzado del proceso»;
- Apartado 2.4.10 «Reducción no catalítica selectiva (SNCR en el reformador primario)»;
- Apartado 2.4.12 «Precalentamiento del aire de combustión»;
- Apartado 2.4.23 «Quemadores con baja emisión de NO<sub>x</sub>»;
- Apartado 3.4.9 «Reducción catalítica selectiva (SCR) de NO<sub>x</sub>»;
- Apartado 4.4.13 «Mantener la eficacia del intercambiador de calor»;
- Apartado 8.4.13 «Control de los parámetros de funcionamiento».

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Véanse los apartados mencionados.

### **Efectos cruzados**

Véanse los apartados mencionados.

### **Información operativa**

Véanse los apartados mencionados.

### **Aplicabilidad**

Véanse los apartados mencionados.

### **Aspectos económicos**

Véanse los apartados mencionados.

### **Motivo principal para su aplicación**

Véanse los apartados mencionados.

### **Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

Véanse los apartados mencionados.

## **1.4.9 Herramientas de gestión ambiental**

### **Descripción**

El mejor rendimiento ambiental se suele conseguir instalando la mejor tecnología disponible y utilizándola de la manera más efectiva y eficiente. Esta afirmación se confirma con la definición de «técnicas» la Directiva IPPC: «tanto la tecnología utilizada como el modo como se diseña, construye, mantiene, opera y paraliza la instalación».

En las instalaciones IPPC, existe una herramienta llamada Sistema de Gestión Medioambiental (EMS) que los titulares pueden utilizar para afrontar estas cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y paralización de una forma sistemática y demostrable. En un EMS se incluye la estructura organizativa, responsabilidades, prácticas, procedimientos, procesos y recursos para desarrollar, aplicar, mantener, revisar y controlar la política ambiental. Para obtener la máxima efectividad y eficiencia, estos sistemas deben ser una parte inherente de la gestión y el funcionamiento globales de una instalación.

En la Unión Europea, muchas organizaciones han decidido de manera voluntaria aplicar sistemas de gestión medioambiental de acuerdo con la norma EN ISO 14001:1996 o el Esquema Comunitario de Gestión y Auditoría Medioambientales (EMAS, por sus siglas en inglés). Este esquema incluye los requisitos de gestión del sistema de la norma EN ISO 14001, pero pone un énfasis particular en el cumplimiento jurídico, el rendimiento ambiental y la participación de los empleados. Además, también requiere una verificación externa del sistema de gestión y la validación de una declaración ambiental pública (en la norma EN ISO 14001 se puede realizar una declaración propia como alternativa a la verificación externa). Por otro lado, muchas organizaciones han decidido aplicar EMS no estandarizados.

A pesar de que, en principio, tanto los sistemas estandarizados (EN ISO 14001:1996 y EMAS) como los sistemas no estandarizados («personalizados») contemplan la organización como una entidad, este documento emplea una perspectiva más reducida y no incluye todas las actividades de la organización, como, por ejemplo, en cuanto a sus productos y servicios, debido a que la entidad que regula la Directiva IPPC es la instalación (tal y como se define en el artículo 2).

Un sistema de gestión medioambiental (EMS) para una instalación IPPC puede incluir los siguientes componentes:

- (a) Definición de una política ambiental;
- (b) Planificación y determinación de objetivos y metas;
- (c) Aplicación y funcionamiento de los procedimientos;
- (d) Comprobación y acciones correctivas;
- (e) Revisión de la gestión;
- (f) Preparación de una declaración ambiental regular;
- (g) Validación del EMS a través de un organismo de certificación o verificador externo;
- (h) Consideraciones del diseño para la paralización de la planta al final de su vida útil;
- (i) Desarrollo de tecnologías más limpias;
- (j) Evaluación comparativa.

Estas características se explican más detalladamente en los siguientes apartados. Para obtener información más específica sobre los componentes de la (a) a la (g) que se incluyen en el EMAS, puede consultar la bibliografía de referencia que se incluye al final del documento.

#### **(a) Definición de una política ambiental**

La alta dirección es responsable de determinar una política ambiental para la instalación y asegurarse de que:

- Se adecua a la naturaleza, la escala y los impactos ambientales de las actividades;
- Incluye un compromiso de prevención y control de la contaminación;
- Incluye un compromiso de cumplir con toda la legislación y normativa ambiental Pertinentes, así como otros requisitos a los cuales se adhiera la organización;
- Proporciona el marco para determinar y revisar objetivos y metas ambientales;
- Está documentada y se comunica a todos los empleados;
- Se publica y está disponible para todas las partes interesadas.

#### **(b) Planificación:**

- Procedimientos para detectar los aspectos ambientales de la instalación y, de este modo, determinar qué actividades ejercen o pueden ejercer una influencia significativa en el medio ambiente, y mantener esta información actualizada;
- Procedimientos para identificar y tener acceso a requisitos legales y de otro tipo a los cuales se adhiera la organización y que sean pertinentes para los aspectos ambientales de estas actividades;
- Establecer y revisar los objetivos y metas ambientales documentados teniendo en consideración los requisitos legales y de otro tipo y las opiniones de las partes interesadas;
- Establecer y actualizar regularmente un programa de gestión ambiental, incluido el reparto de responsabilidades para conseguir los objetivos y metas en cada función y nivel pertinentes, así como los medios y plazos para dichos objetivos y metas.

#### **(c) Aplicación y uso de los procedimientos**

Es importante disponer de sistemas que permitan garantizar que los procedimientos se conocen, se entienden y se respetan y, por lo tanto, una gestión ambiental efectiva incluye:

##### **(i) Estructura y responsabilidad**

- Definir, documentar y comunicar los papeles, responsabilidades y autoridades, incluido el nombramiento de un representante de gestión específico;
- Proporcionar los recursos básicos para la aplicación y control del sistema de gestión medioambiental, incluidos recursos humanos y habilidades especializadas, tecnología y recursos económicos.

##### **(ii) Formación, concienciación y competencia**

- Determinar las necesidades de formación para garantizar que todo el personal cuyas tareas puedan afectar significativamente en los impactos ambientales de la actividad reciban la formación adecuada.

##### **(iii) Comunicación**

- Establecer y mantener procedimientos para la comunicación interna entre los distintos niveles y funciones de la instalación, así como los procedimientos que fomenten el diálogo con partes

interesadas externas y los procedimientos para recibir, documentar y, cuando sea razonable, responder a la comunicación pertinente de las partes interesadas externas.

**(iv) Participación de los empleados**

- Implicar a los empleados en el proceso destinado a conseguir un elevado nivel de rendimiento ambiental aplicando las formas adecuadas de participación, como un libro de sugerencias, trabajos en grupo basados en proyectos o comités ambientales.

**(v) Documentación**

- Establecer y mantener información actualizada, en formato impreso o electrónico, para describir los elementos principales del sistema de gestión y su interacción y para proporcionar una dirección a la documentación relacionada.

**(vi) Control eficiente del proceso**

- Control adecuado de los procesos en cualquier modo de funcionamiento, es decir, preparación, inicio, funcionamiento rutinario, apagado y condiciones anormales;
- Detectar los identificadores y métodos de rendimiento claves para medir y controlar estos parámetros (por ejemplo, flujo, presión, temperatura, composición y cantidad);
- Documentar y analizar las condiciones anormales de funcionamiento para determinar las causas originarias y, posteriormente, corregirlas para garantizar que las incidencias no se repiten (este aspecto se puede fomentar empleando una perspectiva que «sin culpas», según la cual determinar las causas es más importante que encontrar el culpable).

**(vii) Programa de mantenimiento**

- Establecer un programa estructurado de mantenimiento basado en descripciones técnicas del equipo, normas, etc., así como cualquier fallo del equipo y sus consecuencias;
- Respaldar el programa de mantenimiento con sistemas de registro y pruebas de diagnóstico adecuados;
- Asignar claramente la responsabilidad de la planificación y la ejecución del mantenimiento.

**(viii) Preparación y respuesta ante emergencias**

- Establecer y mantener procedimientos para detectar el potencial y la respuesta ante incidentes y situaciones de emergencia, y para prevenir y reducir los impactos ambientales que se puedan asociar con ellos.

**(d) Comprobación y acciones correctivas:**

**(i) Control y medición**

- Establecer y mantener procedimientos documentados para controlar y medir con regularidad las características clave de las operaciones y actividades que pueden ejercer una influencia significativa en el medio ambiente, incluido registrar la información para controlar el rendimiento, controles operativos relevantes y cumplimiento de los objetivos y metas ambientales de la instalación (véase también el Documento de referencia sobre control de las emisiones);
- Establecer y mantener un procedimiento documentado para realizar una evaluación continua del cumplimiento de la legislación y las normativas ambientales pertinentes.

**(ii) Acciones correctivas y preventivas**

- Establecer y mantener procedimientos para definir la responsabilidad y autoridad para gestionar e investigar la no conformidad con condiciones de permiso y otros requisitos legales, así como objetivos y metas, actuando para reducir cualquier impacto causado y para iniciar y completar acciones correctivas y preventivas que sean adecuadas a la magnitud del problema y conmensuradas con el impacto ambiental detectado.

**(iii) Registros**

- Establecer y mantener procedimientos para detectar, mantener y disponer de registros ambientales legibles, identificables y fáciles de localizar, incluidos registros de formación y los resultados de las auditorias y revisiones.

**(iv) Auditoria**

- Establecer y mantener (a) programas y procedimientos para realizar auditorias periódicas sobre la gestión ambiental que incluyan conversaciones con el personal, la inspección de las condiciones de funcionamiento y el equipo y la revisión de los registros y la documentación, y que se concluya con un informe escrito que deberá ser redactado de manera imparcial y objetiva por empleados (auditorias internas) o partes externas (auditorias externas), y deberá incluir el alcance, la frecuencia y los métodos de la auditoria, así como las responsabilidades y requisitos para realizar auditorias y presentar los resultados, para determinar si el sistema de gestión medioambiental se adecua a las disposiciones planificadas y se ha aplicado y mantenido correctamente;
- Completar la auditoria o ciclo de auditoria, según corresponda, en intervalos de menos de tres años, dependiendo de la naturaleza, escala y complejidad de las actividades, la importancia de los impactos ambientales asociados, la importancia y urgencia de los problemas detectados en auditorias previas y el historial de los problemas ambientales, es decir, cuanto más complejas sean las actividades y más importante sea el impacto ambiental que acarrean, más frecuentemente deberán auditarse;
- Disponer de los mecanismos adecuados para garantizar que se realiza un seguimiento de los resultados de las auditorias.

**(v) Evaluación periódica del cumplimiento de la normativa**

- Revisar el cumplimiento de la legislación ambiental pertinente y las condiciones de los permisos ambientales de los que dispone la instalación;
- Documentación sobre la evaluación.

**(e) Revisión de la gestión:**

- La alta dirección deberá revisar, con la frecuencia que considere oportuna, el sistema de gestión medioambiental para garantizar que continúe siendo adecuado, apropiado y efectivo;
- Garantizar que se recaba la información necesaria para permitir a la dirección llevar a cabo esta evaluación;
- Documentación sobre la revisión.

**(f) Preparación de una declaración ambiental regular:**

- Preparar una declaración ambiental que preste una atención específica a los resultados conseguidos por la instalación en comparación con los objetivos y metas fijados. Esta declaración se elabora regularmente: una vez al año o con menor frecuencia, dependiendo de la relevancia de las emisiones, la generación de residuos, etc. Además, tiene en consideración la información que puedan necesitar las partes interesadas pertinentes y está disponible públicamente (por ejemplo, en publicaciones electrónicas, bibliotecas, etc.).

Cuando se elabora una declaración, el titular puede utilizar indicadores de rendimiento ambiental existentes, siempre y cuando se asegure de que dichos indicadores:

- i. Proporcionan una valoración precisa del rendimiento de la instalación;
- ii. Son comprensibles y no resultan ambiguos;
- iii. Permiten realizar comparaciones de un año a otro para evaluar la evolución del rendimiento ambiental de la instalación;
- iv. Permiten realizar comparaciones con los puntos de referencia regionales, nacionales o del sector cuando corresponda;
- v. Permiten realizar comparaciones con los requisitos de la normativa cuando corresponda.

**(g) Validación del EMS a través de un organismo de certificación o verificador externo:**

- Si se realiza correctamente, el examen y la validación del sistema de gestión, el procedimiento de auditoría y la declaración ambiental por parte de un organismo de certificación acreditado o un verificador de EMS externo aumentan la credibilidad del sistema.

**(h) Consideraciones del diseño para la paralización de la planta al final de su vida útil**

- Tener en cuenta el impacto ambiental de la posible paralización de la unidad en el momento de diseñar una nueva planta, ya que la previsión hace que el proceso de paralización resulte más fácil, limpio y económico;
- La paralización presenta riesgos ambientales para la contaminación del suelo (y el agua subterránea) y genera grandes cantidades de residuos sólidos. Las técnicas preventivas dependen del proceso, pero las consideraciones generales pueden incluir:
  - i. Evitar las estructuras subterráneas;
  - ii. Incorporar funciones que faciliten la paralización;
  - iii. Elegir acabados de superficie fáciles de descontaminar;
  - iv. Utilizar una configuración de equipo que permita reducir al mínimo los productos químicos atrapados y facilite el drenaje o lavado;
  - v. Diseñar unidades flexibles y autónomas que permitan el cierre por etapas;
  - vi. Utilizar materiales biodegradables y reciclables siempre que sea posible.

**(i) Desarrollo de tecnologías más limpias:**

- La protección ambiental debería ser una característica inherente de cualquier actividad de diseño de procesos que realice el titular, ya que las técnicas incorporadas en las etapas más tempranas del diseño resultan más efectivas y más económicas. Por ejemplo, se puede tener en cuenta el desarrollo de tecnologías más limpias a través de actividades y estudios de I&D. Como alternativa a las actividades internas, también se puede optar por mantenerse al corriente y, cuando sea pertinente, encargar estudios a otros operadores o institutos de investigación activos en el campo pertinente.

**(j) Evaluación comparativa:**

- Realizar comparaciones sistemáticas y regulares con los puntos de referencia regionales, nacionales y del sector, incluidos la eficiencia energética y las actividades de conservación de la energía, la selección de materiales de origen, las emisiones a la atmósfera y los vertidos al agua –utilizando, por ejemplo, el Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (PRTR)–, el consumo de agua y la generación de residuos.

***EMS estandarizados y no estandarizados***

Un EMS puede ser un sistema estandarizado o no estandarizado («personalizado»). La aplicación y adherencia a un sistema estandarizado aceptado internacionalmente, como la norma EN ISO 14001:1996, puede proporcionar una mayor credibilidad al EMS, especialmente cuando se somete a una verificación externa adecuada. EMAS proporciona una credibilidad adicional por la interacción con el público mediante la declaración ambiental y el mecanismo para garantizar el cumplimiento de la legislación ambiental pertinente. Sin embargo, en principio, los sistemas no estandarizados pueden resultar igual de efectivos que los estandarizados, siempre y cuando se diseñen y se apliquen correctamente.

**Beneficios ambientales obtenidos**

La aplicación y adherencia al EMS concentra la atención del titular en el rendimiento ambiental de la instalación. En particular, el mantenimiento y el cumplimiento de procedimientos claros de funcionamiento para situaciones normales y anormales, así como las líneas de responsabilidad relacionadas deberían garantizar que las condiciones del permiso de la instalación y otros objetivos y metas ambientales se cumplen en todo momento.

Los sistemas de gestión medioambiental suelen garantizar la mejora continua del rendimiento ambiental de la instalación. Cuanto más bajo sea el punto de partida, más mejoras significativas se pueden obtener a corto plazo. Si la instalación ya posee un buen rendimiento ambiental global, el sistema ayuda al titular a mantener el elevado nivel de rendimiento.

**Efectos cruzados**

Las técnicas de gestión ambiental están diseñadas para afrontar el impacto ambiental general, que es coherente con la perspectiva integrada de la Directiva IPPC.

**Información operativa**

No hay ninguna información específica disponible.

**Aplicabilidad**

En general, los componentes que se han descrito en los apartados anteriores se pueden aplicar a todas las instalaciones IPPC. El alcance (por ejemplo, el nivel de detalle) y la naturaleza del EMS (por ejemplo, estandarizado o no estandarizado) suelen estar relacionados con la naturaleza, escala y complejidad de la instalación, así como el alcance de la influencia que puede ejercer en el medio ambiente.

**Aspectos económicos**

Resulta difícil determinar con precisión los costes y beneficios económicos de la aplicación y mantenimiento de un buen EMS. A continuación, se presentan varios estudios sobre esta cuestión. Sin embargo, los datos que proporcionan estos estudios sólo son ejemplos y los resultados obtenidos no son totalmente coherentes entre sí. Además, quizás no sean representativos de todos los sectores en la UE y, por lo tanto, deben tratarse con precaución.

Según un estudio sueco realizado en 1999, en el cual se incluyeron todas las empresas con certificado ISO y registradas en el EMAS de Suecia (360 en total) y que obtuvo un índice de respuestas del 50 %, se pueden extraer, entre otras, las siguientes conclusiones:

- Los gastos que comporta la aplicación y el mantenimiento de un EMS son elevados pero no excesivos, a excepción de las empresas muy pequeñas. Se espera que estos gastos disminuyan en el futuro;
- Un grado mayor de coordinación e integración de los EMS con otros sistemas de gestión se considera una manera positiva de reducir costes;
- La mitad de los objetivos y metas ambientales permiten recuperar la inversión en un año gracias a los ahorros en los costes y/o el aumento de los ingresos;
- Los ahorros de costes más importantes se registraron en la reducción de los gastos en energía, tratamiento de los residuos y materias primas;
- La mayoría de empresas piensan que su posición en el mercado ha quedado reforzada con la aplicación del EMS. Un tercio de las empresas afirma que sus ingresos han aumentado gracias al EMS.

En algunos Estados miembros, si una instalación posee un certificado, se reducen los gastos de supervisión.

Varios estudios demuestran que existe una relación inversa entre el tamaño de la empresa y el coste de aplicar un EMS. Asimismo, también existe una relación inversa similar para el período de recuperación de la inversión realizada. Ambos elementos implican una relación coste beneficio menos favorable para la aplicación de EMS en PYME en comparación con empresas de mayores dimensiones. Según un estudio suizo, el coste medio de la construcción y el funcionamiento de un sistema ISO 14001 puede variar:

- Entre una empresa de 1 a 49 empleados: de 64.000 francos suizos (44.000 EUR) para la construcción de un EMS y 16.000 francos suizos (11.000 EUR) anuales para su funcionamiento;
- Para un emplazamiento industrial con más de 250 empleados: de 367 000 francos suizos (252.000 EUR) para la construcción de un EMS a 155.000 francos suizos (106.000 EUR) anuales para su funcionamiento.

Estas cifras medias no representan necesariamente el coste real de un emplazamiento industrial determinado, ya que este coste también depende en gran medida del número de elementos significativos (contaminantes, consumo energético, etc.) y la complejidad de los problemas a estudiar.

Un estudio reciente, realizado en Alemania (Schaltegger, Stefan y Wagner, Marcus, Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis, febrero de 2002, pág. 106), presenta los siguientes

costes de EMAS para distintas sucursales. Cabe destacar que estas cifras son mucho más bajas que las del estudio suizo mencionado más arriba, con lo cual queda confirmada la dificultad de determinar los costes reales de un EMS.

Costes de la construcción (EUR):

Mínimo:	18.750
Máximo:	75.000
Medio:	50.000

Costes de la validación (EUR):

Mínimo:	5.000
Máximo:	12.500
Medio:	6.000

Un estudio realizado por el Instituto Alemán de Emprendedores (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis* - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis, Bonn.) proporciona información sobre los ahorros medios anuales que proporciona el EMAS y el tiempo de recuperación medio de la inversión. Por ejemplo, si el coste de aplicación es de 80 000 EUR, los ahorros medios anuales alcanzan los 50 000 EUR, y el tiempo de recuperación económica es de un año y medio, aproximadamente. Los costes externos de la verificación del sistema se pueden estimar a partir de las indicaciones publicadas por el Foro de Acreditación Internacional (International Accreditation Forum, <http://www.iaf.nu>).

### **Motivo principal para su aplicación**

Los sistemas de gestión medioambiental pueden proporcionar distintas ventajas como, por ejemplo:

- Mejora de la comprensión de los aspectos ambientales de la empresa;
- Mejora de la base para la toma de decisiones;
- Aumento de la motivación del personal;
- Oportunidades adicionales para la reducción de costes de funcionamiento y mejora de la calidad del producto;
- Mejora del rendimiento ambiental;
- Mejora de la imagen de la empresa;
- Reducción de los costes derivados de las responsabilidades, seguros y no cumplimiento;
- Mayor atractivo para los empleados, clientes e inversores;
- Mayor confianza en las autoridades reglamentarias, que podría comportar menos descuidos con la normativa;
- Mejora de la relación con los grupos ecologistas.

### **Instalaciones de ejemplo**

Las características que se describen en los puntos anteriores (a) a (e) son elementos de la norma EN ISO 14001:1996 y del Esquema Comunitario de Gestión y Auditoría Medioambientales (EMAS), mientras que las características de la (f) a la (g) son específicas del EMAS. Estos dos sistemas estandarizados se aplican en varias instalaciones IPPC. A modo de ejemplo, en julio de 2002, se registraron en el EMAS 357 organizaciones del sector químico y de productos químicos de la UE (código NACE 24), la mayoría de las cuales gestionan plantas IPPC.

En el Reino Unido, la Agencia Ambiental de Inglaterra y Gales (Environment Agency of England and Wales) realizó, en 2001, un estudio entre las empresas reguladas según la IPC (preursor de la IPPC). Según los resultados obtenidos, un 32 % de los encuestados poseían un certificado ISO 14001 (correspondiente al 21 % de todas las instalaciones IPC), y un 7 % estaban registradas en EMAS. Todas las cementeras del Reino Unido (en torno a 20) poseen un certificado ISO 14001 y la mayoría están registradas en EMAS. En Irlanda, donde el establecimiento de un EMS (no necesariamente de naturaleza estandarizada) requiere licencias IPC, unas 100 de cada 500 instalaciones, aproximadamente, han establecido un EMS de conformidad con la norma ISO 14001, mientras que las 400 instalaciones restantes han optado por un EMS no estandarizado.

## Bibliografía de referencia

(Reglamento (CE) número 761/2001 del Parlamento Europeo y el Consejo que permite la participación voluntaria de las organizaciones en un Esquema Comunitario de Gestión y Auditoría Medioambientales (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, [http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm))

(EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)

## 1.5 MTD comunes

Para entender el contenido de este capítulo, el lector deberá tener en consideración el prefacio de este documento y, en particular, el apartado 5 del prefacio, «Cómo entender y utilizar el presente documento». Las técnicas y niveles asociados de emisión y/o consumo o variaciones de los niveles que se presentan en este capítulo han sido evaluados con un proceso iterativo siguiendo las siguientes etapas:

- Determinar las cuestiones ambientales clave para el sector;
- examinar las técnicas más relevantes para hacer frente a estas cuestiones clave;
- Determinar los mejores niveles de rendimiento ambiental a partir de la información disponible en la Unión Europea y a escala mundial;
- Examinar las condiciones bajo las cuales se consiguen estos niveles de rendimiento, como los costes y efectos cruzados, y los motivos principales para la aplicación de las técnicas;
- Seleccionar las mejores técnicas disponibles (MTD) y los niveles asociados de emisión y/o consumo del sector en un sentido general, todos ellos de conformidad con el apartado 11 del artículo 2 y el anexo IV de la Directiva.

La evaluación de expertos de la Oficina Europea IPPC y el Grupo de Trabajo Técnico (GT) pertinente ha desempeñado un papel crucial en estas etapas y en el modo de presentar la información en este documento.

De acuerdo con esta evaluación, las técnicas y, en la medida de lo posible, los niveles de emisión y consumo asociados con el uso de MTD que se presentan en este capítulo se consideran adecuados para el sector en conjunto y, en muchos casos, son un indicador del rendimiento actual de algunas instalaciones del sector. Los niveles de emisión o consumo «asociados a las mejores técnicas disponibles» que se presentan en este capítulo se deben interpretar como el rendimiento ambiental que se puede anticipar como resultado de la aplicación, en el sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio entre los costes y las ventajas inherentes a la definición de MTD. Sin embargo, estos niveles de emisión o consumo no son valores límite y no se deben considerar como tales. En algunos casos, técnicamente puede ser posible alcanzar unos niveles mejores de emisión o consumo, pero, a causa de los costes o los efectos cruzados que implica, no se consideran MTD adecuadas para el sector en conjunto. A pesar de ello, estos niveles se pueden considerar justificados en casos más específicos, en los cuales se contemplen motivaciones especiales.

Los niveles de emisión y consumo asociados con el uso de MTD se deben valorar junto con cualquier condición de referencia especificada (por ejemplo, los períodos para determinar los promedios).

El concepto de «niveles asociados a MTD» que se describe más arriba se debe distinguir del término «nivel alcanzable» que se utiliza en otros apartados de este documento. Cuando un nivel se describe como «alcanzable», utilizando una técnica o combinación de técnicas concretas, se debe interpretar que dicho nivel se puede alcanzar durante un período de tiempo sustancial en una instalación o proceso con un mantenimiento y funcionamiento correctos utilizando las técnicas especificadas.

En los casos en los que hay información disponible, se han incluido datos sobre los costes junto con la descripción de las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos datos indican aproximadamente la magnitud de los costes que comporta cada técnica. Sin embargo, el coste real de aplicar una técnica dependerá en gran medida de la situación concreta en relación, por ejemplo, con los impuestos, los pagos y las características técnicas de la instalación en cuestión. En este documento no se pueden evaluar detalladamente los factores específicos de cada emplazamiento. Cuando no hay información disponible sobre los costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se han extraído a partir de las observaciones de las instalaciones existentes.

Las MTD generales que se incluyen en este capítulo pretenden ser un punto de referencia para evaluar el rendimiento actual de una instalación existente o para valorar una propuesta para una nueva instalación. De este modo, las MTD pueden ayudar a determinar las condiciones «basadas en MTD» más adecuadas para cada instalación o contribuir a la hora de elaborar normas vinculantes generales dentro del apartado 8 del artículo 9. Se prevé que las nuevas instalaciones se puedan diseñar para funcionar con unos niveles iguales o superiores a los niveles generales asociados a las MTD que se presentan en este documento. También se considera que las instalaciones existentes podrían alcanzar los niveles generales asociados a las MTD o superarlos, dependiendo de la viabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

A pesar de que los documentos de referencia de MTD no determinan estándares legalmente vinculantes, pretenden proporcionar información orientativa para el sector, los Estados miembros y el sector público sobre los niveles de emisión y consumo alcanzables cuando se utilizan las técnicas especificadas. Los valores límite adecuados para cada caso concreto se deberán establecer teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

### **1.5.1 MTD comunes para las industrias LVIC-AAF**

Para procesos de producción específicos, se considera MTD aplicar las MTD concretas que se especifican en cada apartado.

Se considera MTD realizar auditorías de energía regulares en toda la instalación de producción (véase el apartado 1.4.8).

Se considera MTD controlar los parámetros de rendimiento clave y establecer y mantener balances de masa (véanse los apartados 1.4.6 y 1.4.8) para:

- nitrógeno;
- $P_2O_5$ ;
- vapor;
- agua;
- $CO_2$ .

Se considera MTD minimizar las pérdidas de energía mediante (véase el apartado 1.4.3):

- En general, evitar la reducción de presión del vapor de agua si no se va a utilizar la energía producida;
- Configurar el sistema de vapor para minimizar la generación de exceso de vapor de agua;
- Utilizar el exceso de energía térmica en la instalación o fuera de la planta;
- Como última opción, utilizar el vapor de agua para generar sólo energía eléctrica, si los factores locales no permiten aprovechar el exceso de energía térmica ni en la instalación ni fuera de la planta.

Se considera MTD mejorar el rendimiento ambiental de la instalación de producción combinando las siguientes técnicas:

- Reciclaje o redirección de los flujos básicos (para consultar ejemplos, véanse los apartados 1.4.1 y 1.4.2);
- Compartir el equipo de manera eficiente (para consultar un ejemplo, véase el apartado 1.4.1);
- Aumentar la integración del calor (para consultar un ejemplo, véase el apartado 1.4.1);
- Precalentar el aire de combustión (véase el apartado 1.4.8);
- Mantener la eficiencia del intercambiador de calor (véase el apartado 1.4.8);
- Reducir los volúmenes y cargas de aguas residuales reciclando los condensados, las aguas de proceso y las aguas de lavado (para consultar un ejemplo, véase el apartado 1.4.1);
- Aplicar sistemas de control del proceso avanzados (véase el apartado 1.4.8);
- Mantenimiento (para consultar ejemplos, véanse los apartados 1.4.4 y 1.4.5).

### 1.5.2 MTD para la gestión ambiental

Hay distintas técnicas de gestión ambiental que se consideran MTD. El ámbito de aplicación (por ejemplo, nivel de detalle) y la naturaleza del EMS (por ejemplo, estandarizado o no estandarizado) dependerán generalmente de la naturaleza, magnitud y complejidad de la instalación, así como el alcance de los impactos ambientales que pueda originar.

Se considera MTD aplicar y adherirse a un Sistema de Gestión Medioambiental (EMS) que posea, dependiendo de las circunstancias individuales, las siguientes características (véase el apartado 1.4.9):

- Definición de una política ambiental para la instalación por parte de la alta dirección (el compromiso de la alta dirección se considera una condición previa para la aplicación correcta de las demás funciones del EMS);
- Planificación y establecimiento de los procedimientos necesarios;
- Aplicación de los procedimientos, prestando una atención especial a los siguientes aspectos:
  - estructura y responsabilidad;
  - formación, concienciación y competencia;
  - comunicación;
  - participación de los empleados;
  - documentación;
  - control eficiente del proceso;
  - programa de mantenimiento;
  - preparación y respuesta ante emergencias;
  - protección del cumplimiento de la legislación ambiental.
- Comprobación y acciones correctivas, prestando una atención especial a los siguientes aspectos:
  - Seguimiento y medición (véase también el documento de referencia sobre Control de las Emisiones);
  - Acciones correctivas y preventivas;
  - Mantenimiento de los registros;
  - Auditoría interna independiente (cuando sea factible) para determinar si el EMS se adecua a los arreglos planificados y se ha aplicado y mantenido correctamente.
- Revisión de la alta dirección.

Además, hay tres puntos más que pueden complementar los pasos anteriores y se consideran medidas de apoyo. Sin embargo, generalmente, no son indispensables para que la técnica sea coherente con las MTD. Estos tres pasos adicionales son:

- Examen y validación del EMS y el proceso de auditoría a través de un organismo de certificación acreditado o un verificador de EMS externo;
- Elaboración y publicación (y posiblemente validación externa) de una declaración ambiental regular que describa todos los aspectos ambientales significativos de la instalación y permita realizar una comparación año tras año con los objetivos y metas ambientales fijados, así como con los puntos de referencia del sector, según corresponda;
- Aplicación y cumplimiento de un sistema voluntario aceptado internacionalmente, como el EMAS y la norma EN ISO 14001:1996. Este paso voluntario podría aumentar la credibilidad al EMS. El EMAS en particular proporciona una mayor credibilidad, ya que engloba todas las características descritas en los puntos anteriores. Sin embargo, en principio, los sistemas no estandarizados pueden resultar igual de efectivos siempre y cuando se elaboren y se apliquen correctamente.

# Capítulo 2. Amoníaco

## 2.1 Información general

Actualmente, en torno a un 80 % del amoníaco que se produce en todo el mundo se utiliza como fuente de nitrógeno para fabricar fertilizantes, mientras que el 20 % restante se emplea en distintas aplicaciones industriales, como la producción de plásticos, fibras, explosivos, hidracina, aminas, amidas, nitrilos y otros compuestos orgánicos de nitrógeno que sirven de productos intermedios en la fabricación de tintes y productos farmacéuticos. Entre los productos inorgánicos que se fabrican a partir del amoníaco destacan el ácido nítrico, la urea y el cianuro de sodio. El amoníaco también se utiliza en medidas de protección para el medio ambiente, por ejemplo, para eliminar los  $\text{NO}_x$  de los gases de combustión. El amoníaco líquido es un disolvente destacado y también se utiliza como refrigerante.

En 2003, la capacidad mundial de producción de amoníaco alcanzó los 109 millones de toneladas. La mayor parte de esta capacidad se encontraba en las regiones que se enumeran a continuación [2, IFA, 2005]:

- Asia (46 % de la capacidad mundial);
- Europa del Este y Asia central (14 %);
- América del Norte (11 %);
- Europa occidental (9 %), en comparación con el 13 % que se registró en 1988;
- Oriente Próximo (7 %);
- América Latina (6 %);
- Europa central (4 %);
- África (1 %);
- Oceanía (1 %).

En 1974, en los países en vías de desarrollo se concentraba un 27 % de la capacidad mundial de producción de amoníaco. En 1998, este porcentaje había aumentado hasta un 51 %. En estos países, el amoníaco se utiliza para producir urea para el cultivo de arroz.

Una planta moderna de producción de amoníaco suele contar con una capacidad de entre 1000 y 2000 t/d, mientras que las plantas más nuevas pueden alcanzar hasta 2200 t/d. En la Unión Europea, el sector del amoníaco produce aproximadamente 11 millones de toneladas de amoníaco al año (2001) en unas 50 plantas. En la Tabla 2.1 se puede consultar más información sobre la ubicación de estas plantas, así como su capacidad, antigüedad y tipo de materias primas que utilizan.

Con el aumento del precio de las materias primas y la dura competencia del mercado, muchos productores han optado por renovar o modernizar sus instalaciones, más antiguas y menos eficientes, para que continúen siendo competitivas. En la mayoría de proyectos de renovación realizados, se aumentó ligeramente la capacidad de producción, puesto que parte de la maquinaria original estaba sobredimensionada y sólo fue necesario eliminar obstáculos específicos que no acarreaban un gasto excesivo. Dado que las posibilidades de mercado para una empresa no aumentan de 1000 a 1500 t/d sino que mejoran paulatinamente, este incremento moderado de la capacidad comporta un menor riesgo y resulta más económico que construir una planta nueva.

Para obtener más información sobre la integración de la producción de amoníaco con otros procesos de producción, consulte el Capítulo 1.

Tabla 2.1: Instalaciones de producción de amoníaco en la Unión Europea. Basado en [3, Comisión Europea, 1997]

	Ubicación	Empresa	Capacidad (t/d)	Primera renovación	Estado	Materia prima
AT	Linz	AMI	1000	1974	Ren. 1987 – 1990	NG
			520	1967		NG
BE	Amberes	BASF	1800	1991	Ren. 1996/04	
	Tertre	Kemira GrowHow	1200	1968		NG
CZ	Litvinov	Chemopetrol	1150	1972		NG
EE	Kothla-Jarve	Nitrofert	500	1979	Ren.	NG
	Grandpuits	Grande Paroisse	1150	1970		NG
FR	Rouen	Grande Paroisse	1150	1969	Ren.	NG
	Gonfreville	Yara	1000	1969		NG
FR	Pardies	Yara	450	1961	Ren. 1996	NG/hidrógeno
	Ottmarsheim	Pec Rhin-BASF	650	1967 – 1968		NG
DE	Ludwigshafen	BASF	1200/1360	1971/1982	Ren.	NG
	Köln	Innovene	900	1969 – 1970		NG
DE	Brunsbüttel	Yara	2000	1978	Ren. 1989	Residuos de vacío
	Lutherstadt Wittenberg	SKW Piesteritz	2 x 1650	1974 – 75		NG
DE	Gelsenkirchen	Ruhr Öl GmbH	1250	1973		Residuos de vacío
	Salónica	EKO Chemicals A.E.	400	1966/1976		Nafta
EL	Nea Karvali	Phosphoric Fert Industry	400	1986		NG
HU	Pétfürdo	Nitrogéniumvek Rt.	1070	1975		NG
IT	Ferrara	Yara	1500	1977		NG
	Nera Montoro	Yara	400	1970		NG
LT	Jonava	Achema	1400	1978		NG
LV	Krievu sala	Gazprom	1770		Ren.	
	Geleen	DSM Agro BV	1360/1360	1971/1984		NG
NL	Sluiskil	Yara	C: 900	1971	Ren.	NG
			D: 1500	1984		NG
NL			E: 1750	1987		NG
Pulawy	Zaklady Azotowe Pulawy	2 x 1340	1966		NG	
PL	Police	POLICE	2 x 750	1985		NG
	Kedzierzyn	ZAK	500	1954		NG
PL	Włocławek	ANWIL	750	1972		NG
	Tarnów	ZAK	530	1964		NG
PT	Barreiro	Quimigal Adobos, S. A.	900	1984	Ren. planificada	Residuos <sup>(a)</sup>
ES	Sabiñanigo	Energía e Industrias Aragonesas	40	1925		H <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>
	Palos	Fertiberia, S. A.	1130	1976	Ren. 1986/89	NG
ES	Puertollano	Fertiberia, S. A.	600	1970		NG
	Sala Nad Vahom	Duslo	1070	1990		NG
UK	Billingham, Cleveland	TERRA Nitrogen	1150(c)	1977	Ren.	NG
	Severnside	TERRA Nitrogen	2 x 400	1988		NG
UK	Ince, Cheshire	Kemira GrowHow	1050	1970	Ren.	NG
	Hull	Kemira GrowHow	815	1989		H <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>

NG Gas natural

Ren. Renovada

(a) Residuos de la unidad de reducción de la viscosidad, residuos de vacío

(b) Procedente de otra instalación

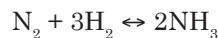
(c) Capacidad nominal, actual ~1500

## 2.2 Procesos y técnicas aplicados

Nota: los parámetros de proceso que se presentan en los siguientes apartados, como las temperaturas y presiones, pueden variar en casos específicos.

### 2.2.1 Visión general

El amoníaco se sintetiza a partir de nitrógeno e hidrógeno mediante la siguiente reacción:



La mejor fuente de nitrógeno es el aire atmosférico. Por su parte, el hidrógeno necesario se puede obtener de distintas materias primas, pero actualmente se deriva principalmente de combustibles fósiles. Dependiendo del tipo de combustible fósil, se suelen aplicar dos métodos principales para producir el hidrógeno necesario para la fabricación de amoníaco: el reformado con vapor o la oxidación parcial.

Para obtener una descripción detallada del reformado convencional con vapor, consulte el apartado 2.2.3. Para obtener una descripción detallada de la oxidación parcial, consulte el apartado 2.2.4.

Si desea consultar más información sobre el reformado convencional con vapor avanzado, los procesos con reformado primario reducido y el reformado autotérmico con intercambiador de calor, diríjase a los apartados, 2.4.1., 2.4.2. y 2.4.3. Asimismo, para obtener una descripción de la producción de amoníaco mediante electrólisis acuosa, consulte el apartado 2.4.26.

Como se puede apreciar en la Tabla 2.2 en la actualidad en torno a un 80 % de la capacidad mundial de producción de amoníaco se obtiene mediante el proceso de reformado con vapor. El alto nivel de integración del proceso, el diseño innovador de la maquinaria y los catalizadores mejorados son las principales características de las instalaciones de producción de amoníaco actuales.

**Tabla 2.2: Procesos y materias primas aplicados en la producción de amoníaco. La tercera columna muestra el porcentaje pertinente de la capacidad mundial (1990). [3, Comisión Europea, 1997]**

Materia prima	Proceso	Porcentaje de la capacidad mundial
Gas natural	Reformado con vapor	77 %
Nafta, LPG, gas de refinería	Reformado con vapor	6 %
Fracciones de hidrocarburos pesados	Oxidación parcial	3 %
Coque, carbón	Oxidación parcial	13,5 %
Agua	Electrólisis acuosa	0,5 %

La evolución del proceso de oxidación parcial en las instalaciones integradas ha sido limitada. En estos momentos, las plantas suelen utilizar una mezcla de técnicas que ofrecen distintos licenciantes realizadas por el contratista seleccionado. Los consumos energéticos que se muestran en la Tabla 2.3 sugieren que, en comparación con el proceso de reformado con vapor, la eficiencia energética de los procesos de oxidación parcial todavía se puede mejorar.

**Tabla 2.3: Diferencias de costes y demandas de energía total en la producción de amoníaco. [3, Comisión Europea, 1997]**

Materia prima	Proceso	Consumo energético primario neto GJ/t NH <sub>3</sub> (LHV)	Inversión relativa
Gas natural	Reformado con vapor	28*	1
Hidrocarburos pesados	Oxidación parcial	38	1,5
Carbón	Oxidación parcial	48	2 – 3

\* Mejores resultados

## 2.2.2 Resultado de la producción de amoníaco

### 2.2.2.1 Amoníaco

La producción de una instalación de amoníaco de una sola corriente, línea suele variar entre 1000 y 1500 t/d (300 000 – 500 000 t/a) [1, EFMA, 2000]. Si no se utiliza, el producto se conserva en depósitos de almacenamiento.

Dentro del amoníaco anhidro comercial se pueden distinguir dos grados de pureza:

- Amoníaco anhidro mín. 99,7 % peso, contenido de agua aproximado 0,2 % peso;
- Amoníaco anhidro mín. 99,9 % peso.

### 2.2.2.2 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono se produce como consecuencia de una conversión estequiométrica y se puede recuperar para utilizarlo posteriormente como materia prima en una planta de producción de urea, en la producción de fertilizantes (proceso ODDA) y/o en la producción o licuefacción de metanol, en el sector de las bebidas o como gas refrigerante en reactores nucleares. Sin embargo, el exceso de CO<sub>2</sub> del proceso se debe liberar inevitablemente al medio.

La producción de dióxido de carbono en el *reformado con vapor/aire* de gas natural oscila entre 1,15 y 1,40 kg/kg de NH<sub>3</sub>, dependiendo del grado de reformado con aire (las cifras no incluyen el dióxido de carbono que contienen los gases de combustión). Con los procesos de reformado con intercambiador de calor se puede obtener una fracción molar de CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> de 0,5 (relación en peso de 1,29), es decir, la relación estequiométrica para la producción de urea.

En la *oxidación parcial* de aceites residuales, la producción de CO<sub>2</sub> varía entre 2 y 2,6 kg/kg de NH<sub>3</sub>, dependiendo de la proporción de C/H de la materia prima [1, EFMA, 2000].

### 2.2.2.3 Azufre

Con los procesos de oxidación parcial, entre un 87 % y un 95 % del contenido de azufre de la alimentación al gasificador se recupera en una unidad Claus.

### 2.2.2.4 Vapor de agua

El diseño de los procesos modernos de reformado con vapor se puede adaptar para no exportar vapor o bien para exportar cierta cantidad de vapor cuando esta característica favorezca el balance energético del vapor de agua de presión baja/media de la instalación. El vapor en exceso se suele producir en los procesos de reformado cuyo compresor de aire de proceso funciona con una turbina de gas y en los casos en que la energía eléctrica se utiliza para los compresores principales y se puede exportar.

Los procesos con reformado primario calentado con gas se pueden diseñar para no exportar vapor de agua, aunque es necesario importar cierta cantidad de energía o disponer de un suministro de vapor para accionar la turbina de gas.

En el proceso de oxidación parcial, se producirá un déficit de vapor. si todos los compresores funcionan con vapor

## 2.2.3 Reformado convencional con vapor

La Figura 2.1. presenta una visión general de un proceso de reformado convencional con vapor. Las etapas del proceso se describen en los apartados que se incluyen a continuación.

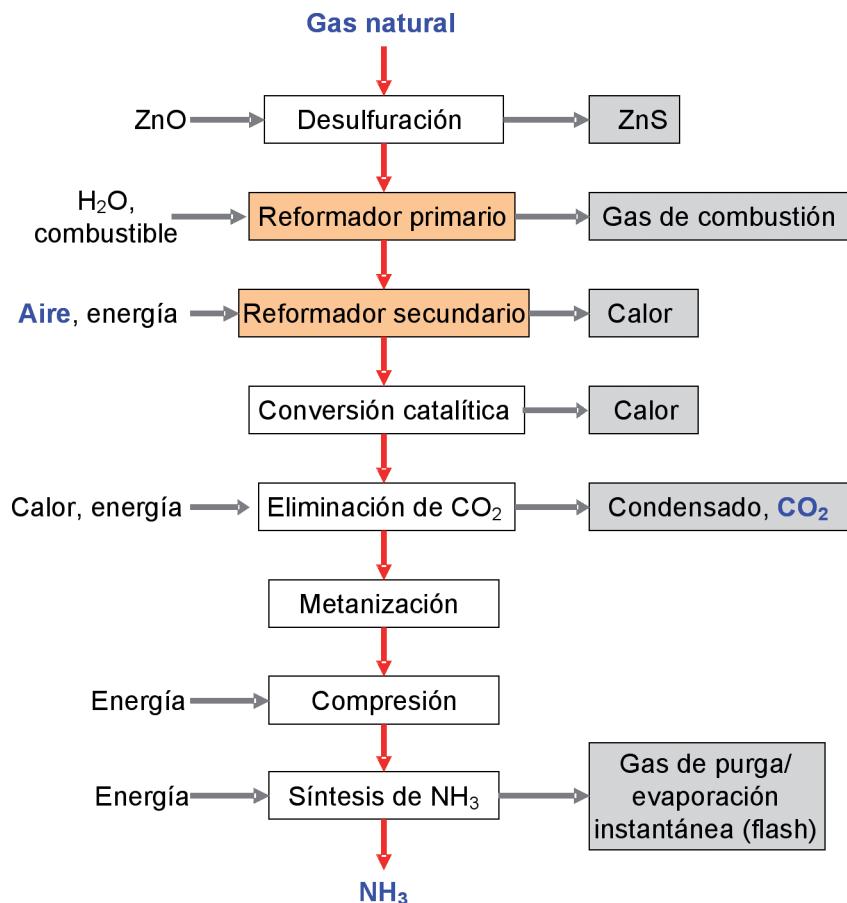
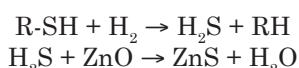


Figura 2.1: Producción de  $NH_3$  mediante reformado convencional con vapor. [1, EFMA, 2000]

### 2.2.3.1 Desulfuración

El catalizador utilizado en el proceso de reformado con vapor es muy sensible a los compuestos de azufre que, por lo tanto, se deben reducir hasta alcanzar una concentración menor a 0,15 mg de S/Nm<sup>3</sup> en el gas de alimentación. Para ello, el gas de alimentación se precalienta entre 350 °C y 400 °C. A continuación, los compuestos de azufre se hidrogenan a  $H_2S$ , normalmente aplicando un catalizador de cobalto-molibdeno y finalmente se adsorben en óxido de zinc granulado (R = grupo alquil):



El hidrógeno necesario para la reacción se suele reciclar de la sección de síntesis de la instalación.

### 2.2.3.2 Reformado primario

El índice de conversión de hidrocarburo en el reformador primario de una planta de reformado convencional con vapor se sitúa en torno al 60 %. En conjunto, la reacción es muy endotérmica:



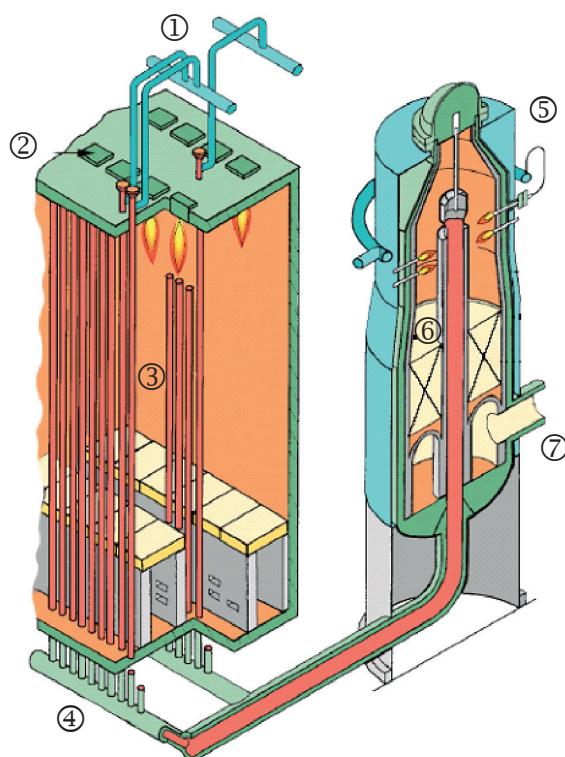
El gas procedente del desulfurizador se mezcla con vapor de agua y la mezcla precalentada se introduce en el reformador primario a una temperatura de entre 400 °C y 600 °C.

El reformador primario está formado por un gran número de tubos llenos de catalizador. En algunas plantas nuevas o modernizadas, la mezcla de vapor precalentado y gas atraviesa un pre-reformador adiabático y, a continuación, se vuelve a calentar en la sección de convección.

El vapor aplicado a la fracción molar de carbono (proporción S/C) suele ser de 3,0. Sin embargo, la relación óptima depende de varios factores, como la calidad de la materia prima, la recuperación del gas de purga, la capacidad del reformador primario, el funcionamiento catalítico y el balance de vapor de la planta. En las plantas nuevas, la relación óptima S/C puede ser menor de 3,0.

El calor para el proceso de reformado primario se suministra quemando gas natural u otro combustible gaseoso en los quemadores de una cámara radiante con tubos llenos de catalizador.

Aproximadamente la mitad del calor se emplea en la reacción de reformado, mientras que el resto permanece en el gas de combustión y se utiliza en la sección de convección del reformador para precalentar varias corrientes de proceso.



**Figura 2.2: Ejemplo de una sección radiante de un reformador y un reformador secundario** ① colector de entrada, ② quemadores, ③ tuberías del reformador, ④ colector de salida, ⑤ entrada de aire de proceso, ⑥ lecho catalizador, ⑦ salida de gas. [12, Uhde, 2004].

### 2.2.3.3 Reformado secundario

El objetivo principal del reformado secundario es añadir el nitrógeno necesario para la síntesis y para completar la conversión de la alimentación de hidrocarburo. Para ello, se efectúa una combustión interna de parte del gas de reacción antes de que atraviese los catalizadores que contienen níquel y, de este modo, se obtiene el calor de reacción y la temperatura necesarios.

El aire de proceso se comprime y se calienta en la sección de convección del reformador primario hasta alcanzar entre 500 °C y 600 °C. Como resultado, el contenido de metano se reduce a un porcentaje residual de entre 0,2 % y 0,3 %. La reacción se produce de manera adiabática, con lo cual se obtiene una temperatura de salida del gas de unos 1000 °C. El calor se elimina en una caldera de vapor de calor residual, un sobre-calentador/caldera o una caldera/precalentador, donde el gas se enfriá hasta unos 330 – 380 °C aproximadamente.

#### 2.2.3.4 Conversión catalítica

El gas de proceso del reformador secundario contiene entre un 12 % y un 15 % de CO (gas seco). La mayor parte de este CO se convierte en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en la sección catalítica a través de esta reacción:



La reacción se produce en dos etapas, con una eliminación de calor intermedia. En la primera etapa, el gas de proceso atraviesa un lecho de catalizador de óxido de hierro/óxido de cromo a 350 – 380 °C, seguido de un catalizador de óxido de cobre/óxido de zinc a 200 – 220 °C aproximadamente. El contenido final de CO residual en el gas oscila entre 0,2 % y 0,4 %. Si se continúa investigando en esta dirección, se podría conseguir una conversión catalítica isotérmica en una sola etapa con refrigeración interna del gas de proceso mediante tuberías de refrigeración que atraviesen las capas de catalizador.

**Condensados del proceso.** El gas que sale del reactor catalítico de baja temperatura se enfriá y, después de condensar y eliminar la mayor parte del exceso de vapor, se envía a un sistema de eliminación de CO<sub>2</sub>. Este paso es necesario para prevenir la dilución del disolvente de eliminación de CO<sub>2</sub> y mantener un correcto balance de equilibrio. Los condensados con un contenido aproximado de entre 1500 y 2000 ppm de amoníaco y de 800 a 1200 ppm de metanol se pueden reciclar en el proceso de distintas maneras. El calor que se desprende durante la refrigeración y condensación se puede aprovechar para varios procesos, por ejemplo, para regenerar la solución de depuración del CO<sub>2</sub>, para hacer funcionar una unidad de refrigeración por absorción o para precalentar el agua de alimentación de la caldera.

#### 2.2.3.5 Eliminación del CO<sub>2</sub>

Esta etapa del proceso elimina el CO<sub>2</sub> del gas de reacción, cuya cantidad equivale a casi todo el carbono introducido como gas de alimentación en el proceso. El contenido de CO<sub>2</sub> residual suele variar entre 50 y 3000 ppmv. El CO<sub>2</sub> se elimina mediante un proceso de absorción química o física. Los disolventes que se utilizan en los procesos de absorción química suelen ser soluciones aminas acuosas, por ejemplo, monoetanolamina (MEA), metil-dietanolamina activada (aMDEA) o soluciones de carbonato potásico caliente. Para los procesos de absorción física se suelen utilizar dos disolventes distintos: glicol-dimetiléter (Selexol) y carbonato de propileno. El proceso MEA requiere una elevada energía de regeneración. En la Tabla 2.4 se puede consultar información general sobre este proceso.

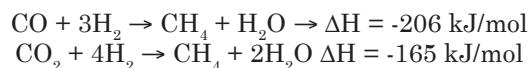
Otro proceso emergente en este ámbito es la adsorción con modulación de presión (PSA), que permite combinar en una sola etapa el proceso clásico de eliminación de CO<sub>2</sub> y la metanización (siguiente etapa del proceso). Este método resulta adecuado cuando la pureza del CO<sub>2</sub> es poco relevante. Sin embargo, cuando se desee obtener CO<sub>2</sub> puro como producto, se puede optar por una depuración clásica con disolvente del efluente gaseoso de baja presión del PSA para recuperar el CO<sub>2</sub>.

Tabla 2.4: Visión general de algunos procesos de eliminación de CO<sub>2</sub>. [4, Comisión Europea, 2000]

Nombre del proceso	Disolvente/reactivo + aditivos	CO <sub>2</sub> en el gas depurado (ppm)
<b>Sistemas de absorción física</b>		
Purisol (NMP)	N-metil-2-pirrolidona	Menos de 50
Rectisol	Metanol	Menos de 10
Fluorsolv	Carbonato de propileno	En función de la presión
Selexol	Polietileno glicol-dimetiléter	En función de la presión
<b>Procesos con reactivos químicos</b>		
MEA	Agua/monoetanolamina (20 %)	Menos de 50
MEA dopada	Agua/MEA (25 – 30 %) + inhibidores de corrosión	Menos de 50
Benfield	Agua/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 – 30 %) + DEA, etc.	500 – 1000
Vetrocoke	Agua/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + glicina	500 – 1000
Catacarb	Agua/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 – 30 %) + aditivos	500 – 1000
Lurgi	Agua/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 – 30 %) + aditivos	500 – 1000
Carsol	Agua/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + aditivos	500 – 1000
Flexsorb HP	Agua/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> dopado con amina	500 – 1000
Alkazid	Agua/K <sub>2</sub> -metilaminopropionato	Según convenga
DGA	Agua/diglicolamina (60 %)	Menos de 100
MDEA	Agua/metil dietanolamina (40 %) + aditivos	100 – 500
<b>Sistemas híbridos</b>		
Sulfinol	Sulfonas/DIPA	Menos de 100
TEA-MEA	Trietanolamina/monoetanolamina agua/sulfolano/MDEA	Menos de 50

### 2.2.3.6 Metanización

Las pequeñas cantidades de CO y CO<sub>2</sub> que permanecen en el gas de síntesis pueden envenenar el catalizador de síntesis del amoníaco y, por lo tanto, se deben eliminar. El proceso más habitual es la conversión en CH<sub>4</sub> mediante hidrogenación en el metanizador:



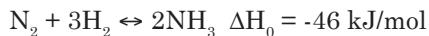
Estas reacciones se producen a una temperatura de unos 300 °C en un reactor lleno de un catalizador a base de níquel. La concentración residual de estos óxidos de carbono no suele alcanzar los 10 ppmv. A pesar de que el metano no participa en la reacción de síntesis, el agua que se forma se debe eliminar antes de que llegue al convertidor. Para ello, se realiza un proceso de refrigeración, seguido de una etapa de condensación, que se aplica después del metanizador y, por último, una etapa de condensación/absorción del amoníaco producto, que se lleva a cabo en el circuito o en una unidad de secado del gas de reposición.

### 2.2.3.7 Compresión

En las instalaciones modernas de producción de amoníaco se utilizan compresores centrífugos para presurizar el gas de síntesis hasta conseguir el nivel necesario (100 – 250 bar, 350 – 550 °C) para la síntesis del amoníaco. En algunos casos, se emplean tamices moleculares después de la etapa de compresión inicial para eliminar las últimas trazas de H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub> del gas de síntesis. Los compresores suelen funcionar con turbinas de vapor que aprovechan el vapor obtenido del exceso de calor de proceso. Durante la etapa de compresión, una pequeña cantidad de condensado, que todavía contiene amoníaco, se elimina del gas de síntesis. Además, los aceites lubricantes del equipo mecánico, que se suelen eliminar en los separadores de aceite/agua, también les pueden contaminar.

### 2.2.3.8 Síntesis de NH<sub>3</sub>

La síntesis del amoníaco se produce en un catalizador de hierro con una presión que suele variar entre 100 y 250 bar y una temperatura de entre 350 y 550 °C:



Solamente entre un 20 % y un 30 % del gas de síntesis se convierte en amoniaco en un solo paso, puesto que las condiciones de equilibrio son poco favorables. El gas sin reaccionar se recicla después de eliminar el amoníaco que se haya formado. A continuación, se añade gas de síntesis nuevo al circuito.

A medida que avanza la reacción de síntesis exotérmica, el volumen se reduce y, por lo tanto, aumenta la presión y disminuye la temperatura, factores que favorecen la reacción. La temperatura del catalizador se debe controlar, ya que el calor de la reacción con el equilibrio y velocidad de reacción necesarios producen un aumento de la temperatura. Para controlar la temperatura, se puede recurrir a una técnica que consiste en subdividir el catalizador en distintas capas. Entre estas capas, los gases se enfrián directamente, añadiendo gas de síntesis refrigerado, o indirectamente, generando vapor. Existen distintos diseños de convertidor que permiten aplicar esta técnica.

Para condensar el amoníaco en el circuito, la refrigeración con agua o aire no permite alcanzar una concentración suficientemente reducida de amoníaco en la entrada. Por este motivo, el amoníaco se vaporiza para enfriar el gas. Los vapores de amoníaco se licuan mediante un compresor de refrigeración. Las distintas configuraciones de síntesis pueden variar según el punto donde se añada el gas de repuesto o donde se extraiga el amoníaco licuado y el gas de purga. Las últimas investigaciones en este campo apuntan al uso de catalizadores más activos, como el hierro dopado con cobalto y el rutenio. Estos catalizadores permiten mantener una presión de síntesis más baja y reducir el consumo energético (véase el apartado 2.4.17).

El reformado convencional con metanización como etapa final de purificación produce un gas de síntesis que contiene gases sin reaccionar y elementos inertes (metano y argón). Para evitar la acumulación de estos elementos inertes, se debe aplicar un flujo continuo de gas de purga. Este gas contiene, básicamente, amoníaco, nitrógeno, hidrógeno, elementos inertes y gases sin reaccionar. El caudal de este flujo de gas de purga permite controlar el nivel de elementos inertes en el circuito y mantenerlos dentro de un nivel aproximado del 10 % al 15 %. El gas de purga se depura con agua para eliminar el amoníaco antes de utilizarlo como combustible o enviarlo a la unidad de recuperación de hidrógeno.

### 2.2.3.9 Sistema de vapor y energía

Debido a la gran cantidad de excedente de calor del gas de combustión del reformador primario, el reformador secundario, la conversión catalítica y la síntesis de amoníaco, es necesario contar con un sistema de vapor general eficiente que permita generar vapor a alta presión, normalmente de más de 100 bar. En general, todo el vapor a alta presión se introduce en turbinas de vapor que accionan el compresor de gas de síntesis. A un nivel de presión intermedio, una parte del vapor se extrae de esta turbina para suministrar vapor de proceso a la reacción de reformado y para accionar otros compresores, bombas y ventiladores. El resto del vapor de la turbina principal se condensa. Las instalaciones modernas de producción de amoníaco no importan energía para el funcionamiento de los equipos mecánicos, sino que, en la mayoría de casos, exportan energía a otros consumidores, ya sea en forma de vapor o como energía eléctrica. Una manera de mejorar la eficiencia de la planta es utilizar una turbina de gas para accionar el compresor de aire y aprovechar los gases de escape calientes como aire de combustión precalentado para el reformador. De este modo, se evita la pérdida de energía que supone la condensación de vapor en la turbina de vapor que se suele emplear para estos procesos.

Asimismo, este método también se puede aplicar en el compresor de refrigeración, necesario para condensar el amoníaco producto, y en el compresor que se usa para presurizar el aire de proceso en la segunda etapa de reformado. Una de las ventajas que ofrecen estas máquinas es que pueden funcionar directamente con la energía que generan las turbinas de vapor, utilizando el vapor que se produce en la planta y que procede, principalmente, del calor residual. De este modo se consigue una integración eficiente del sistema energético de toda la planta. Además, en comparación con los compresores alternativos, ofrece un elevado nivel de fiabilidad y requiere una inversión y unos costes de mantenimiento mínimos, que permiten optimizar la gestión económica de la instalación.

### 2.2.4 Oxidación parcial

El proceso de oxidación parcial se utiliza para gasificar las materias primas pesadas, como los aceites residuales y el carbón. La Figura 2.3 proporciona una visión general de las distintas etapas del proceso. Este

método es muy flexible y se puede emplear con todo tipo de materias primas de hidrocarburo, desde gas natural hasta el asfalto más pesado, incluidos materiales residuales, como los plásticos. Las instalaciones de producción de amoníaco que incineran residuos deben respetar la Directiva de incineración de residuos 76/2000/CE, y las emisiones de dioxinas pueden resultar un aspecto problemático a tener en cuenta.

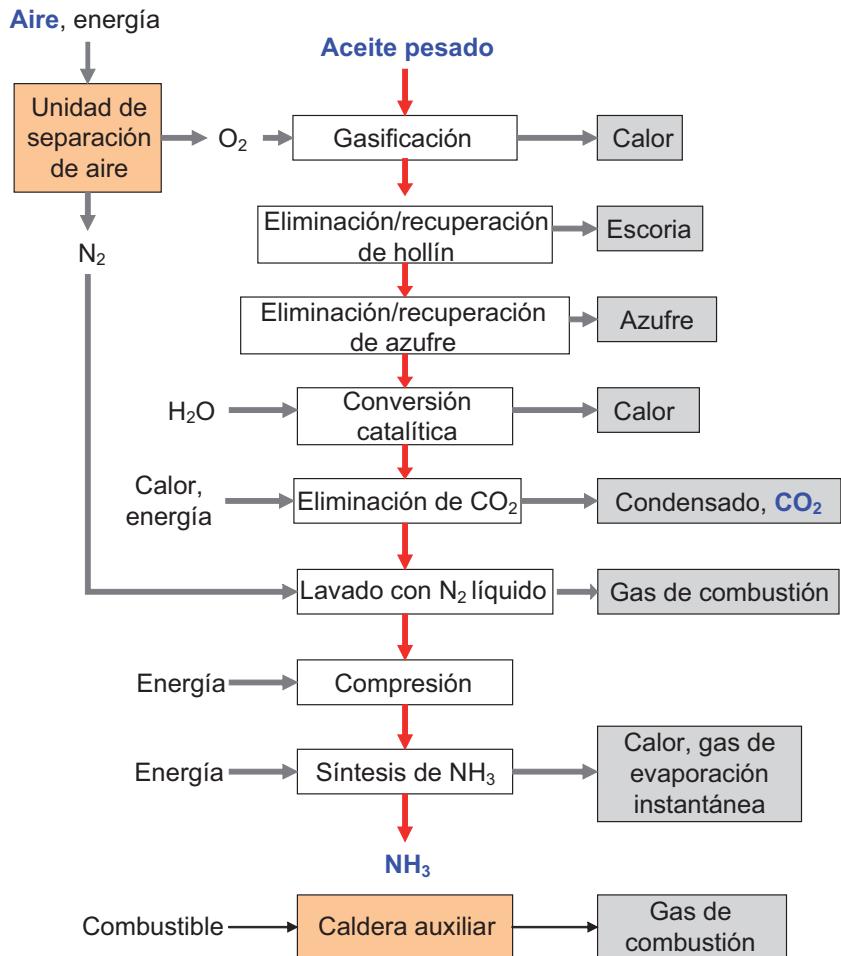


Figura 2.3: Producción de  $\text{NH}_3$  mediante oxidación parcial. [1, EFMA, 2000].

#### 2.2.4.1 Unidad de separación de aire

La unidad de separación de aire produce el oxígeno necesario para la etapa de oxidación parcial. Esta unidad también proporciona nitrógeno puro para la demanda estequiométrica en la reacción de síntesis de amoníaco y para el lavado con nitrógeno líquido que se aplica en el proceso de purificación final del gas de síntesis.

#### 2.2.4.2 Gasificación de hidrocarburos pesados

El gasificador está formado por un recipiente de presión vacío rodeado de ladrillos de alúmina resistentes al calor. Los hidrocarburos, el oxígeno y el vapor se introducen por las boquillas y reaccionan de modo no catalítico para formar monóxido de carbono e hidrógeno a altas presiones de hasta 80 bar:



A parte del CO y el  $\text{H}_2$ , el gas de reacción (gas crudo) contiene aproximadamente entre un 3 % y un 5 % de  $\text{CO}_2$ , y en torno a un 0,2 % de  $\text{CH}_4$  y un 0,5 % de hollín, dependiendo de la calidad de la materia prima. La

proporción de CO/H<sub>2</sub> depende de la composición de la materia prima y de la calidad del vapor añadido para atomizar la materia prima y moderar la reacción, que aumenta la temperatura en el gasificador a 1400 °C.

El gas crudo caliente, que contiene hollín, se enfriá por refrigeración con agua o en una caldera de calor residual. Finalmente, el carbono se elimina con un proceso de depuración con agua en una torre de lecho fijo.

#### 2.2.4.3 Eliminación de hollín

Para recuperar y reciclar el hollín se pueden emplear distintos métodos. En uno de los procesos, se extrae con nafta. Después de separar el hollín del agua, la suspensión de hollín y nafta se mezcla con materia prima de hidrocarburo y la nafta se extrae en una columna de destilación. Esta nafta se recicla para volver a utilizarla en la sección de extracción. La mezcla resultante de carbono/hidrocarburo pesado se recicla en la reacción de oxidación parcial. Otra opción consiste en extraer el hollín con gasóleo ligero en forma de gránulos de carbón. Estos gránulos se separan y se reciclan en la alimentación, entrada de hidrocarburo pesado. El agua que se extrae de este proceso se vuelve a introducir en la sección de depuración de hollín. Los metales pesados, como el níquel y el vanadio (introducidos junto con la materia prima) se encuentran en suspensión en forma de óxidos y están parcialmente presentes como sales en el circuito de agua y hollín. Para evitar la acumulación de estos compuestos en el circuito de agua, parte del agua extraída se debe enviar a un sumidero. A continuación, este agua se depura mediante flocculación, utilizando decantadores y/o filtros y, tras un proceso de depuración biológica, se libera. La pasta resultante, que contiene vanadio y níquel, se puede recuperar y comercializar en el sector de la metalurgia.

#### 2.2.4.4 Gasificación de carbón

Actualmente, en la producción de amoníaco se utilizan dos tipos de gasificación distintos a escala comercial: la «gasificación con flujo forzado» y la «gasificación con lecho móvil». Las presiones aplicadas oscilan entre 30 y 80 bar.

La **gasificación con flujo forzado** equivale básicamente al concepto de oxidación parcial de hidrocarburos pesados y se lleva a cabo en un recipiente vacío a presión. Las principales diferencias entre este método y la oxidación parcial residen en el modo de introducir la materia prima en el gasificador. El carbón se incorpora en el generador de gas como polvo seco, a través de la cámara de alimentación del carbón y los dosificadores rotatorios, o bien como agua concentrada/solución acuosa (slurry) de carbón, a través de una bomba alternativa/de movimiento alternativo. La dirección del flujo y el uso de calderas de calor residual o equipo de enfriamiento y el grado de integración en el proceso de estos elementos, así como los mecanismos para recoger y eliminar la escoria que se acumula en el fondo del gasificador, pueden variar de un proceso a otro. El método que se utiliza para separar el polvo de carbón en suspensión del gas crudo, que contiene cierta cantidad de cenizas volantes, es muy similar al proceso de eliminación del carbón en la gasificación de hidrocarburos pesados. Las temperaturas de reacción se sitúan alrededor de 1500 °C. El gas crudo presenta un bajo contenido de metano (0,4 %), un contenido moderado de CO<sub>2</sub> y una proporción de CO/H<sub>2</sub> mayor que 1.

En el **proceso con lecho móvil**, el carbón triturado en partículas gruesas (entre 4 y 30 mm) se introduce en la parte superior del gasificador desde la cámara de alimentación y se distribuye de manera uniforme en la sección transversal de la superficie del lecho de carbón. El carbón se desplaza lentamente hacia abajo y el gas sale del gasificador por la parte superior, con unos caudales inferiores a la velocidad mínima de fluidización. La ceniza se elimina del fondo del gasificador utilizando una rejilla giratoria con ranuras a través de las cuales se introducen los agentes gasificadores, el oxígeno y el vapor. Las temperaturas son más bajas que en el proceso de gasificación con flujo forzado: unos 1000 °C en la sección inferior del lecho y en torno a 600 °C en la parte superior, donde se libera el gas. En comparación con la gasificación con flujo forzado, el gas crudo contiene una mayor cantidad de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, mientras que la proporción de CO/H<sub>2</sub> es más baja debido a la mayor cantidad de vapor, que hace que la reacción de agua y gas se produzca en paralelo a la reacción de oxidación parcial:



El gas caliente de reacción (gas crudo) se templa con condensados de gas reciclado procedente de la caldera de calor residual. Puesto que la temperatura de gasificación es menor, más baja (una característica que

permite ahorrar oxígeno), el gas crudo contiene una mayor cantidad de impurezas, por ejemplo, alquitranes, fenoles y algunos hidrocarburos pesados, que se suelen recuperar de los condensados de gas. Antes de poder introducir el gas en las siguientes etapas del proceso, como la eliminación del azufre, es necesario que atraviese un proceso adicional de predepuración por adsorción.

#### **2.2.4.5 Eliminación de azufre**

El azufre que contiene la materia prima (hasta un 7 %) está presente en el gas crudo, principalmente en forma de  $H_2S$ . Según la configuración del proceso, el gas crudo se continúa enfriando con recuperación del calor residual y se depura con un disolvente, normalmente metanol congelado a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que una fracción de  $CO_2/H_2S$  se separa y se introduce en una unidad Claus. En esta unidad, el  $H_2S$  se convierte en azufre elemental mediante un proceso de combustión con aire y catalizadores de alúmina. Las unidades Claus requieren un sistema de reducción de las emisiones para restringir las emisiones de  $SO_2$ .

Como alternativa, también se puede enviar el gas crudo directamente al proceso de conversión catalítica sin eliminar previamente el azufre. En este caso, el  $H_2S$  se elimina después de la conversión catalítica, junto con todo el  $CO_2$  que se forme durante esa etapa.

#### **2.2.4.6 Conversión catalítica**

Dependiendo del diseño del gasificador, es decir, de si está equipado con una caldera de calor residual o emplea un proceso de templado, se deberá suministrar vapor adicional antes de la conversión catalítica mediante saturación e inyección directa. La conversión se produce paso a paso sobre catalizadores catalíticos de óxido de hierro-cromo con eliminación de calor intermedia. El contenido de CO residual suele variar entre un 2 % y un 3 %. Durante los últimos veinte años, los catalizadores resistentes al azufre que contienen cobalto-molibdeno han sustituido parcialmente a los catalizadores de óxido de hierro-cromo. Este tipo de catalizadores se mantienen activos a temperaturas de entre  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y permiten llevar a cabo una conversión catalítica sin eliminar previamente el azufre. En este caso, el azufre se recupera después de la conversión catalítica, junto con el  $CO_2$ . Para que los catalizadores de cobalto-molibdeno funcionen correctamente, resulta esencial que el gas contenga compuestos de azufre.

#### **2.2.4.7 Eliminación de $CO_2$**

Después de refrigerar el gas de salida de la conversión catalítica, se separa el condensado de proceso. El gas se enfriá y se depura con metanol congelado, que absorbe el  $CO_2$  y el  $H_2S$ . La desorción (*stripping*) permite regenerar el metanol cargado. En la versión del proceso sin eliminación de azufre antes de la etapa de conversión catalítica, la regeneración recibe dos fracciones: una está formada por  $CO_2$  puro, que se puede utilizar para obtener urea o para otros propósitos, y la otra contiene  $H_2S/CO_2$  y se introduce en la unidad Claus.

#### **2.2.4.8 Depuración con nitrógeno líquido**

Para la etapa final de purificación, se suele emplear nitrógeno líquido a una temperatura aproximada de  $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que permite eliminar el CO, el  $CH_4$  y la mayor parte del argón residuales. Al mismo tiempo, se añade nitrógeno al gas de síntesis. Para evitar que la unidad criogénica se bloquee, las trazas de  $CO_2$  y  $H_2O$  se separan del gas de entrada mediante un proceso de adsorción con tamices moleculares. El gas de síntesis resultante es muy puro y, por lo tanto, la purga en el circuito de síntesis queda minimizada. La fracción de gas residual que se expulsa en esta etapa se puede utilizar como combustible.

#### **2.2.4.9 Síntesis de amoníaco**

El circuito de síntesis de amoníaco es exactamente igual que el circuito de síntesis de reformado con vapor. Consulte el apartado 2.2.3.8 para obtener más información.

#### 2.2.4.10 Sistema de compresión, vapor y energía

El grado de integración energética es menor que en el proceso de reformado convencional con vapor. Para proporcionar vapor para obtener energía mecánica y generar energía eléctrica es necesario disponer de calderas auxiliares separadas, debido a la ausencia de gases de combustión calientes del reformador. Los NO<sub>x</sub> que se emiten durante este proceso provienen principalmente del gas de combustión de la caldera auxiliar y de los precalentadores No sé cómo traducir fired (fired preheaters). Los compresores centrífugos se utilizan para comprimir aire, así como el oxígeno necesario para el gasificador, el nitrógeno que se emplea en el lavado con nitrógeno líquido, el amoníaco que se usa en el sistema de refrigeración, y el gas de reposición y el gas reciclado para el circuito de síntesis de amoníaco. Estos compresores funcionan con turbinas de vapor y, en algunas ocasiones, con energía eléctrica.

#### 2.2.5 Arranques y paradas y sustitución del catalizador

Los **arranques/paradas**, las condiciones de las maniobras, las fugas y las fuentes fugitivas son la causa de emisiones periódicas. El arranque inicial suele ser el factor que acarrea consecuencias más graves debido a su mayor duración. Los puntos de escape más habituales son las salidas del desulfurizador, la salida del reactor catalítico de alta temperatura, la entrada del absorbedor de CO<sub>2</sub>, la entrada y la salida del metanizador, la salida del convertidor de amoníaco y la purga procedente del circuito de síntesis y el sistema de refrigeración. Entre los contaminantes figuran los NO<sub>x</sub>, el SO<sub>2</sub>, el CO, el H<sub>2</sub> y el gas natural. Se estima que las emisiones de NO<sub>x</sub> durante la combustión en antorcha del gas de síntesis que se produce en la etapa de arranque o durante las maniobras/operaciones de mantenimiento oscilan entre 10 y 20 kg/h en forma de NO<sub>2</sub> [3, Comisión Europea, 1997]. Las instalaciones de producción de amoníaco arrancan por etapas. El nitrógeno, calentado en un horno del reformador primario, se introduce en el circuito. A continuación, el vapor procedente de una caldera auxiliar se incorpora en el reformador. El gas de suministro atraviesa el desulfurizador y va a parar al reformador. Los gases producto se liberan y se ponen en marcha las siguientes etapas del proceso, con la ventilación pertinente en cada una de las etapas. La temperatura del convertidor del circuito de síntesis se suele ajustar con un calentador de arranque No sé cómo traducir fired. La secuencia completa de arranque puede durar entre uno y dos días. La parada de la instalación es un procedimiento inverso al arranque. Las plantas que producen amoníaco suelen funcionar de manera continua durante largos períodos de tiempo, con interrupciones menores que requieren una parada parcial. Las paradas causadas por fallos técnicos suceden una media de 5,7 veces al año. En estas ocasiones, grandes volúmenes de gases se deben liberar a la atmósfera. Los flujos no suelen alcanzar la mitad de la capacidad total del caudal. El principal problema para controlar la contaminación es cómo eliminar estos gases. Una de las prácticas que se utilizan consiste en liberarlos en lugares seguros. Si el gas de purga del circuito se libera, previamente se suele eliminar el amoníaco con un proceso de depuración u otros métodos. Como alternativa, los gases de ventilación se pueden quemar. Estos gases son muy combustibles, ya que contienen hidrógeno, monóxido de carbono y metano. Si no se queman, se puede producir una ignición espontánea en la parte superior del respiradero/chimenea.

Todos los **catalizadores** de la instalación se deben **sustituir** al final de su vida útil. La vida de un catalizador varía considerablemente según el diseño de la planta [7, UK EA, 1999]. Si se utiliza óxido de zinc como lecho de protección de desulfuración, el sulfuro de zinc resultante también se deberá eliminar periódicamente. Si se emplea gas natural sin a penas azufre, la vida de la carga del óxido de zinc podría superar los 15 años. Para eliminar estos sólidos se suele recurrir a los servicios de un contratista especialista, que procede a recuperar el metal valioso y a eliminar el producto final de forma controlada.

#### 2.2.6 Equipo de almacenamiento y transferencia

Para obtener información más detallada sobre el almacenamiento a granel y el almacenamiento de materiales peligrosos, incluida información específica sobre el almacenamiento de amoníaco, consulte [5, Comisión Europea, 2005] y las referencias que se incluyen en dicho documento.

El amoníaco licuado de las plantas de producción se puede utilizar directamente en las instalaciones posteriores o bien transferirlo a depósitos de almacenamiento.

El amoníaco se suele almacenar utilizando uno de los métodos que se indican a continuación [1, EFMA, 2000]:

- almacenamiento totalmente refrigerado en depósitos de grandes dimensiones con una capacidad típica de entre 10 000 y 30 000 toneladas (hasta 50 000 toneladas);
- esferas o cilindros de almacenamiento presurizados de hasta 3000 toneladas aproximadamente;
- depósitos parcialmente refrigerados.

En las instalaciones diseñadas y construidas correctamente y con un funcionamiento y un mantenimiento adecuados existen muy pocas probabilidades de que se produzcan pérdidas de amoníaco en proporciones peligrosas. Sin embargo, a pesar de que el riesgo residual sea mínimo, una fuga importante en zonas con una elevada densidad de población podría acarrear consecuencias graves. Por ello, es aconsejable construir las instalaciones para almacenar y gestionar el amoníaco a una distancia segura de viviendas, escuelas, hospitales o cualquier zona donde pueda estar presente un número elevado de personas. Asimismo, no es aconsejable que los depósitos de almacenamiento de amoníaco se encuentren cerca de instalaciones con riesgo de incendio o explosión, ya que si se produjeran un incidente se pondría en riesgo la integridad del depósito y aumentarían las posibilidades de causar un vertido accidental de amoníaco al medio ambiente.

## 2.3 Niveles actuales de emisión y consumo

### 2.3.1 Consumo energético

En la Tabla 2.6 se pueden consultar los niveles de consumo energético relativos a la producción de amoníaco. Además, en la Tabla 2.5 se incluye un ejemplo desglosado de los distintos flujos energético.

**Tabla 2.5: Ejemplo de los flujos de energía en una planta de producción de amoníaco (1350 t/d, reformador primario). [13, Barton and Hunns, 2000]**

---

Flujo energético	Porcentaje
Amoníaco del producto	71,9 %
Calor de proceso no recuperado	10,5 %
Turbina del compresor de aire	7,8 %
Turbina del compresor de gas de síntesis	5,7 %
Calor del gas de combustión	2,4 %
Turbina del compresor de refrigeración	1,8 %
Otros	0,6 %
<b>Total</b>	<b>100 %</b>

#### 2.3.1.1 Comparación de las cifras de consumo energético

Comparar las cifras relativas al consumo energético sin conocer con precisión el diseño de la planta y los criterios de evaluación puede llevar a conclusiones erróneas. En primer lugar, hay que tener en consideración el estado del amoníaco producto. Si se suministra amoníaco líquido a temperatura ambiente dentro del perímetro de la instalación, la producción de vapor de amoníaco de 3 bar a la misma temperatura permite ahorrar 0,6 GJ/t de NH<sub>3</sub>. Sin embargo, si se suministra amoníaco líquido a una temperatura de -33 °C, son necesarios 0,3 GJ adicionales por tonelada de NH<sub>3</sub>. Asimismo, la temperatura del medio refrigerante disponible ejerce una influencia considerable. Si la temperatura del agua refrigerante se incrementa de 20 °C a 30 °C, el consumo de energía aumenta 0,7 GJ/t de NH<sub>3</sub>. Para realizar una comparación fiable de distintas plantas, es necesario disponer de un balance energético detallado que incluya todas las importaciones y exportaciones de energía, así como los factores de conversión calórica utilizados para el vapor y la energía. Además, la exportación de energía puede influir positivamente en el consumo energético neto. Por otra parte, la composición del gas también tiene cierta importancia. El contenido de nitrógeno puede resultar ligeramente beneficioso: un 10 % mol de nitrógeno permite ahorrar aproximadamente 0,1 GJ/t de NH<sub>3</sub>, mientras que un contenido de 10 % molde dióxido de carbono añade 0,2 GJ/t de NH<sub>3</sub> al consumo total [15, Ullmanns, 2001].

Tabla 2.6: Niveles de consumo de energía registrados en la producción de amoníaco

Proceso de producción	Materia prima	Combustible	Neto	Observaciones	Fuente
		GJ(LHV)/t de NH <sub>3</sub>			
Reformado con vapor en general	22 – 25	4 – 9	29,3		[6, German UBA, 2000] y referencias en [48, EFMDA, 1995] (actualizado en 2000)
			32 – 35		[1, EFMDA, 2000]
			28,8 – 31,5	Antes de optimizar el consumo energético (1350 t/d, renovada en 1993), Después de aplicar los planes de mejora: estimado 29,4 GJ/t	[13, Barton y Hurns, 2000]
			33,4	Después de la remodelación (1100 t/d, renovada en 1971)	[14, Austrian Energy Agency, 1998]
			30,6	Dependiendo de las condiciones locales, por ejemplo, la temperatura del agua refrigerante	[12, Uhde, 2004]
			27,6 – 30,1	IFFCO Aonla Unidad 1	[26, Dipankar Das, 1998]
			31,5	Tata Fertilizers, Babrala	
			31,0	Nagarjuna Fertilizers	
			32,7		
Reformado con vapor convencional	22,1	7,2 – 9,0			[1, EFMDA, 2000]
				Características principales: Eliminación de CO <sub>2</sub> con disolventes mejorados Refrigeración indirecta del reactor de amoníaco	[3, Comisión Europea, 1997]
Procesos convencionales avanzados			29,2	Uso de partículas catalizadoras más pequeñas Precalentamiento del aire de combustión Recuperación del hidrógeno del gas de purga del reactor de amoníaco	[7, UK EA, 1999]
	23,4	5,4 – 7,2			[1, EFMDA, 2000]
	26	6 – 8			[6, German UBA, 2000]
Reformado primario reducido			28,9	Características principales: Eliminación de CO <sub>2</sub> con disolventes mejorados Refrigeración indirecta del reactor de amoníaco	[3, Comisión Europea, 1997]
				Uso de turbinas de gas para accionar el compresor de aire de proceso	[7, UK EA, 1999]

Proceso de producción	Materia prima	Combustible	Neto	Observaciones	Fuente
		<b>GJ(IHV)/t de NH<sub>3</sub></b>			
Reformado autotérmico con intercambiador de calor	24,8 27,5	3,6 – 7,2 4 – 8			[1, EFMA, 2000] [6, German UBA, 2000]
				<u>Características principales:</u>  Desulfuración a baja temperatura Conversión catalítica isotérmica Uso de catalizador de gas de síntesis de amoniaco dopado con Co Sistemas de eliminación de CO <sub>2</sub> con adsorbente sólido  Suministro de vapor de proceso con saturación de gas de suministro con condensados de proceso	[3, Comisión Europea, 1997]
Oxidación parcial	28,8 29 – 34	5,4 – 9,0 6 – 20	35,1 – 37,8		[1, EFMA, 2000] [6, German UBA, 2000] y referencias en [48, EFMA, 1995] (actualizado en 2000)
			36		
			39 – 42	<u>Características principales:</u>  Unidad Claus Lavado con nitrógeno líquido para la purificación final del gas de síntesis de la oxidación parcial	[3, Comisión Europea, 1997]
			38,7		

<sup>x</sup> El nivel de consumo energético neto depende del factor de conversión específico de la instalación de la electricidad importada y la capacidad de producción de la planta

### 2.3.2 Emisiones de NO<sub>x</sub>

En la Tabla 2.7 se pueden consultar los niveles registrados de emisiones de NO<sub>x</sub> en la producción de amoniaco.

Tabla 2.7: Niveles de las emisiones de NO<sub>x</sub> registradas en la producción de amoniaco

Proceso de producción	Niveles de emisión		Observaciones	Fuente
	NO <sub>x</sub> expresados como NO <sub>2</sub> , gas seco	NO <sub>x</sub> expresados como NO <sub>2</sub> , gas seco		
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	kg/t NH <sub>3</sub>	
Reformado con vapor con reformador primario	200 – 400	98 – 195	0,6 – 1,3	[1, EFEMA, 2000]
Reformado con vapor con reformador primario	142 – 162			Reformador primario con SNCR Eficiencia de reducción 30 – 50 % Escape de amoniaco < 1 – 5 mg/Nm <sup>3</sup>
Reformado con vapor con reformador primario	470			Antes de 1992, sin medidas adicionales
Reformado con vapor en general	200			1992 – 2003, con SNCR
Reformado con vapor en general	150 – 160			2003, sustitución de los 12 quemadores de convección por quemadores con baja emisión de NO <sub>x</sub>
Procesos convencionales avanzados	280			Conseguidos con SNCR
Procesos convencionales avanzados	200 - 400	0,6 – 1,3	0,6 – 1,3	Kemira, Tertre
Procesos convencionales avanzados	200	0,45	0,45	[6, German UBA, 2000] y referencias en el mismo
Procesos convencionales avanzados	157		0,32	Eliminación del amoniaco de los gases de purga y quemado en la sección de síntesis de amoniaco
Procesos convencionales avanzados	155		0,315	Quemadores con baja emisión de NO <sub>x</sub>
Procesos convencionales avanzados	129		0,286	Niveles de 2000 y 2004. Quemadores con baja emisión de NO <sub>x</sub>
				[33, VITO, 2005]

Proceso de producción	Niveles de emisión			Observaciones	Fuente
	NO <sub>x</sub> expresados como NO <sub>2</sub> , gas seco				
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	kg/t NH <sup>3</sup>		
Reformado primario reducido	90	0,27		<p>Sólo se pueden conseguir unos niveles aproximados de emisión de NO<sub>x</sub> de 0,3 kg/t si el aire<sup>x</sup> se precalienta con gas residual procedente de la turbina de gas, donde la concentración de oxígeno es baja y la de CO<sub>2</sub> alta. Si el precalentamiento del aire alcanza un nivel considerable y no se pueden utilizar los gases residuales de la turbina de gas, las emisiones de NO<sub>x</sub> pueden alcanzar los 130 mg/Nm<sup>3</sup> o 0,39 kg/t de NH<sub>3</sub>.</p> <p>Eliminación del amoníaco de los gases de purga y de vaporización instantánea (flash) en la sección de síntesis de amoníaco</p> <p>Quemadores con baja emisión de NO<sub>x</sub></p>	[3, Comisión Europea, 1997]
Reformado autotérmico con intercambio de calor <sup>*</sup>	80	0,175 <sup>xx</sup>	Calentador de aire de proceso	Calentador de aire de proceso	[1, EFEMA, 2000]
	20		Caldera auxiliar	Caldera auxiliar	[3, Comisión Europea, 1997]
	< 700		Caldera auxiliar	Caldera auxiliar	[1, EFEMA, 2000]
Oxidación parcial	560	1,04	Caldera auxiliar con quemador con baja emisión de NO <sub>x</sub>		
	185	0,41	Sobrecalentador con quemador con baja emisión de NO <sub>x</sub>	Sobrecalentador	[3, Comisión Europea, 1997]
	200 – 450		Sobrecalentador		
	350	0,056	Postcombustión térmica Claus		
	200 – 450	0,2 – 0,5	Sobrecalentador		[6, German UBA, 2000]
	700	1,3	Caldera auxiliar		[28, Comentarios sobre D2, 2004]
	500	0,56 <sup>z</sup>	Sobrecalentador		
	900	334	Postcombustión térmica		

<sup>x</sup> La fuente no ha especificado si el aire de proceso o de combustión se precalienta <sup>xx</sup> Total, incluido el valor equivalente de la importación de electricidad

### 2.3.3 Otros niveles de consumo

Tabla 2.8: Otros niveles de consumo registrados en la producción de amoníaco

Proceso	Unidad	Observaciones	Referencia
Vapor de proceso	Reformado con vapor	0,6 – 0,7 kg/kg NH <sub>3</sub>	Con conversión estequiométrica
	Oxidación parcial	1,5	Abastecimiento total con una proporción S/C de 3,0
	Reformado convencional con vapor	1,6	Para todas las líneas de producción de Agrolinz Melamin
	Oxidación parcial	1,2	Abastecimiento total
Aire de proceso		1,1	Equivale a 0,85 kg de N <sub>2</sub> /kg de NH <sub>3</sub> . Los niveles son un 50 – 100 % más elevados con reformado primario reducido
		4	Aire introducido en la unidad de separación de aire
Agua de suministro de la caldera		0,7 – 1,5 kg/kg de NH <sub>3</sub>	El vapor de proceso consumido se debe reponer con agua externa, siempre que todos los condensados de vapor se reciclen. La cantidad dependerá de si el condensado de proceso se recicla o no. En la práctica, es posible que se produzcan pequeñas pérdidas adicionales y que se deban permitir posibles importaciones/exportaciones de vapor. El aire y/o agua de refrigeración variará según el emplazamiento
Disolventes	0,02 – 0,04 kg/t de NH <sub>3</sub>	La causa principal de pérdidas de los disolventes son las fugas. El nivel equivale aproximadamente a 2 kgh en una planta de capacidad típica	[1, EFEMA, 2000, 6, German UBA, 2000, 9, Austrian UBA, 2002]
Aditivos	Eliminación del CO <sub>2</sub>	Los aditivos de tratamiento estándar y los agentes de regeneración se utilizan en las unidades de depuración de agua de alimentación de la caldera. Las cifras de consumo deberían ser muy similares a las de una planta con caldera de vapor estándar situada en el mismo emplazamiento	
	Hidrodesulfuración	1	
	Eliminación de azufre	5	
	Reformado primario	5	
Sustitución del catalizador	Reformado secundario	4	Cifras aproximadas de consumo, obtenidas a partir de los volúmenes medios de relleno y, normalmente, con períodos de funcionamiento recomendados para una planta de reformado convencional a base de gas. El uso equivale a una capacidad de 1500 t/d. El uso actual en las plantas existentes y nuevas puede variar considerablemente
	Conversión catalítica a alta temperatura	10 m <sup>3</sup> /a	
	Conversión catalítica a baja temperatura	20	
	Metanización	2	
	Síntesis	10	

### 2.3.4 Otros niveles de emisión

La Tabla 2.9 muestra otros niveles de emisión registrados en la producción de amóniaco.

**Tabla 2.9: Otros niveles de emisión registrados en la producción de amóniaco**

Parámetro	Proceso	Nivel de emisión			Observaciones	Referencia
		mg/Nm <sup>3</sup>	kg/t NH <sup>3</sup>	ppmv		
CH <sup>4</sup>		10			Proceso Selexol	
CH <sup>4</sup>	De la desorción de CO <sub>2</sub>	72			Proceso Benfield	
CO		125			Proceso Selexol	
CO		0,4				
					Con un nivel de azufre < 0,5 mg/Nm <sup>3</sup> en el gas natural. Si el contenido de azufre del gas natural es más elevado, se obtendrán unos niveles más altos de SO <sub>2</sub>	[9, Austrian UBA, 2002]
SO <sub>2</sub>	Del reformador primario	< 0,1				
					Dependiendo del combustible, se puede calcular con un balance de masa	
SO <sub>2</sub>	Reformador primario convencional con vapor a base de gas	0,1 – 2	< 0,01			
CO		< 10	< 0,03			
CO <sub>2</sub>			500			
CO				30		
Polvo						
H <sub>2</sub> S	Oxidación parcial	< 50		0,3		
Metanol				< 100		
CO		95	0,105	100		
Metanol		876	1,526			
H <sub>2</sub> S	Oxidación parcial, sobrecalentador	0,1				
SO <sub>2</sub>		7				
Metanol	Oxidación parcial, eliminación de CO <sub>2</sub>					
SO <sub>2</sub>	Oxidación parcial, postcombustión térmica	4500	1,676	600		
CO	Oxidación parcial, postcombustión térmica	100	0,034			
BOD	Oxidación parcial, condensado de proceso				80 mg/l, entrada de la unidad de depuración	[28, Comentarios sobre D2, 2004]

Parámetro	Proceso	Nivel de emisión mg/Nm <sup>3</sup>	kg/t NH <sup>3</sup>	ppmv	Observaciones	Referencia
Partículas		10				
Metanol	Oxidación parcial, sobrecalentador	140				
H <sub>2</sub> S		0,5				
CO	Oxidación parcial, sobrecalentador	7	0,016			
Metanol		94	0,210			
H <sub>2</sub> S		0,3	0,001			
CO	Oxidación parcial, caldera auxiliar	8	0,016			
Partículas		4,3	0,008			
Hidrocarburos		9	0,017			
SO <sub>2</sub>	Oxidación parcial, unidad Claus	1060	1,98			
SO <sub>2</sub>		2 % del contenido de S en el combustible				
SO <sub>2</sub>						
CO	Oxidación parcial, oxidador térmico después de la unidad Claus	5	0,001			
Partículas		4	0,008			
Hidrocarburos		9	0,001			
NH <sub>3</sub>	Oxidación parcial, emisión al agua		0,130			
Partículas	Reformador primario	5				
SO <sub>2</sub>	Síntesis de amoníaco, después del lavador de gas de purga	75	0,040			
CO	Emissions fugitivas			1 tonelada de NH <sub>3</sub> /a		
Partículas	Proceso convencional avanzado, emisiones al agua		0,028	Desorción ( <i>stripping</i> ) de los condensados de proceso y reciclaje en el agua de alimentación de la caldera		
Hidrocarburos						
NH <sub>3</sub>	Reformado primario reducido, emisiones al agua					
CO	Reformado autotérmico con intercambio de calor, emisiones al agua		0,080	Sin importancia		
Partículas				Suministro de vapor de proceso mediante la saturación del gas de alimentación con condensados de proceso		
Hidrocarburos	Emissions al agua antes de la instalación de una unidad de desorción ( <i>stripping</i> )		0,7	25 m <sup>3</sup> /h		
NH <sub>3</sub>	Escape de NH <sup>3</sup> de la SNCR en el reformador primario	0,8	49 m <sup>3</sup> /h	Medido 4 veces/a		
CO	Gas de purga de la síntesis de amóniaco			18 kg NH <sup>3</sup> /a		
Partículas	Síntesis de amoníaco, emisiones a la atmósfera					
Hidrocarburos						
CO		0,014				
Hidrocarburos		0,011				
NH <sub>3</sub>		0,032				
CO		0,006				
Hidrocarburos		0,009				
Residuos	En general					
CO	Catalizadores y tamices moleculares	0,2				
Hidrocarburos	Catalizadores gastados, agotados, 13 ta	0,07				
Residuos	Catalizadores gastados, agotados, 31 ta	0,09				

## 2.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD

En el apartado 2.2.3 se describe el proceso de reformado convencional con vapor. El proceso de oxidación parcial se puede consultar en el apartado 2.2.4.

### 2.4.1 Procesos convencionales avanzados

#### Descripción

Las distintas etapas del proceso de reformado convencional con vapor están integradas en cuanto al flujo másico y energético. Después de años de investigación, se ha conseguido reducir considerablemente el consumo energético mejorando los componentes existentes del proceso. Además, el equipo y la maquinaria que se utilizan hoy en día permiten alcanzar una eficiencia termodinámica notable y ofrecen un elevado grado de fiabilidad. En este tipo de instalaciones, se suele registrar más de un 93 % de disponibilidad en línea. Las características más habituales de las plantas con procesos convencionales son las siguientes:

- Reformador primario de alto rendimiento con presiones elevadas de hasta 40 bar;
- Uso de quemadores con baja emisión de  $\text{NO}_x$ ;
- Aire estequiométrico en el reformado secundario (proporción estequiométrica de H/N);
- Sistema de eliminación de  $\text{CO}_2$  de bajo consumo energético.

Las diferencias entre las configuraciones que ofrecen los distintos contratistas suelen residir en la optimización de la distribución y los distintos diseños de maquinaria que utilizan. A continuación se incluyen algunos ejemplos concretos de técnicas aplicadas:

- Aumentar las temperaturas de la alimentación compuesta y aire de proceso respetando las limitaciones actuales de los estándares metalúrgicos para la construcción. Este aumento permite reducir la combustión e incrementar la presión de funcionamiento del reformador, que permite ahorrar energía para la compresión del gas de síntesis;
- Utilizar el calor recuperado después del reformador secundario para producir y sobrecalentar el vapor;
- Emplear diseños mejorados de reactores catalíticos de alta temperatura para proporciones reducidas de vapor y carbono;
- Utilizar modelos de convertidor de amoníaco con catalizadores de tamaño reducido para conversiones más elevadas;
- Garantizar la recuperación eficiente de un porcentaje elevado de la energía calorífica, térmica de reacción que se produce durante la síntesis de amoníaco extrayendo el calor del circuito de síntesis de amoníaco y utilizándolo para obtener vapor de alta presión;
- Aplicar un sistema de condensación y refrigeración del amoníaco de gran eficiencia.

Las condiciones específicas de combustión del reformador primario suelen producir unas emisiones considerables de  $\text{NO}_x$  durante el proceso convencional. Los quemadores con baja emisión de  $\text{NO}_x$  permiten rebajar estos niveles, aunque las emisiones de  $\text{NO}_x$  seguirán siendo relativamente elevadas.

#### Beneficios ambientales obtenidos

En comparación con los procesos convencionales, esta técnica permite obtener los siguientes beneficios ambientales:

- Menor calentamiento del reformador y, por lo tanto, reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ ;
- Ahorro energético.

Para obtener más información sobre los niveles de emisiones y consumos, consulte:

- La Tabla 2.6, para el consumo energético;
- La Tabla 2.7 para las emisiones de  $\text{NO}_x$ ;
- La Tabla 2.8 y la Tabla 2.9 para otros niveles.

### **Efectos cruzados**

- Nivel de emisiones de NOx relativamente alto.

### **Información operativa**

Véase el apartado «Descripción».

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes. En las instalaciones existentes, cada caso se debe evaluar de manera independiente.

### **Aspectos económicos**

Seguramente comporta una reducción de los costes.

### **Motivo principal para su aplicación**

Optimización de la planta y reducción de los costes.

### **Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[1, EFMA, 2000, 3, Comisión Europea, 1997].

## **2.4.2 Procesos con reformado primario reducido e incremento del aire de proceso**

### **Descripción**

Algunos procesos están diseñados para un reformado primario reducido transfiriendo parte del trabajo al reformador secundario a causa de la baja eficiencia marginal del reformador primario. En la Tabla 2.10 se incluyen las modificaciones características de este sistema, en comparación con el proceso convencional.

Tabla 2.10: Características de los procesos con reformado primario reducido

Etapa del proceso	Descripción
<b>Disminución de la combustión en el reformador primario</b>	Con esta configuración, parte de las funciones del reformador primario se transfieren al reformador secundario y, de este modo, se reduce el nivel del reformado primario. Como consecuencia, disminuye la combustión y, con ello, la formación de $\text{NO}_x$ . El suministro de calor en el reformador primario se reduce y la temperatura de salida del proceso disminuye a unos 700 °C. Además, la eficiencia de combustión aumenta y el tamaño y coste del reformador primario disminuyen. Gracias a unas condiciones de funcionamiento más moderadas, se prolonga la vida de los tubos de catalizador y el colector de salida. La intensidad del reformado disminuye debido al menor suministro de calor y temperatura. La proporción de vapor y carbono es ligeramente más baja que con el método convencional.
<b>Incremento del suministro de aire de proceso al reformador secundario</b>	A causa de la disminución del suministro de calor en el reformador primario, es necesario aumentar la combustión interna para conseguir aproximadamente el mismo grado de reformado total. En este tipo de proceso, el escape de metano, que es ligeramente mayor, es aceptable, ya que la mayor parte del metano se elimina en una etapa de purificación criogénica. La cantidad de aire de proceso necesario es hasta un 50 % mayor que en el proceso convencional. Como resultado, la capacidad de compresión debe ser más elevada y el consumo energético es mayor. El compresor de aire de proceso puede funcionar con una turbina de gas, y el gas de escape de la turbina se puede utilizar como aire de combustión en el reformador primario. Si se utiliza una turbina de gas, se puede exportar cierta cantidad de exceso de vapor.
<b>Conversión catalítica, eliminación del <math>\text{CO}_2</math> y metanización</b>	Estos pasos no se diferencian de manera significativa del proceso convencional. Véase la Tabla 2.6.
<b>Purificación final criogénica</b>	En el proceso de purificación, el exceso de nitrógeno, la mayor parte del metano residual y parte del argón se eliminan del gas de síntesis mediante un proceso de condensación a una temperatura aproximada de -180 °C. La mezcla de metano y nitrógeno separados se utiliza como combustible en el reformador primario. El gas de síntesis purificado casi no contiene impurezas, a excepción de una pequeña cantidad de argón, helio y metano. En comparación con el proceso convencional, el elevado grado de pureza permite eliminar una cantidad de gas de purga considerable del circuito de síntesis de amoníaco. El gas de vaporización instantánea (flash), que se forma en el proceso de despresurización del amoníaco condensado, todavía contiene una pequeña cantidad de argón en el circuito. La energía de refrigeración se obtiene gracias a la expansión del flujo principal de gas en una turbina de expansión y mediante la expansión de la fracción de gas residual que contiene metano.
<b>Síntesis de amoníaco</b>	La eliminación de casi todas las impurezas del gas de síntesis de reposición representa una mejora significativa, en comparación con la purificación convencional mediante metanización. El aumento de la conversión por paso y la reducción del flujo de purga permiten aumentar la eficiencia del circuito de síntesis de amoníaco.

### Beneficios ambientales obtenidos

Las principales mejoras son:

- Menor formación de  $\text{NO}_x$ ;
- Minimización del consumo energético;
- Mayor eficiencia de combustión en el reformador primario;
- Prolongación de la vida de los tubos de catalizador y el colector de salida;
- Aumento de la conversión por paso y reducción del flujo de purga, que permiten aumentar la eficiencia del circuito de síntesis de amoníaco.

Para obtener más información sobre los niveles de emisión y consumo, consulte:

- La Tabla 2.6 para el consumo energético;
- La Tabla 2.7 para las emisiones de NO<sub>x</sub>;
- La Tabla 2.8 y la Tabla 2.9 para otros niveles.

### **Efectos cruzados**

- Mayor consumo energético para la compresión debido a la mayor cantidad de aire de proceso necesaria.

### **Información operativa**

Véase el apartado «Descripción».

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en instalaciones nuevas.

### **Aspectos económicos**

Seguramente comporta una reducción de los costes.

### **Motivo principal para su aplicación**

Optimización de la planta y reducción de los costes.

### **Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[1, EFMA, 2000, 3, Comisión Europea, 1997].

## **2.4.3 Reformado autotérmico con intercambio de calor**

### **Descripción**

Desde un punto de vista termodinámico, utilizar el calor de alto nivel del gas de salida del reformador secundario y el gas de combustión del reformador primario –ambos con temperaturas en torno a los 1000 °C– para obtener vapor de agua resulta poco económico. Las últimas investigaciones permiten reciclar este calor en el mismo proceso utilizando la capacidad calorífica del gas del reformador secundario en un reformador primario creado recientemente (reformador calentado con gas, reformador con intercambio de calor). De este modo, se elimina la necesidad de disponer de un horno de combustión para el reformador. Sin embargo, con este diseño autotérmico, para que el reformador secundario alcance un óptimo balance térmico, es necesario disponer de excedente de aire o aire enriquecido con oxígeno.

Para aplicar el calor necesario a los tubos de reformado para la reacción de reformado se utiliza gas caliente de proceso procedente del reformador secundario. Si se utiliza un reformador primario con intercambio de calor, se debe suministrar exceso de aire al reformador secundario para garantizar el correcto balance térmico entre ambas etapas. Como resultado, se produce una cantidad sobreestequiométrica de nitrógeno en el gas. En esta técnica, el reactor catalítico de alta temperatura y el reactor catalítico de baja temperatura son sustituidos por un solo reactor catalítico isotérmico de temperatura media que utiliza calor de la conversión catalítica para saturar el gas de proceso con vapor y reciclar los condensados de proceso. Por otro lado, se emplea un sistema de «adsorción con modulación de presión» (PSA) para eliminar el dióxido de carbono y el monóxido de carbono y metano residuales, y producir un gas de síntesis purificado. Para eliminar el exce-

dente de nitrógeno, se puede incorporar un sistema de purificación criogénica. Asimismo, para simplificar el proceso, se puede instalar un convertidor de síntesis modificado con un catalizador mejorado que permita obtener una presión de síntesis general más reducida.

Existen otras configuraciones del reformador primario con intercambio de calor que incluyen otras etapas para la reacción catalizadora, la purificación del gas de síntesis y la síntesis de amoníaco distintas de las descritas en las últimas líneas. En una de estas configuraciones alternativas, sólo un tercio de la alimentación atraviesa el reformador con intercambiador, mientras que la cantidad restante se envía directamente al reformador secundario (autotérmico), que utiliza aire enriquecido (30 % de O<sub>2</sub>) en lugar de exceso de aire. Para la síntesis de amoníaco, se emplea un catalizador nuevo a base de rutenio.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Reducción significativa de las emisiones a la atmósfera gracias a la eliminación del gas de combustión del reformador primario;
- Las emisiones de NO<sub>x</sub> se pueden reducir en un 50 % o más, dependiendo de la magnitud de la combustión auxiliar en la instalación comparada con la combustión del reformado convencional con vapor.

Para obtener más información sobre los niveles de emisión y consumo, consulte:

- La Tabla 2.6 para el consumo energético;
- La Tabla 2.7 para las emisiones de NO<sub>x</sub>;
- La Tabla 2.8 y la Tabla 2.9 para otros niveles.

### **Efectos cruzados**

- En algunos casos, resulta necesario importar energía para accionar el equipamiento mecánico;
- El consumo energético total es mayor que con otras configuraciones de reformado con vapor.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en instalaciones nuevas.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

### **Motivo principal para su aplicación:**

En las plantas que disponen de esta configuración, el arranque es más rápido.

### **Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[1, EFMA, 2000, 3, Comisión Europea, 1997], hasta ahora se han construido y están en funcionamiento siete instalaciones, con una capacidad de 350 a 1070 toneladas diarias.

## 2.4.4 Remodelación: aumento de la capacidad y mejora de la eficiencia energética

### Descripción

Una instalación de producción de amoníaco con reformado primario reducido de 20 años de antigüedad (1100 t/d) se modernizó con el objetivo de mejorar la eficiencia de la combinación del horno del reformador primario y la turbina de gas. Para ello, se incorporó una etapa de precalentamiento de la alimentación compuesta del horno y se instaló una turbina de gas de alta eficiencia, cuyas condiciones de funcionamiento se pueden adaptar para que satisfaga las necesidades de oxígeno del horno. La Tabla 2.11 proporciona información general sobre las medidas aplicadas.

### Beneficios ambientales obtenidos

- reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$  a  $< 200 \text{ mg/Nm}^3$  gracias al bajo excedente de oxígeno;
- reducción del consumo energético (antes y después de la remodelación) de 36,0 a 31,1 GJ/t (combustible + suministro);
- consumo energético neto después de la remodelación: 30,6 GJ/t.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

### Aplicabilidad

Esta técnica integrada se puede aplicar en instalaciones existentes de reformado con vapor.

### Aspectos económicos

Inversión total: 5 700 000 EUR

El periodo esperado de recuperación de la inversión es inferior a un año.

### Motivo principal para su aplicación

Beneficios ambientales y reducción de los costes.

### Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[14, Austrian Energy Agency, 1998], [74, Versteele and Crowley, 1997], unidad C de amoníaco de Yara, Sluiskil.

Tabla 2.11: Algunas de las medidas aplicadas para remodelar una instalación de 20 años de antigüedad

Medida	Descripción
<b>Precalentamiento prolongado de la alimentación de hidrocarburo/vapor de agua</b>	Para reducir el consumo de gas combustible, se redujo el rendimiento de la sección radiante gracias al precalentamiento prolongado de la mezcla de hidrocarburo y vapor de agua antes de introducirla en los tubos de catalizador. Este precalentamiento se consiguió instalando un nuevo serpentín altamente aleado de precalentamiento de la alimentación compuesta en la sección de convección del horno. De este modo, el calor radiante queda sustituido por calor disponible en la sección de convección con una temperatura suficientemente alta.
<b>Nueva turbina de gas</b>	Otro factor clave para ahorrar gas de combustión fue la instalación de una turbina de gas de segunda generación. La cantidad de oxígeno disponible en los gases de escape de esta máquina es muy similar a las necesidades de oxígeno del horno del reformador primario. De este modo, se minimiza el flujo que atraviesa la sección radiante del horno y las altas temperaturas necesarias en la cámara de combustión se pueden alcanzar con un consumo menor de gas de combustión.
<b>Modificaciones en los quemadores</b>	A causa del poco excedente de oxígeno, los quemadores del horno se tuvieron que modificar para garantizar una distribución adecuada de los gases de emisión de la turbina en los quemadores. Este aspecto es importante para conseguir la total combustión del combustible del horno y garantizar una producción uniforme de calor en la cámara de combustión. La uniformidad del calor resulta vital para mejorar la vida útil de los tubos de catalizador, ya que el sobrecalentamiento localizado de los tubos puede ser la causa de fallos prematuros en los mismos. Después de la remodelación, la energía que produce la nueva turbina de gas es suficiente para accionar el compresor de aire de proceso. Por lo tanto, la turbina de vapor accesoria se eliminó. Los gases de emisión de la turbina de gas alcanzan una temperatura aproximada de 520 °C y todos los gases de escape atraviesan la sección radiante para proporcionar el oxígeno suficiente para realizar la combustión en el horno.
<b>Nueva disposición de los serpentines de convección y superficie adicional</b>	A causa de la disminución del rendimiento de combustión y puesto que un porcentaje mayor del calor total es absorbido en el proceso de reformado (serpentín de precalentamiento de la alimentación compuesta+ tubos radiantes), la carga térmica en el resto de la sección de convección queda reducida. Por este motivo, todos los serpentines de convección de la sección de recuperación de calor se verificaron para comprobar que cumplían con los requisitos del proceso de remodelación y, en los casos en los que resultó necesario, se añadió superficie adicional. La reorganización de los serpentines de convección, que forma parte del proyecto de remodelación del horno, también permitió alcanzar otro objetivo: optimizar la conservación térmica reduciendo las pérdidas de la chimenea.
<b>Mantenimiento</b>	En torno a un 50 % del aumento de la eficiencia se consigue reestableciendo el estado original de la instalación, por ejemplo, eliminando las fugas.

## 2.4.5 Prereformado

### Descripción

Antes del reformador primario se instala un prereformador que, junto con un proyecto adecuado a ahorro de vapor, permite reducir el consumo energético y disminuir ligeramente las emisiones de  $\text{NO}_x$ . El prereformado se lleva a cabo antes del reformador primario en un lecho catalizador que funciona adiabáticamente. El gas refrigerado se debe recalentar antes de introducirlo en el reformador primario. La carga de trabajo del reformador primario disminuye, ya que requiere menos combustión (menos emisiones de  $\text{NO}_x$ ), factor que, a su vez, permite reducir la proporción de S/C (ahorro energético).

### Beneficios ambientales obtenidos

- Reducción de la carga térmica de hasta un 5 – 10 % (menor consumo energético);
- Reducción de las emisiones a la atmósfera.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información.

### Aplicabilidad

Esta técnica integrada se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes con reformado convencional con vapor y reformado primario reducido.

### Aspectos económicos

La reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$  y el uso del excedente de vapor de una fuente adyacente comportan un ahorro general de los costes.

### Motivo principal para su aplicación

Conversión de los ahorros de vapor en ahorros de gas combustible.

### Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[3, Comisión Europea, 1997], [73, Riezebos, 2000].

## 2.4.6 Auditorias energéticas

### Descripción

El objetivo de una auditoría energética es describir las características del consumo energético de una planta de proceso compleja de grandes dimensiones y detectar las oportunidades para mejorar la eficiencia energética. Para realizar una auditoría energética detallada, hay que dedicar una gran cantidad de tiempo y esfuerzos, por lo que se suelen observar una serie de etapas estructuradas. Estas etapas permiten determinar el potencial de mejora con el gasto mínimo e indican distintos puntos en los que se pueden tomar decisiones

para continuar con un estudio más profundo, dependiendo de los ahorros potenciales que se hayan identificado. Un enfoque por etapas de una auditoría energética suele incluir los siguientes puntos:

### *Etapa 1: evaluación comparativa preliminar*

Esta etapa proporciona una evaluación inicial rápida del potencial para mejorar el consumo energético. Para realizar la evaluación, se realizan algunas preguntas básicas sobre el rendimiento de la planta, el historial de modificaciones y el consumo de suministros. Los datos obtenidos se comparan con estándares del sector y, de este modo, se obtiene una indicación general de las posibilidades de mejora del consumo energético de la unidad.

### *Etapa 2: auditoría preparatoria*

Esta etapa requiere un conocimiento más completo del funcionamiento de la planta, incluido el balance térmico y de materia de la instalación. Esta auditoría permite obtener una lista de varios cambios simples que podrían suponer una mejora rápida en el rendimiento de la planta. Además, también indica qué ámbitos se podrían estudiar con más detalle.

### *Etapa 3: auditoría energética detallada*

La tercera etapa del proceso de auditoría energética implica una evaluación más concreta del funcionamiento de la planta y el alcance de la mejora. Una auditoría detallada se divide en los siguientes pasos:

- recabar información;
- realizar hipótesis de base;
- llevar a cabo conversaciones *in situ*;
- desarrollar y evaluar las modificaciones pertinentes;
- realizar análisis e informes.

## **Beneficios ambientales obtenidos**

- Proporciona la bases para elaborar estrategias de mejora.

## **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

## **Información operativa**

No se ha obtenido información.

## **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

[18, J. Pach, 2004]: la evaluación *rutinaria* de la eficiencia energética incluye los siguientes puntos:

- Calcular el consumo energético diaria o semanalmente;
- Realizar una conciliación mensual o trimestral de la producción de amoníaco;
- Llevar a cabo un control rutinario de las operaciones de las unidades clave para detectar pérdidas anormales;
- Realizar un análisis rutinario de la disponibilidad y la demanda de vapor de agua;
- Llevar a cabo las reparaciones y el mantenimiento necesarios para el aislamiento;
- Detectar las oportunidades más adecuadas para mejorar la eficiencia energética.

En una instalación de ejemplo se emplea la siguiente lista de control diario:

Tabla 2.12: Ejemplo de una lista de control diaria de una instalación de producción de amoníaco

Lista de control energético de la planta de producción de amoníaco				
Fecha de realización:				
Descripción	Unidad	Estándar	Real	Observaciones
<b>Sección de reformado</b>				
Exceso de oxígeno (O <sub>2</sub> AT11)	%	0,8 – 1,2		
Estado de la llama del quemador		Llana, sin humo		
<b>Sistema de eliminación del CO<sub>2</sub>/metanización</b>				
Vapor necesario/real	t/h			
Flujo de solución pobre necesario/real	m <sup>3</sup> /h			
<b>Sistema de vapor</b>				
SiO <sub>2</sub> en la purga según el laboratorio	ppm			
Estado del respiradero de KS (visual)		Sin vapor		
O <sub>2</sub> PV302 op	%	0		
Descenso op de KS/HS	%	< 1		
Salida del gas de proceso, si existe				
Estado del quemador (visual)		Sin llama		
<b>Energía específica</b>				
Energía específica (suministro)	GJ/t	24,33		
Energía específica (combustible)		6,53		
Energía específica (suministro + combustible)		30,86		
Energía específica incluidos los suministros, objetivo		32,38		
Verificado por:	Revisado por:			

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

### Motivo principal para su aplicación

Beneficios ambientales y reducción de los costes.

### Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[13, Barton and Hunns, 2000, 18, J. Pach, 2004, 71, Maxwell and Wallace, 1993].

## 2.4.7 Sistema de control avanzado del proceso

### Descripción

En 2004, se aplicó satisfactoriamente un sistema de control avanzado del proceso en una planta de producción de amoníaco. El control avanzado del proceso es un sistema basado en modelos y su aplicación no causó ningún impacto negativo relevante en el funcionamiento de la planta ni tampoco fue necesario realizar ninguna parada. Gracias a la instalación en línea de este sistema en la instalación de ejemplo, se ha registrado una producción estable y con unos niveles sin precedentes.

El sistema de control avanzado del proceso ofrece una optimización **ponderada y jerárquica**. **Jerárquica** porque existen distintos tipos de problemas de optimización. Cuando un tipo de problema se ha solucionado y, por lo tanto, existen más grados de libertad, se procede a solventar el siguiente tipo, por orden de prioridad. Gracias a esta característica, el sistema de control avanzado del proceso se puede utilizar para reforzar estrategias de control adaptadas a situaciones concretas, por ejemplo, cuando la seguridad de la planta tiene prioridad ante la calidad o cuando la calidad tiene prioridad ante el ahorro energético. **Ponderado** porque una de las variables del problema de optimización adquiere más importancia que otra (por ejemplo, porque acarrea unos costes más altos).

### **Beneficios ambientales obtenidos**

En la instalación de ejemplo de referencia, se obtuvieron unas mejoras significativas en la capacidad de producción y/o el consumo energético.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. La instalación del sistema de control avanzado del proceso estaba planificada para 2005 en la unidad D de amoníaco de la misma empresa, que también tiene previsto instalar este sistema en otras unidades.

### **Aspectos económicos**

Reducción significativa de los costes. En esta instalación de ejemplo, la inversión se empezó a recuperar durante la etapa inicial del proyecto, cuando se revisaron y reconsideraron el control completo y la estrategia de funcionamiento de la planta.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes en la instalación de ejemplo.

### **Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[19, IPCOS, 2004], unidad E de amoníaco de Yara, Sluiskil.

## **2.4.8 Uso de una turbina de gas para accionar el compresor de aire de proceso**

### **Descripción**

Cuando se emplea una turbina de vapor de condensación para accionar el compresor de aire de proceso, más de la mitad de la energía que contiene el vapor se transfiere al medio de refrigeración y, como consecuencia, se pierde. Como alternativa, se puede instalar una turbina de gas para hacer funcionar el compresor de aire de proceso y utilizar los gases de escape calientes, que todavía contienen oxígeno suficiente, como aire de combustión precalentado en el reformador primario. Utilizando esta técnica se puede alcanzar una eficiencia global de más del 90 % en las operaciones de accionamiento y precalentamiento. El precalentamiento del aire de combustión permite ahorrar combustible para la combustión del reformador, pero el incremento de las temperaturas de llama puede potenciar la formación de  $\text{NO}_x$ .

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Ahorros energéticos considerables.

**Efectos cruzados**

- Aumento potencial de las emisiones de NO<sub>x</sub>.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Esta técnica integrada se puede aplicar en instalaciones nuevas con reformado con vapor y se suele emplear en instalaciones con reformado primario reducido.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997].

## 2.4.9 Unidad Claus y tratamiento de gas de cola combinados

**Descripción**

En una unidad Claus, una parte del H<sub>2</sub>S se quema y genera SO<sub>2</sub> que, a continuación, reacciona con el H<sub>2</sub>S restante en un catalizador y produce azufre elemental condensado de la fase gaseosa. Los procesos Claus, que se emplean con distintas configuraciones, son técnicas vanguardistas para la recuperación del azufre de los flujos que contienen H<sub>2</sub>S. Para recuperar una mayor cantidad de azufre, se aplica un tratamiento posterior del gas de cola.

Para obtener información más detallada sobre las unidades Claus y el tratamiento posterior del gas de cola, consulte [8, Comisión Europea, 2002].

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Recuperación del azufre con una eficiencia del 98,66 % al 99,99 % combinando una unidad Claus con un proceso de tratamiento del gas de cola [8, Comisión Europea, 2002].

**Efectos cruzados**

Véase [8, Comisión Europea, 2002].

**Información operativa**

Véase [8, Comisión Europea, 2002].

## Aplicabilidad

Esta técnica se puede aplicar en instalaciones de oxidación parcial nuevas y existentes.

## Aspectos económicos

Véase [8, Comisión Europea, 2002].

## Motivo principal para su aplicación

Véase [8, Comisión Europea, 2002].

## Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[3, Comisión Europea, 1997, 8, Comisión Europea, 2002].

## 2.4.10 Reducción no catalítica selectiva (SNCR) en el reformador primario

### Descripción

El proceso de reducción no catalítica selectiva (SNCR) es una medida secundaria que permite reducir los óxidos de nitrógeno que se forman en el gas de combustión de la unidad de combustión. En la unidad de SNCR, se inyecta aditivo y los óxidos de nitrógeno reaccionan y generan nitrógeno y agua. Esta unidad funciona sin catalizador a una temperatura entre 850 °C y 1100 °C. En las instalaciones de producción de amoníaco, el amoníaco se suele utilizar como agente reductor, puesto que está disponible en el mismo emplazamiento.

La variación de temperatura posee una importancia considerable, ya que, si se superan los límites, el amoníaco se oxida y aumentan las emisiones de  $\text{NO}_x$ , mientras que por debajo de estos parámetros, el índice de conversión es demasiado bajo y se producen emisiones de amoníaco sin convertir a la atmósfera. Además, el patrón de temperatura varía según la carga en la sección de convección. Para ajustar la variación de temperatura necesaria con la inyección de amoníaco, son necesarios varios niveles de inyección.

La reacción de los óxidos de nitrógeno y el amoníaco/urea en agua y nitrógeno depende en gran medida de la temperatura y el tiempo de retención dentro de la franja de temperatura necesaria, así como de la proporción de amoníaco y óxidos de nitrógeno. Como se ha mencionado anteriormente, la variación de temperatura del amoníaco y el amoníaco cáustico varía entre 850 °C y 1000 °C, con una temperatura óptima de 870 °C. Comparativamente, cuando se emplea urea, la variación de temperatura es más amplia (de 800 °C a 1100 °C), con una temperatura óptima de 1000 °C.

El tiempo de retención dentro de la variación de temperatura necesaria es de entre 0,2 y 0,5 segundos. En este caso también es necesario optimizar la relación molar entre el  $\text{NH}_3$  y los  $\text{NO}_x$ . El porcentaje de eliminación de  $\text{NO}_x$  mejora con una proporción mayor, pero el escape de amoníaco también aumenta y, por lo tanto, las unidades posteriores sufren una mayor contaminación (por ejemplo, intercambiadores de calor, conductos de gas de combustión). Para compensar estos dos efectos negativos, se estima que la proporción óptima de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}_x$  se sitúa entre 1,5 y 2,5.

### Beneficios ambientales obtenidos

Generalmente, con un sistema de SNCR se puede obtener una reducción de entre un 40 % y un 70 % [11, Comisión Europea, 2003].

En Austria, las plantas de producción de amoníaco que disponen de SNCR en el reformador primario han registrado una reducción de  $\text{NO}_x$  de entre un 30 % y un 50 % y niveles de emisiones que oscilan entre 140 y 160 mg/Nm<sup>3</sup>. El límite del escape de amoníaco es de 10 mg/Nm<sup>3</sup> [9, Austrian UBA, 2002].

El escape de amoníaco es de 1 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> [17, segunda reunión del GT, 2004].

## Efectos cruzados

La mayoría de problemas de las aplicaciones de SNCR están relacionados con una distribución poco uniforme del aditivo en la cámara de combustión. Por lo tanto, es necesario optimizar el sistema de distribución. Para conseguir una distribución óptima del amoníaco y el gas de combustión, se emplean sistemas de distribución especiales.

Además, para alcanzar un porcentaje elevado de reducción de la contaminación y reducir el escape de  $\text{NH}_3$ , el aditivo y los  $\text{NO}_x$  en el gas de combustión deben atravesar un proceso de mezclado adecuado.

- posible formación de  $\text{N}_2\text{O}$ ;
- consumo de  $\text{NH}_3$ .

## Información operativa

Véase el apartado «Descripción».

## Aplicabilidad

En general, la SNCR se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes de producción de amoníaco, aunque se considera una medida de reducción especialmente eficiente para las instalaciones existentes. La SNCR es una opción para remodelar el reformador primario, ya que se puede incorporar en plantas existentes.

La remodelación se considera una opción adecuada para los hornos Kellogg, pero es una opción poco viable en el caso de hornos Foster Wheeler. Algunos hornos no proporcionan la variación de temperatura/tiempos de retención adecuados para este proceso [17, segunda reunión del GT, 2004].

## Aspectos económicos

El agente reductor está disponible en el mismo emplazamiento y, por lo tanto, los costes de la maquinaria y el funcionamiento son más bajos que en otras plantas de combustión. En las instalaciones de producción de amoníaco, no es necesario disponer de una unidad de almacenamiento para el aditivo.

## Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ .

## Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

- Entre 1998 y 2000, se incorporó un sistema de SNCR en las dos líneas de producción de amoníaco de Agrolinz Melamin;
- DSM, Geleen;
- Kemira, Tertre.

[9, Austrian UBA, 2002, 10, Comisión Europea, 2005, 11, Comisión Europea, 2003].

## 2.4.11 Sistemas mejorados de eliminación de $\text{CO}_2$

### Descripción

El  $\text{CO}_2$  que se forma en el proceso de gasificación y el proceso de conversión catalítica se suele eliminar mediante un proceso de depuración con un disolvente. Para estos procesos es necesario disponer de energía mecánica para hacer circular el disolvente y, en la mayoría de los casos, también es necesario disponer de calor para regenerar la solución. De este modo, se puede recuperar  $\text{CO}_2$  casi puro, que se suele liberar, aunque también se puede utilizar en otros procesos, por ejemplo, para la producción de urea. Los sistemas de eliminación de  $\text{CO}_2$  que emplean disolventes mejorados consumen una cantidad de energía bastante inferior a otros sistemas. El consumo energético de un sistema de eliminación del  $\text{CO}_2$  también depende del modo

en que se incorpore en la planta de producción de amoníaco, así como de la pureza del gas de síntesis y la recuperación de CO<sub>2</sub>.

Una técnica simple y relativamente económica para mejorar el consumo energético de los sistemas de eliminación de «CO<sub>2</sub> de carbonato potásico caliente» es añadir catalizadores especiales.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Permite obtener unos ahorros energéticos de 30 a 60 MJ/kmol CO<sub>2</sub> (unos 0,8 – 1,9 GJ/t de NH<sub>3</sub>).

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Esta técnica integrada se puede aplicar en todas las plantas nuevas y existentes de producción de amoníaco de reformado con vapor.

**Aspectos económicos**

Seguramente comporta una reducción de los costes.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencia a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997].

**2.4.12 Prealentamiento del aire de combustión****Descripción**

El aire de combustión se suele calentar con calor residual procedente del reformador primario o con gases de combustión de la caldera auxiliar. Las altas temperaturas de llama durante el prealentamiento del aire incrementan el nivel de emisiones de NO<sub>x</sub>. Si el aire se precalienta hasta alcanzar una temperatura considerable y no se emplean gases residuales de la turbina de gas, 90 mg/Nm<sup>3</sup>; 270 g/t de NH<sub>3</sub> se podrían convertir en 130 mg/Nm<sup>3</sup>; 390 g/t de NH<sub>3</sub>.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Ahorros energéticos.

**Efectos cruzados**

Aumento de las emisiones de NO<sub>x</sub>.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

### **Aplicabilidad**

Esta técnica integrada se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes de reformado con vapor.

### **Aspectos económicos**

Reducción de los costes.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997].

## **2.4.13 Desulfuración a baja temperatura**

### **Descripción**

En las unidades de desulfuración estándar, la energía necesaria para calentar el gas de alimentación procede del gas de combustión del reformador. Sin embargo, en las instalaciones que utilizan un reformador con intercambiador calentado con el efluente del reformador secundario, es necesario disponer de una fuente de energía independiente para precalentar el gas de alimentación, que puede ser un calentador de combustión de gas con emisiones adicionales de  $\text{NO}_x$ . Si se utilizan catalizadores de desulfuración con una temperatura de funcionamiento más baja, en lugar de la combustión directa, se puede aprovechar el vapor de baja temperatura para calentar el gas de alimentación. De este modo, se eliminan las emisiones de  $\text{NO}_x$  de la unidad de desulfuración.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Reducción del consumo energético;
- Eliminación de una fuente adicional de emisiones.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

### **Aplicabilidad**

Esta técnica integral se puede aplicar en la sección de desulfuración de instalaciones nuevas y existentes de reformado con intercambiador de calor autotérmico.

### **Aspectos económicos**

Seguramente comporta una reducción de los costes.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997].

#### 2.4.14 Conversión catalítica isotérmica

##### Descripción

Las bajas temperaturas favorecen una fuerte conversión catalítica exotérmica. Por lo tanto, para conseguir una baja concentración de CO residual, se debe eliminar el calor. En las plantas convencionales, este proceso se divide en dos etapas: conversión catalítica a alta temperatura (330 – 440 °C) y conversión catalítica a baja temperatura (200 – 250 °C), utilizando catalizadores de distintos tipos. El gas se enfriá entre ambas etapas.

Asimismo, también se puede utilizar un sistema de etapa única. En este caso, la conversión se lleva a cabo isotérmicamente eliminando continuamente el calor del lecho catalizador con tubos de refrigeración. De este modo, no resulta necesario emplear un catalizador catalítico convencional de alta temperatura que contenga cromo. Puesto que la conversión catalítica isotérmica se produce sin un catalizador a base de cromo, la reacción Fisher-Tropsch en el reactor catalítico no tiene lugar y, por lo tanto, la proporción de vapor y carbono es menor. La síntesis Fisher-Tropsch es la reacción del hidrógeno con el monóxido de carbono, el dióxido de carbono o una mezcla de estos óxidos de carbono (síntesis) y genera uno o más compuestos de carbono, por ejemplo, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, ácidos, cetonas y aldehídos.

##### Beneficios ambientales obtenidos

- Ahorro energético;
- No es necesario eliminar el catalizador de cromo utilizado;
- El tiempo de puesta en marcha de la conversión catalítica isotérmica en una sola etapa es menor que el de los sistemas catalíticos en dos etapas y, por lo tanto, el nivel de emisiones es menor.

##### Efectos cruzados

No se consideran probables.

##### Información operativa

No se ha obtenido información.

##### Aplicabilidad

Esta técnica integrada se puede aplicar, principalmente, en instalaciones nuevas de reformado con intercambiador de calor autotérmico.

##### Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

##### Motivo principal para su aplicación

Ahorro energético.

##### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[3, Comisión Europea, 1997].

#### 2.4.15 Uso de partículas catalizadoras más pequeñas en los convertidores de amoníaco

##### Descripción

La mayor actividad de las partículas catalizadoras más pequeñas permite obtener un índice de circulación menor y/o una presión de síntesis más baja. Además, el volumen de catalizador necesario es mucho menor. Sin embargo, como contrapartida, se produce una mayor caída de presión, que podría tener un efecto negativo en el ahorro energético.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Ahorro energético.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Esta técnica integrada se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes de oxidación parcial y reformado con vapor.

**Aspectos económicos**

Seguramente comporta una reducción de los costes.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997].

**2.4.16 Desorción (stripping) y reciclaje de los condensados de proceso**

**Descripción**

La condensación del excedente de vapor en el gas que se produce después de la conversión catalítica forma condensado de proceso. Este condensado contiene  $\text{NH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  como contaminantes, que se pueden eliminar mediante desorción (*stripping*) con vapor de proceso y, a continuación, se pueden reciclar en el reformador primario. El condensado separado, que todavía puede contener pequeñas cantidades de impurezas, se puede reciclar en el agua de alimentación de la caldera después de un proceso de depuración con un intercambio iónico.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones al agua.

**Efectos cruzados**

Consumo energético de la desorción (*stripping*).

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Esta técnica se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes de oxidación parcial y reformado con vapor.

### Aspectos económicos

Los costes estimados oscilan entre 2,9 y 3,3 millones de EUR para la remodelación de plantas existentes con una capacidad de 1500 t/d.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones al agua.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[1, EFMA, 2000, 3, Comisión Europea, 1997].

## 2.4.17 Catalizador de baja presión para la síntesis de amoníaco

### Descripción

Si se utiliza un catalizador nuevo de síntesis de amoníaco con rutenio y un promotor de álcali en un soporte de grafito, la actividad por volumen es mucho más alta que con un catalizador convencional a base de hierro. Gracias a esta técnica, se puede ahorrar energía en el reactor de síntesis de amoníaco, ya que se utilizan presiones de funcionamiento más bajas y se obtiene un índice de conversión por paso más elevado. Además, también se puede reducir el volumen de catalizador.

La actividad del catalizador de síntesis tradicional con hierro aumenta considerablemente si se dopa con cobalto. Utilizando este procedimiento también se puede reducir la presión en el reactor de síntesis de amoníaco y/o el índice de reciclaje.

### Beneficios ambientales obtenidos

Esta técnica permite reducir el consumo energético hasta 1,2 GJ/t de NH<sub>3</sub>. Sin embargo, como contrapartida, es necesario emplear energía adicional para refrigerar el amoníaco.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información.

### Aplicabilidad

Esta técnica integrada se puede aplicar en plantas nuevas y existentes de oxidación parcial y reformado con vapor.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información pero seguramente comporta una reducción de los costes.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[3, Comisión Europea, 1997].

## 2.4.18 Uso de catalizadores resistentes al azufre para la reacción catalítica del gas de síntesis procedente del proceso de oxidación parcial

### Descripción

Esta técnica integrada, que se puede aplicar en instalaciones nuevas de oxidación parcial, permite eliminar el CO<sub>2</sub> y los compuestos de azufre, que habitualmente se realiza en distintas etapas, en un solo paso. En una planta de producción de amoníaco con oxidación parcial para la producción de gas de síntesis, se pueden emplear dos configuraciones de proceso básicas. En una configuración, el gas de síntesis se enfría en una caldera de calor residual después del gasificador. Posteriormente, el H<sub>2</sub>S se recupera del gas de síntesis en una unidad de depuración con metanol frío. Los gases depurados se saturan con vapor antes de introducirlos en el reactor catalítico de alta temperatura, donde se emplea un catalizador convencional a base de hierro. Despues de los reactores catalíticos, el CO<sub>2</sub> se elimina en una unidad de eliminación de CO<sub>2</sub> convencional, por ejemplo, en una segunda etapa en una unidad de depuración con metanol frío.

En la segunda configuración, para refrigerar el gas de síntesis después del generador, se recurre a un proceso de templado directo con agua, que al mismo tiempo proporciona el vapor necesario para la conversión catalítica. En este caso, la unidad de depuración con metanol frío se utiliza después de la conversión catalítica, de modo que el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S se eliminan en dos fracciones diferentes. En esta configuración, la alimentación para la conversión catalítica todavía contiene azufre en el gas de síntesis y, por lo tanto, es necesario disponer de un catalizador catalítico que tolere el azufre. Utilizando el segundo tipo de configuración se puede reducir el consumo energético, ya que no es necesario volver a calentar el gas de síntesis antes de introducirlo en el reactor catalítico de alta temperatura.

### Beneficios ambientales obtenidos

- Ahorros energéticos.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información.

### Aplicabilidad

Esta técnica integrada se puede aplicar en plantas nuevas de oxidación parcial.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información pero seguramente comporta una reducción de los costes.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[3, Comisión Europea, 1997].

## 2.4.19 Lavado con nitrógeno líquido para la purificación final de gas de síntesis

### Descripción

El gas de síntesis se depura a contracorriente con nitrógeno líquido a una temperatura de unos 185 °C. Las impurezas de CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> se disuelven en el nitrógeno líquido y se recuperan mediante vaporización

instantánea (flash) y destilación para poder utilizarlos posteriormente como combustible. Durante el lavado con nitrógeno líquido, también se proporciona nitrógeno, necesario para la reacción de síntesis de amoníaco. El proceso produce gas de síntesis prácticamente sin elementos inertes y, puesto que el gas de síntesis presenta una pureza tan alta, no es necesario emplear gas de purga y se puede alcanzar un elevado porcentaje de conversión por paso.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Permite eliminar el gas de purga;
- Aumenta la eficiencia del circuito de síntesis.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Esta técnica integrada se puede aplicar en plantas nuevas de oxidación parcial.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información pero seguramente comporta una reducción de los costes.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997].

**2.4.20 Refrigeración indirecta del reactor de síntesis de amoníaco****Descripción**

En el reactor de síntesis de amoníaco, el catalizador se divide en varias capas y el calor se elimina con intercambiadores de calor en lugar de inyectar gas de síntesis frío. El calor de reacción se puede aprovechar para producir vapor de agua de alta presión, o para precalentar el agua de alimentación de la caldera así como para calentar el gas de síntesis entrante a la temperatura de entrada deseada de los lechos de catalizador. Esta técnica permite ahorrar energía, ya que el índice de conversión por paso de amoníaco es mucho mayor. Además, también permite reducir el volumen de catalizador necesario.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Ahorros energéticos;
- Mayor porcentaje de conversión de amoníaco por paso;
- Reducción de los volúmenes de catalizador.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

### **Aplicabilidad**

Esta técnica integrada se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes de oxidación parcial y reformado con vapor.

### **Aspectos económicos**

Seguramente comporta una reducción de los costes.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997].

## **2.4.21 Recuperación del hidrógeno del gas de purga del circuito de síntesis de amoníaco**

### **Descripción**

Para eliminar los elementos inertes del circuito de síntesis de amoníaco, se debe extraer un flujo de gas de purga continuo. En los diseños más antiguos, este gas de purga se solía añadir, directamente o después de un proceso de depuración con agua, al combustible del reformador. Como consecuencia, se utilizaba el poder calorífico intrínseco del gas, pero al mismo tiempo se perdía la energía adicional necesaria para generar y purificar el hidrógeno. En los diseños más recientes, el hidrógeno se recupera de este gas de purga y se recicla en el circuito de síntesis.

Esta recuperación del hidrógeno se puede llevar a cabo con distintas tecnologías, como la separación criogénica, la tecnología de membranas o la adsorción con modulación de presión (PSA).

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Ahorros energéticos.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

### **Aplicabilidad**

Esta técnica se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes de reformado con vapor y circuito de síntesis de alta presión.

### **Aspectos económicos**

Seguramente comporta una reducción de los costes.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997].

## **2.4.22 Eliminación del amoníaco de los gases de purga y los gases por evaporación instantánea (*flash*) en un circuito cerrado**

### **Descripción**

El amoníaco se elimina de los gases de purga y los gases por evaporación instantánea (*flash*) mediante un proceso de depuración con agua. Los gases por evaporación instantánea de baja presión se comprimen con un compresor mecánico o un ejector para introducirlos en un sistema de depuración con agua. Los gases depurados se queman en la sección de reformado. La solución de  $\text{NH}_3$  que se obtiene se recicla en otros procesos o se destila para recuperar  $\text{NH}_3$  puro.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ , reducción de las emisiones de  $\text{NH}_3$ .

### **Efectos cruzados**

Consumo energético adicional.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

### **Aplicabilidad**

Esta técnica integrada se puede aplicar, principalmente, en instalaciones nuevas y existentes de reformado convencional con vapor. No suele ser viable con corrientes de gas de evaporación instantánea demasiado pequeños, ya que los efectos cruzados que comporta (consumo energético) son más relevantes que el beneficio ambiental que supone (reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ ).

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ , reducción de las emisiones de  $\text{NH}_3$ .

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[1, EFMA, 2000, 3, Comisión Europea, 1997].

## **2.4.23 Quemadores con baja emisión de $\text{NO}_x$**

### **Descripción**

Las emisiones de  $\text{NO}_x$  se reducen en los gases de combustión que provienen de los reformadores primarios y las calderas auxiliares modificando la sección de combustión. La temperatura máxima de la llama, la disponibilidad de oxígeno y el tiempo de residencia en la zona de combustión influyen en la formación de  $\text{NO}_x$ .

Para reducir la formación de  $\text{NO}_x$ , los quemadores de baja emisión de  $\text{NO}_x$  permiten controlar estos factores añadiendo el aire de combustión y/o gas de combustión en distintas etapas. Además, también pueden incorporar un sistema de recirculación parcial del gas de combustión.

Para obtener una descripción más detallada de los quemadores con baja emisión de  $\text{NO}_x$ , consulte [10, Comisión Europea, 2005].

#### **Beneficios ambientales obtenidos**

Porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  de hasta un 70 % [10, Comisión Europea, 2005].

#### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

#### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

#### **Aplicabilidad**

Esta técnica integrada se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes de oxidación parcial y reformado con vapor.

#### **Aspectos económicos**

Se estima que el coste de los quemadores equivale al coste de la configuración estándar + 10 % o, cuando se incorpora un sistema de recirculación del gas residual, + 15 a 30 % [3, Comisión Europea, 1997]. Los costes de aplicar esta técnica en una instalación existente pueden ser considerables.

#### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ .

#### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997, 10, Comisión Europea, 2005], DSM, Gelen.

### **2.4.24 Recuperación de metal y eliminación controlada de catalizadores gastados, agotados**

#### **Descripción**

Actualmente, existen varias empresas que ofrecen sus servicios para gestionar correctamente la descarga de catalizadores gastados, agotados, con el posterior transporte a emplazamientos de deposición o instalaciones de recuperación de metales respetuosos con el medio ambiente.

#### **Beneficios ambientales obtenidos**

Permite recuperar y volver a utilizar los materiales.

#### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

#### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

## Aplicabilidad

Este concepto de gestión se puede aplicar a todas las instalaciones de producción de amoníaco.

## Aspectos económicos

Beneficios obtenidos con la comercialización de catalizadores usados.

## Motivo principal para su aplicación

Eliminación o recuperación segura.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[3, Comisión Europea, 1997].

## 2.4.25 Gestión de arranques, paradas y funcionamiento en condiciones anormales de operación

### Descripción

Durante los arranques y paradas, las emisiones son más relevantes que durante el funcionamiento normal de los equipos. Por su mayor duración, el arranque inicial suele generar más emisiones. Las instalaciones de producción de amoníaco se arrancan o se paran en una secuencia controlada que produce gases de reformado o gases de síntesis que se deben liberar a través de los distintos respiraderos de la planta. Durante el arranque de la sección de desulfuración también puede resultar necesario liberar gas natural (véase el apartado 2.2.5).

Algunas de las opciones que permiten reducir las emisiones son:

- Minimizar el tiempo de arranque y parada utilizando dispositivos de bloqueo y una secuencia de funcionamiento lógica;
- Utilizar gases inertes reciclados para el precalentamiento;
- Aplicar los máximos porcentajes permitidos de precalentamiento en los equipos y los catalizadores, dentro de unos límites prudentes;
- Reducir el catalizador catalítico de baja temperatura con un portador de gas inerte;
- Poner en funcionamiento el circuito de síntesis con la máxima rapidez posible;
- Quemar los gases de ventilación que no se puedan tratar.

Las paradas de emergencia causadas por fallos en los equipos, alteraciones en las condiciones de proceso, errores humanos y fuerza mayor pueden aumentar el nivel de emisiones. Para proporcionar la secuencia preventiva o de control necesaria en caso de emergencia, se realizan análisis de riesgos. Para evitar o minimizar las emisiones durante una emergencia se utilizan dispositivos de bloqueo instrumental, equipos de soporte de emergencia, como baterías, repuestos para la maquinaria, sistemas de elección del instrumento adecuado, inventario correcto del sistema, control por ordenador y lavadores. Asimismo, se establecen procedimientos de parada adecuados para evitar la formación de níquel carbonilo tóxico a partir de los gases que contienen monóxido de carbono. Estos gases no se suelen introducir en los dispositivos de metanización que contengan catalizadores de níquel a una temperatura por debajo de los 150 °C (por debajo de esta temperatura, se forma níquel carbonilo).

### Beneficios ambientales obtenidos

Reducción de las emisiones.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[3, Comisión Europea, 1997].

**2.4.26 Producción de amoníaco utilizando el hidrógeno de la electrólisis del agua**

**Descripción**

El hidrógeno producido electrolíticamente se puede utilizar directamente para producir amoníaco. Este tipo de operaciones se realizan desde mediados de los años noventa en Egipto, Islandia y Perú. En este proceso, el hidrógeno de la planta de electrólisis del agua y el nitrógeno de la planta de separación de aire se introducen en recipientes de almacenamiento separados, y proporcionan una capacidad reguladora y una presión de gas estabilizada. La electrólisis del agua genera un gas de suministro extremadamente puro que contiene solamente una cantidad muy pequeña de oxígeno (0,1 – 0,2 %), en comparación con el gas de síntesis que genera la materia prima de hidrocarburo. El oxígeno actúa como veneno para el catalizador del convertidor de amoníaco y, por lo tanto, se debe eliminar. Para ello se recurre a un proceso de combustión catalítica, que se lleva a cabo inmediatamente después de mezclar el hidrógeno y el nitrógeno. Una pequeña cantidad de hidrógeno reacciona con el oxígeno presente y produce agua. El gas mezclado purificado (gas de reposición) se introduce en un recipiente de almacenamiento que se utiliza como tanque de almacenamiento para la etapa de síntesis de amoníaco. El circuito de síntesis es el mismo que se utiliza en las plantas de producción de amoníaco que funcionan con combustible fósil.

**Beneficios ambientales obtenidos**

En comparación con los procesos de oxidación parcial y reformado con vapor, las emisiones directas de este proceso son mínimas.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Actualmente, la producción de amoníaco con electrólisis del agua se realiza en plantas con una capacidad de hasta 500 t/d. El proceso no se suele considerar económicamente viable. Sin embargo, bajo algunas circunstancias locales (dependiendo del precio local de la energía eléctrica) puede resultar una tecnología interesante y competitiva, especialmente, cuando se dispone de energía eléctrica renovable en grandes cantidades.

**Aspectos económicos**

El proceso no se suele considerar económicamente viable a causa del precio actual de la energía eléctrica.

**Motivo principal para su aplicación**

Consideraciones locales.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo:**

[1, EFMA, 2000, 3, Comisión Europea, 1997].

**2.5 MTD para el amoníaco**

Se consideran MTD aplicar las MTD comunes que se detallan en el apartado 1.5.

Se consideran MTD para el almacenamiento las MTD que se describen en [5, Comisión Europea, 2005].

Se consideran MTD para las nuevas instalaciones aplicar uno de los siguientes conceptos de instalación:

- Reformado convencional (véase el apartado 2.4.1);
- Reformado primario reducido (véase el apartado 2.4.2);
- Reformado autotérmico con intercambio de calor.

Se considera MTD aplicar una o una combinación de las técnicas que se indican a continuación para alcanzar los niveles de concentración de emisión  $\text{NO}_x$  que se muestran en la Tabla 2.13:

- SNCR en el reformador primario, si el horno permite alcanzar la variación de temperatura/tiempo de retención necesarios (véase el apartado 2.4.10);
- Quemadores con baja emisión de  $\text{NO}_x$  (véase el apartado 2.4.23);
- Eliminación del amoníaco de los gases de purga y los gases de evaporación instantánea (*flash*) (véase el apartado 2.4.22);
- Desulfuración a baja temperatura para el reformado autotérmico con intercambio de calor (véase el apartado 2.4.13).

**Tabla 2.13: Niveles de emisión de  $\text{NO}_x$  asociados a las MTD**

Concepto de planta	Emisiones de $\text{NO}_x$ como $\text{NO}_2$ mg/Nm <sup>3</sup>
Procesos de reformado convencional avanzado y procesos con reformado primario reducido	90 – 230 <sup>x</sup>
Reformado autotérmico con intercambio de calor	a) 80 b) 20
a) Calentador de aire de proceso b) Caldera auxiliar	
<sup>x</sup> Nivel más bajo: instalaciones existentes con un mayor rendimiento e instalaciones nuevas	
No se ha podido establecer ninguna correlación directa entre los niveles de concentración y los factores de emisión. Sin embargo, los factores de emisión de 0,29 – 0,32 kg/t de $\text{NH}_3$ se consideran puntos de referencia para los procesos de reformado convencional y reformado primario reducido. Para el reformado autotérmico con intercambio de calor, se considera factor de emisión de referencia 0,175 kg/t de $\text{NH}_3$ .	

Se considera MTD realizar auditorias energéticas rutinarias (véase el apartado 2.4.6.).

Se considera MTD aplicar una combinación de las siguientes técnicas y alcanzar los niveles de consumo energético que se especifican en la Tabla 2.14:

- Precalentamiento prolongado del alimentación de hidrocarburo (véase el apartado 2.4.4.);
- Precalentamiento del aire de combustión (véase el apartado 2.4.12);
- Instalación de una turbina de gas de segunda generación (véanse los apartados 2.4.4. y 2.4.8.);
- Modificaciones en los quemadores del horno para garantizar una distribución adecuada del gas de escape de la turbina de gas en los quemadores (véase el apartado 2.4.4);
- Reorganización de los serpentines de convección y adición de superficie adicional (véase el apartado 2.4.4);
- Prereformado en combinación con un proyecto de ahorro de vapor adecuado (véase el apartado 2.4.5);
- Eliminación mejorada del CO<sub>2</sub> (véase el apartado 2.4.11);
- Desulfuración de baja temperatura (véase el apartado 2.4.13);
- Conversión catalítica isotérmica (principalmente, para instalaciones nuevas; véase el apartado 2.4.14);
- Uso de partículas de catalizador más pequeñas en los convertidores de amoníaco (véase el apartado 2.4.15);
- Catalizador de síntesis de amoníaco de baja presión (véase el apartado 2.4.17);
- Uso de catalizador resistente al azufre para la reacción catalítica del gas de síntesis de la oxidación parcial (véase el apartado 2.4.18);
- Lavado con nitrógeno líquido para la purificación final del gas de síntesis (véase el apartado 2.4.19);
- Refrigeración indirecta del reactor de síntesis de amoníaco (véase el apartado 2.4.20);
- Recuperación del hidrógeno del gas de purga de la síntesis de amoníaco (véase el apartado 2.4.21);
- Aplicación de un sistema de control del proceso avanzado (véase el apartado 2.4.7).

Tabla 2.14: Niveles de consumo energético asociados a las MTD

Concepto de la planta	Consumo energético neto <sup>x</sup>
	GJ(LHV)/t de NH <sub>3</sub>
Procesos de reformado convencional, procesos con reformado primario reducido o reformado autotérmico con intercambio de calor	27,6 – 31,8

<sup>x</sup>Para interpretar los niveles de consumo energético de esta tabla, consulte el apartado 2.3.1.1.. Como consecuencia, los niveles pueden variar hasta  $\pm 1,5$  GJ. En general, los niveles hacen referencia a un funcionamiento estable, típico de una prueba de rendimiento realizada directamente después de una remodelación o una revisión a una capacidad concreta.

Se considera MTD para la oxidación parcial recuperar el azufre de los gases de combustión, por ejemplo, combinando una unidad Claus y un tratamiento de los gases de cola, y alcanzar los niveles de emisión y eficiencias que se indican en [8, Comisión Europea, 2002], véase el apartado 2.4.9.

Se considera MTD eliminar el NH<sub>3</sub> de los condensados de proceso, por ejemplo, mediante un proceso de desorción (*stripping*).

Se considera MTD recuperar el NH<sub>3</sub> de los gases de purga y los gases de evaporación instantánea (*flash*) en un circuito cerrado.

Se considera MTD gestionar los arranques y paradas y otras condiciones anormales de operación según se indica en el apartado 2.4.25.



# Capítulo 3. Ácido Nítrico

## 3.1 Información general

El ácido nítrico es uno de los productos químicos industriales más importantes y cuantitativamente ocupa una de las diez primeras posiciones del mercado. La producción se estabilizó en los años noventa debido al mayor uso de la urea. En 2003, en Europa se produjeron 16,6 millones de toneladas de  $\text{HNO}_3$  [102, EFMA, 2000].

En 2006, en la UE-25, Suiza y Noruega, funcionaban unas 100 plantas europeas de ácido nítrico, con una capacidad de entre 150 y 2500 t/ds [154, GT sobre en LVIC-AAF, 2006].

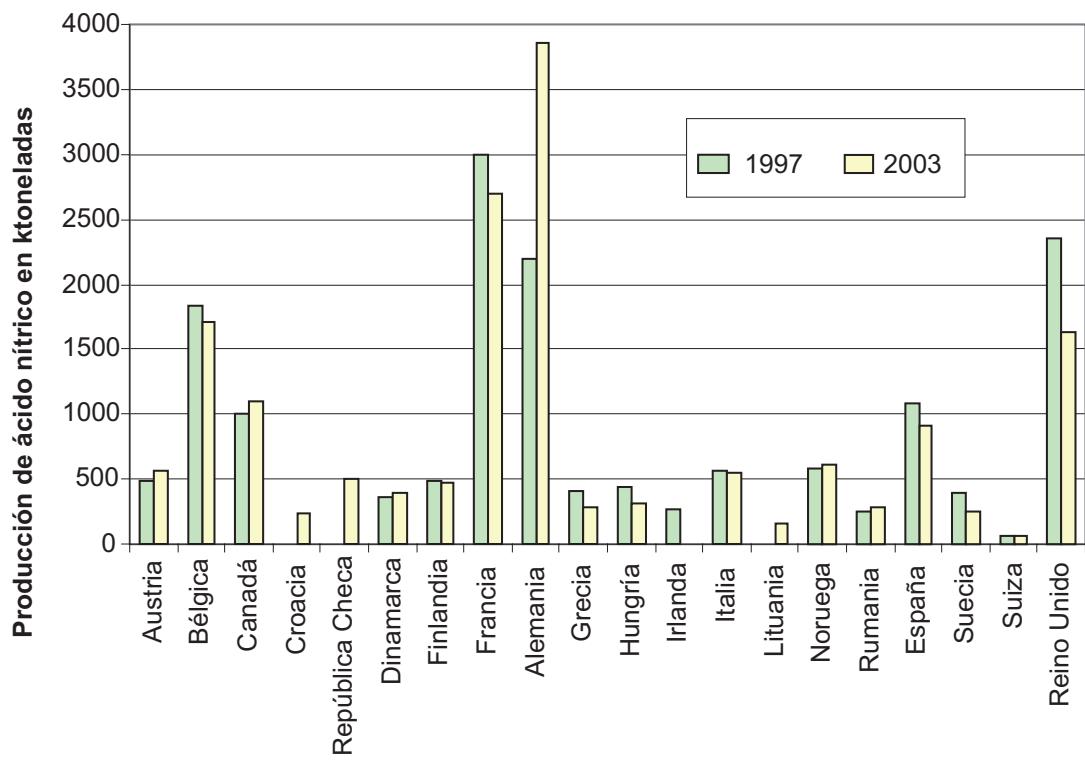


Figura 3.1: Niveles de producción de  $\text{HNO}_3$  en algunos países europeos en 1997 y 2003 [117, UNFCCC, 2006]

La mayor parte del ácido nítrico producido se destina a la producción de fertilizantes inorgánicos, y habitualmente se neutraliza con amoníaco para formar nitrato de amonio [15, Ullmanns, 2001]. Sin embargo, el ácido nítrico también se utiliza en otros ámbitos, como la fabricación de explosivos de AN y productos químicos, como la caprolactama, el ácido adípico, el dinitrotolueno o el nitrobenceno. Dependiendo de la aplicación, se puede producir un ácido débil (la mayor parte de la producción de ácido nítrico) o un ácido fuerte. El ácido débil (50 – 65 % peso) resulta más adecuado para la producción de fertilizantes, mientras que para muchas reacciones orgánicas es necesario disponer de un ácido más fuerte (hasta 99 % peso). El ácido nítrico concentrado se puede producir de manera directa e indirecta. El proceso directo difiere considerablemente del proceso que se emplea para obtener ácido nítrico débil, y el proceso indirecto utiliza ácido nítrico débil como material de inicio.

Existen otro tipo de plantas que funcionan con un proceso dual de presión para obtener una eficiencia mayor. Las plantas de actividad dual más antiguas emplean una presión baja o media, mientras que las más modernas utilizan una presión media o alta.

### Generación de gas de N<sub>2</sub>O de efecto invernadero como producto secundario

La oxidación del amoníaco produce NO, y N<sub>2</sub>O como producto secundario. El aumento de la presión de combustión de 1 a 5 bar que se ha producido en las últimas décadas ha incrementado ligeramente el nivel de emisión de N<sub>2</sub>O. Según [107, Kongshaug, 1998], en Europa, una planta media emite 6 kg de N<sub>2</sub>O por tonelada de HNO<sub>3</sub>, que corresponden a unas 2 toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente por tonelada de HNO<sub>3</sub> al 100 %.

## 3.2 Procesos y técnicas aplicados

A continuación se incluye la descripción de una planta típica. Los detalles pueden variar según la instalación.

### 3.2.1 Visión general

La Figura 3.2 presenta una visión general de la producción de HNO<sub>3</sub>. Los cuatro tipos de planta más importantes se diferencian por las presiones aplicadas en las etapas de oxidación y absorción, que se detallan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1: Distintos tipos de plantas de producción de HNO<sub>3</sub>. Esta tabla se basa en [88, infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000, 104, Schöffel, 2001]**

Tipo	Presión aplicada en bar		Abreviación
	Oxidación	Absorción	
Dual baja/media	< 1,7	1,7 – 6,5	L/M
Mono media/media		1,7 – 6,5	M/M
Dual media/alta	1,7 – 6,5	6,5 – 13	M/H
Mono alta/alta		6,5 – 13	H/H

Para obtener una presión más elevada en la sección de absorción, se instala un compresor entre el condensador de refrigeración y la columna de absorción. El calor de la compresión se elimina mediante intercambio de calor con el gas de cola y/o recuperación de calor en una caldera de vapor. Un segundo condensador de refrigeración reduce la temperatura a 50 °C aplicando agua como refrigerante.

### 3.2.2 Preparación de la materia prima

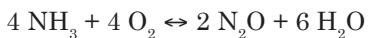
El NH<sub>3</sub> líquido se evapora y se filtra. El aire se purifica mediante un proceso de filtración en dos o tres etapas y, a continuación, se presuriza. El filtro de amoníaco y de aire debería eliminar todas las partículas con la mayor eficacia posible para que no afecten negativamente al catalizador de la siguiente etapa de oxidación. El aire se divide en dos corrientes: una se dirige hacia el reactor catalítico y la otra, hacia la sección de blanqueado de la columna de absorción. El NH<sub>3</sub> y el aire se mezclan en una proporción aproximada de 1:10 (teniendo en cuenta el LEL) y, a continuación, se filtra (opcional).

### 3.2.3 Oxidación del NH<sub>3</sub>

El NH<sub>3</sub> reacciona con aire en un catalizador situado en la sección de oxidación. Este proceso produce óxido nítrico y agua, de acuerdo con la siguiente ecuación principal:



En esta etapa se forman simultáneamente óxido nitroso, nitrógeno y agua, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



La producción de óxido nítrico (NO) depende de la presión y la temperatura, como se indica en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Dependencia de la presión y temperatura del NO [102, EFMA, 2000]

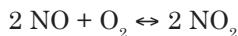
Presión en bar	Temperatura (°C)	Producción de NO (%)
< 1,7	810 – 850	97
1,7 – 6,5	850 – 900	96
> 6,5	900 – 940	95

La reacción se produce en presencia de un catalizador que suele estar integrado por varios tamices metálicos con alambres que contienen en torno a un 90 % de platino en una aleación con rodio, que aumenta la resistencia, y en algunos casos con paladio.

La entalpía del gas de reacción caliente se utiliza para producir vapor y/o precalentar el gas de cola. Después de esta etapa, la temperatura del gas de reacción se sitúa entre 100 °C y 200 °C, dependiendo del proceso y, posteriormente, se continúa enfriando con agua. El agua que generan las reacciones de oxidación se condensa en un refrigerador-condensador y se transfiere a la columna de absorción.

### 3.2.4 Oxidación del NO y absorción en $\text{H}_2\text{O}$

El óxido nítrico se oxida a dióxido de nitrógeno cuando los gases de combustión se enfrián, siguiendo esta ecuación:



Para ello, se añade aire secundario a la mezcla de gas que se obtiene tras la oxidación del amoníaco. En la parte superior de la columna de absorción se introduce agua desmineralizada y condensado de vapor o condensado de proceso. La solución de ácido débil (aproximadamente 43 %) que se produce en el condensador de refrigeración también se añade a la columna de absorción. El  $\text{NO}_2$  presente en la columna de absorción entra en contacto a contracorriente con el flujo de  $\text{H}_2\text{O}$  y la reacción produce  $\text{HNO}_3$  y NO:



La oxidación y absorción del dióxido de nitrógeno y su reacción en ácido nítrico y óxido nítrico se producen simultáneamente durante la fase gaseosa y la fase líquida. Ambas reacciones (oxidación y formación de  $\text{HNO}_3$ ) dependen de la presión y la temperatura. Las presiones elevadas y las bajas temperaturas favorecen estas reacciones.

La formación de  $\text{HNO}_3$  es exotérmica y requiere un proceso de refrigeración continuo en el absorbedor. La temperatura reducida favorece la conversión de NO en  $\text{NO}_2$ , y, por lo tanto, esta reacción se produce hasta que los gases abandonan la columna de absorción. El ácido nítrico que se genera en el absorbedor contiene óxidos de nitrógeno disueltos y, más adelante, se «blanquea» con aire secundario.

A continuación, se extrae una solución acuosa de ácido nítrico del fondo de la torre de absorción. La concentración del ácido puede variar entre un 50 %peso y un 65 %peso de ácido nítrico, dependiendo de la temperatura, la presión, el número de etapas de absorción y la concentración de los óxidos de nitrógeno que se introducen en el absorbedor. Los gases que no se absorben en la solución de ácido nítrico salen de la columna de absorción por la parte superior, a una temperatura aproximada de 20 °C a 30 °C. Esta mezcla de gas, que se suele denominar gas de cola, se calienta con un proceso de intercambio de calor. El gas de cola caliente se encauza hacia un sistema de reducción de NOX y atraviesa una turbina de gas de cola que permite recuperar la energía. El gas de cola expandido resultante (en la mayoría de casos, con una tempe-

ratura superior a los 100 °C para evitar la deposición de nitrato de amonio y nitrito de amonio) se libera a través de una chimenea.

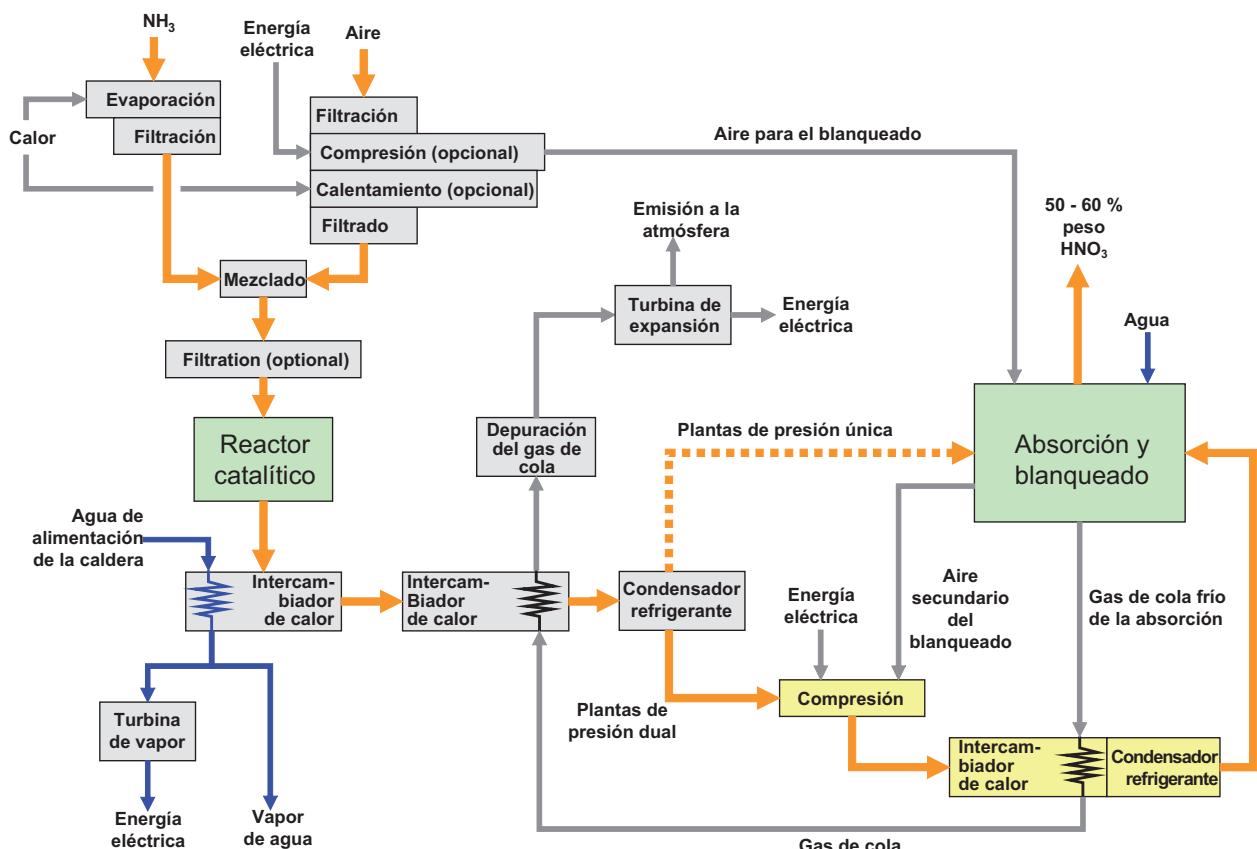


Figura 3.2: Visión general de la producción de HNO<sub>3</sub>. Esta figura se basa en [88, infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000]

### 3.2.5 Propiedades del gas de cola y reducción de las emisiones

La composición del gas de cola depende de las condiciones de proceso que se apliquen. La Tabla 3.3 proporciona una visión general de las propiedades del gas de cola.

Tabla 3.3: Propiedades del gas de cola después de la etapa de absorción [94, Austrian UBA, 2001], x [112, Gry, 2001]

Parámetro	Nivel	Unidad
NO <sub>x</sub> como NO <sub>2</sub>	200 – 4000	mg/Nm <sup>3</sup>
Proporción NO/NO <sub>2</sub>	1/1 aproximadamente	Fracción molar
N <sub>2</sub> O	600 – 3000	mg/Nm <sup>3</sup>
O <sub>2</sub>	1 – 4	% v
H <sub>2</sub> O	0,3 – 0,7	% v
Presión	3 – 12	bar
Temperatura después de la absorción	20 – 30	°C
Temperatura después del recalentamiento	200 – 500	°C
Caudal	20 000 – 100 000	Nm <sup>3</sup> /h
	3100 – 3300 *	Nm <sup>3</sup> /t de HNO <sub>3</sub> al 100 %

Las técnicas más habituales de depuración de los gases de cola en las plantas de ácido nítrico son:

- SCR (para la reducción de  $\text{NO}_x$ , véase el apartado 3.4.9);
- NSCR (para la reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , véase el apartado 3.4.8.)

Algunas de las estrategias más recientes para reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  o  $\text{N}_2\text{O}$  incluyen:

- Optimización de la etapa de oxidación (véanse los apartados 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 y 3.4.5);
- Descomposición catalítica del  $\text{N}_2\text{O}$ , aplicada en el reactor de oxidación, directamente después del catalizador de oxidación (véase el apartado 3.4.6);
- Optimización de la etapa de absorción (véase el apartado 3.4.4);
- Reducción catalítica combinada de  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$  con inyección intermedia de  $\text{NH}_3$ , aplicada al gas de cola delante de la turbina de expansión (véase el apartado 3.4.7).

### 3.2.6 Exportación de energía

El proceso de producción de ácido nítrico ha experimentado una mejoras energéticas significativas durante las últimas décadas, desde las plantas atmosféricas, hasta las unidades M/M y las instalaciones M/H. Teóricamente, la reacción de  $\text{NH}_3$  en  $\text{HNO}_3$  produce 6,3 GJ/t de  $\text{HNO}_3$  al 100 %. Sin embargo, la energía que se pierde en los compresores de gas y la refrigeración (agua) disminuye la exportación neta de vapor. Si toda la energía térmica se convierte en energía eléctrica en una turbina de vapor, la exportación neta de energía se puede reducir aproximadamente en un 65 %.

**Tabla 3.4: Visión general de la exportación de energía obtenida en la producción de  $\text{HNO}_3$  [94, Austrian UBA, 2001, 107, Kongshaug, 1998]**

	GJ/t de $\text{HNO}_3$ al 100 %	Observaciones
Planta moderna M/H	2,4	En forma de vapor de aguade alta presión
Exportación neta media de las plantas europeas	1,6	
Mejores plantas hace 30 años	1,1	

### 3.2.7 Producción de ácido nítrico concentrado

Los **procesos directos** para obtener ácido nítrico concentrado se basan en la producción de  $\text{N}_2\text{O}_4$  líquido, que reacciona bajo presión con el oxígeno y el ácido nítrico diluido y genera  $\text{HNO}_3$ :



Los óxidos de nitrógeno, que se forman en una unidad de combustión de amoníaco que funciona a baja presión, se oxidan totalmente a  $\text{NO}_2$  (etapa de oxidación y postoxidación). El  $\text{NO}_2$  se depura con ácido nítrico concentrado (etapa de absorción) y con condensado de proceso y ácido nítrico diluido (etapa de absorción final). A continuación, el  $\text{NO}_2$  (o su dímero,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) se separa del ácido concentrado (blanqueado) y se licua. El ácido concentrado se forma a partir de  $\text{N}_2\text{O}_4$  líquido, oxígeno y ácido nítrico diluido (de la etapa final de absorción) en un reactor a una presión aproximada de 50 bar. Este ácido concentrado se encauza hacia las etapas de absorción y oxidación final, y parte del ácido nítrico se extrae como ácido de producto. El gas residual de la etapa de absorción final se libera al medio. La concentración de  $\text{NO}_x$  del gas residual depende de la temperatura de la etapa de absorción final. Los condensados de proceso y el ácido nítrico diluido que se generan durante la oxidación catalítica de amoníaco y las etapas de oxidación y postoxidación se pueden volver a utilizar. Sin embargo, se forma más condensado de proceso del que se puede utilizar para producir ácido concentrado y, por lo tanto, parte de los condensados de proceso se aprovechan en otros procesos de producción o bien se depuran como agua residual.

Los **procesos indirectos** se basan en la destilación extractiva y la rectificación de ácido nítrico débil. Como agente deshidratante, se utiliza ácido sulfúrico o nitrato de magnesio. En los procesos con ácido sulfúrico, el ácido nítrico débil se precalienta y se destila con  $H_2SO_4$ , mientras que en los procesos que emplean nitrato de magnesio, se utiliza una solución de  $Mg(NO_3)_2$  para extraer el agua del ácido nítrico. Los agentes deshidratantes se recuperan bajo vacío. Los condensados de proceso, que provienen de la concentración del agente deshidratante, se deben depurar con un sistema de tratamiento de las aguas residuales. El vapor que se extrae de la parte superior de la columna de destilación o extracción se condensa para formar ácido nítrico concentrado. Los gases residuales contienen vapor de ácido nítrico y se depuran junto con el ácido nítrico diluido.

### 3.3 Niveles actuales de emisión y consumo

La Tabla 3.5 y Tabla 3.6 proporcionan una visión general y algunos ejemplos de los niveles de consumo asociados a la producción de  $HNO_3$ . En la Figura 3.3 se puede consultar la correlación empírica entre los niveles de emisión específicos de  $N_2O$  y las concentraciones de  $N_2O$  en los gases de cola. Además, en la Tabla 3.7 se incluyen los niveles registrados de  $N_2O$  y en la Tabla 3.8, los niveles registrados de  $NO_x$ .

**Tabla 3.5: Ejemplos de niveles de consumo de instalaciones de producción de  $HNO_3$  que funcionan con turbinas de vapor con un contenido de gas de cola < 50 ppm de  $NO_x$  [94, Austrian UBA, 2001]**

	M/M	H/H	M/H	Unidad
Presión de funcionamiento	6	10	4,6/12	bar
Amoníaco	286	290	283	kg/t de $HNO_3$ al 100 %
Energía eléctrica	9	13	8,5	kWh/ tonelada de $HNO_3$ al 100 %
Pérdidas principales de platino	0,15	0,26	0,13	g/ tonelada de $HNO_3$ al 100 %
Vapor de calentamiento a 8 bar, saturado	0,05	0,35	0,05	t/t de $HNO_3$ al 100 %
Exceso de vapor de agua, 40 bar, 450 °C	0,75	0,58	0,65	t/t de $HNO_3$ al 100 %
Agua de refrigeración <sup>x</sup>	100	125	105	t/t de $HNO_3$ al 100 %

<sup>x</sup>  $\Delta T = 10$  K, incluida el agua del condensador de la turbina de vapor

**Tabla 3.6: Ejemplos de consumo energético y producción de vapor de agua en una planta M/H y una planta L/M [94, Austrian UBA, 2001]**

Consumo energético	M/H	L/M	Unidad
Capacidad	300 000	180 000	t/a
Compresión accionada con energía eléctrica	5		MWh/h
Compresión accionada con vapor de agua		20 <sup>xx</sup>	t de vapor de agua/h
Otros consumos de energía	0,55	0,60	MWh/h
Producción de vapor de agua	43 <sup>x</sup>	25 <sup>xx</sup>	t de vapor de agua/h

<sup>x</sup> 42 bar/520 °C

<sup>xx</sup> 23 bar/350 °C

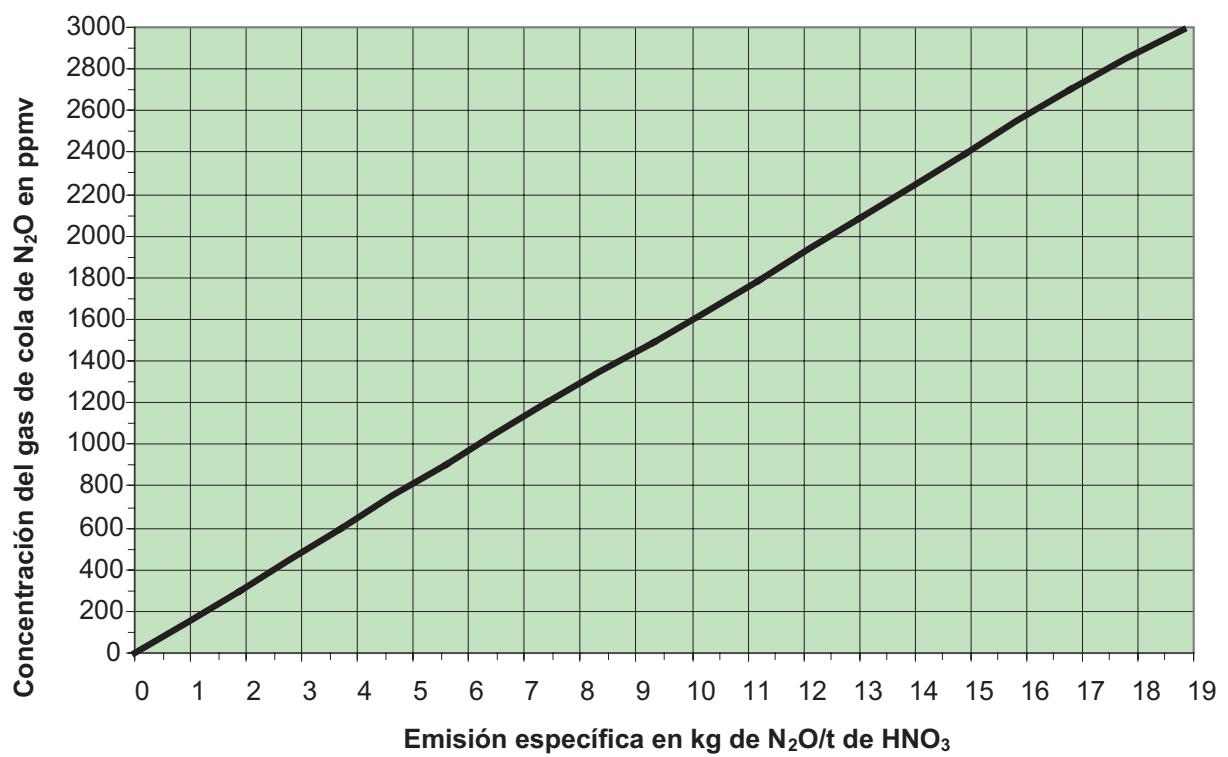


Figura 3.3: Correlación empírica entre los niveles específicos de emisión de  $N_2O$  y las concentraciones de  $N_2O$  en los gases de cola [96, Maurer y Groves, 2004]

Tabla 3.7: Niveles registrados de emisión de N<sub>2</sub>O en la producción de HNO<sub>3</sub>

Tipo de proceso	Nivel de emisión de N <sub>2</sub> O		Observaciones	Referencia
	kg/t de HNO <sub>3</sub> al 100 %	ppmv		
Con NSCR		300		
Variación de una campaña (periodo de trabajo sin interrupción) hasta la sustitución de los tamices metálicos	5,6-9	900-1500	Con un quemador de presión media, en correlación con una producción de N <sub>2</sub> O de 1,5 – 2,5 %	[96, Maurer y Groves, 2004]
Todas las plantas	1,9-21,6	300- 3500		[102, EFMA, 2000]
Norsk Hydro	2,5	400	Planta moderna integrada	
Oxidación a baja presión	4-5	650-810		
Oxidación a media presión	6-7,5	970-1220		
Plantas de presión dual diseñadas en la UE	8-10	1300- 1620		[86, IPCC, 2000]
Unas cuantas plantas anticuadas	10-19	1620- 3080		
19 plantas Yara	3-9	490-1500		
Plantas atmosféricas	5	810		
Oxidación a presión media	7	1140		[80, Jenssen, 2004]
Plantas de alta presión	5-9	810-1500		
Media de la UE	6	970		
Dependiendo de las condiciones de proceso	3,1-12,3	500 -2000		[98, ADEME, 2003]
Nivel representativo de la UE	6-8	970-1300		[99, IRMA, 2003]
Media de la UE	7	1140		[87, infoMil, 2001]
Planta dual M/H	0,12-0,25	20-40	Sistema combinado de reducción de los gases de cola desde 2003	[100, AMI, 2006]
	4,9-8,6	800-1400	Antes de 2003, 3,3/8 bar	[94, Austrian UBA, 2001]
Planta dual L/M	3,4-4,9	550-800	0/3,8 bar	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
Planta mono M/M	4,9	800	Media de campaña (período de trabajo sin interrupción), catalizador de oxidación mejorado de Heraeus (véase el apartado 3.4.3), 4,5 bar, 250 °C delante de la turbina	SKW Piesteritz
Planta mono M/M	6,2-7,4	1000- 1200	230 °C delante de la turbina	Sasol Nitro, Suráfrica
Planta dual M/H	7,7	1250	Capacidad: 584 000 t/a, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Planta dual M/H	9	1500	Capacidad: 500 000 t/a, 5/11 bar, 500 °C delante de la turbina	DSM Geleen

Tipo de proceso	Nivel de emisión de N <sub>2</sub> O		Observaciones	Referencia
	kg/t de HNO <sub>3</sub> al 100 %	ppmv		
Planta mono M/M	7,1	1150	Capacidad: 210 000 t/a, 5 bar, 450 °C delante de la turbina	DSM Geleen [103, Brink, 2000]
Planta dual M/H	7,7	1250	Capacidad: 730 000 t/a, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Planta mono M/M	5,7	920	Capacidad: 255 000 t/a, 4 bar, 400 °C delante de la turbina	DSM IJmuiden [103, Brink, 2000]
Planta dual M/H	9	1500	Capacidad: 245 000 t/a, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Planta mono M/M	3,8	613	Capacidad: 80 000 t/a, 2,6 – 3,6 bar	Kemira Agro Pernis <sup>x</sup>
Planta mono H/H	0,2	27	Capacidad: 400 000 t/a, NSCR, 9 bar	Kemira Agro Rozenburg <sup>x</sup>
Planta dual M/H	5,3	860	Capacidad: 1100 t/d, 3,5/12,8 bar, antigüedad del tamiz metálico en el momento de la medición: 5 meses	Agropolychim, Devnia
Planta de presión media	1,9	300	Catalizador secundario Heraeus	GP Rouen AN6
Dual M/M (KD6)	5,5		Catalizador secundario Heraeus	Lovochemie, Lovosice
			Catalizador secundario Heraeus	Agropolychim
Dual M/H (Uhde 2)	7,2	1350	Capacidad: 750 t/d	Kemira GrowHow, Tertre
Dual M/M (Uhde 3)	7,1	1150	Capacidad: 550 t/d	
Dual H/H (Dupont)	0,2	33	Capacidad: 850 t/d, NSCR	
Dual M/H (SZ2)	1,8	285	Catalizador secundario BASF, 12 cm (6,7 kg antes de la reducción)	BASF, Amberes
Dual M/H (SZ3)	1,7	272	Catalizador secundario BASF, 12 cm (6,7 kg antes de la reducción)	
Dual M/H	6,7			
Dual H/H	0,01		NSCR	YARA, Ambès
M/H	2,0	325	Catalizador secundario YARA, 50% de relleno (7 kg antes de la reducción)	
	3,3	535	Catalizador secundario YARA, 40% de relleno (7 kg antes de la reducción)	
M/H	2,8	445	Catalizador secundario YARA, 25% de relleno (5,2 kg antes de la reducción)	YARA, Montoir
	0,8	130	Catalizador secundario YARA, 75% de relleno (5,2 kg antes de la reducción)	

<sup>x</sup> Planta cerrada

Tabla 3.8: Niveles registrados de emisión de NO<sub>x</sub> en la producción de HNO<sub>3</sub>

Tipo de proceso	Nivel de emisión de NO <sub>x</sub>		Sistema de eliminación de DeNO <sub>x</sub>		Observaciones	Referencia
	mg/ Nm <sup>3</sup>	ppmv	Tipo	Eficiencia %		
Planta dual M/H línea E		5	Combinado	99	Sistema combinado de reducción del gas de cola desde 09/2003, 3,3/8 bar, 300 000 t/a, sin escape de NH <sub>3</sub>	[100, AMI, 2006] [108, Groves, 2006]
	180-190	90	SCR	82	Antes de 2003, 3,3/8 bar, 300 000 t/a, escape de NH <sub>3</sub> de 0,26 a 2,6 mg/ Nm <sup>3</sup>	[94, Austrian UBA, 2001]
Planta dual L/M línea F	320-330	155-160	SCR	92-95	0/3,8 bar, 180 000 t/a, escape de NH <sub>3</sub> de 0,05 a 0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	[94, Austrian UBA, 2001]
	158	90			Optimización de la SCR en 2006	[100, AMI, 2006]
Planta dual M/H	164-185	80-90	--	--	5/11 bar, 2000 t/d, bajas temperaturas del agua de refrigeración	YARA, Porsgrunn
Planta dual M/H	410	200	--	--	Capacidad: 584 000 t/a, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Planta dual M/H	348	170	--	--	Capacidad: 500 000 t/a, 5/11 bar, 500 °C delante de la turbina	DSM Geleen
Planta mono M/M	154	75	SCR	97	Capacidad: 210 000 t/a, 5 bar, 450 °C delante de la turbina	DSM Geleen
Planta dual M/H	369	180			Capacidad: 730 000 t/a, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Planta mono M/M	410	200	SCR	87	Capacidad: 255 000 t/a, 4 bar, 400 °C delante del expansor	DSM IJmuiden
Planta dual M/H	410	200			Capacidad: 245 000 t/a, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Planta mono M/M	492	240	SCR	87	Capacidad: 75 000 t/a, 2,6 – 3,6 bar	Kemira Agro Pernis <sup>x</sup>
Planta mono H/H	205	100	NSCR	95	Capacidad: 400 000 t/a, 8,4 bar	Kemira Agro Rozenburg <sup>x</sup>
Planta dual L/M	205	100	SCR	80	Capacidad: en torno a 73 000 t/a, 0/3,5 bar	Kemira Agro Dinamarca
	< 200	SCR	90	Capacidad: 500 t/d, absorción a 3,67 bar, SCR renovada en 1990	Kemira Agro, Willebroek <sup>x</sup>	

Tipo de proceso	Nivel de emisión de NO <sub>x</sub>		Sistema de eliminación de DeNO <sub>x</sub>		Observaciones	Referencia
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	Tipo	Eficiencia %		
Planta dual M/H	145 – 161	70	SCR	50-67	Capacidad: 650 t/d, 5/10 bar, 350 °C delante de la turbina(media anual)	BASF Amberes
Dos plantas duales M/H	145 – 161	< 100	SCR	70-76	Capacidad: 2 x 945 t/d, 5/10 bar, escape de NH <sub>3</sub> < 10 ppm, 350 °C delante de la turbina(media anual)	
Planta mono H/H	156	75	NSCR		Mono 9,5 bar, la temperatura después de la SNCR es de unos 620 °C (media anual)	
Cuatro plantas L/M		< 150	SCR	67-81	Capacidad: 4 x 270 t/d, presión de oxidación de 1,3 bar, absorción a 7,3 bar, SCR renovada en 1975/1977	BASF Ludwigshafen
		165	SCR	87	Capacidad: 225 t/d, absorción a 3,3 bar, SCR renovada en 1976	CFK Köln
		< 200	SCR	60	Capacidad 270 t/d, absorción a 4,5 bar, SCR renovada en 1979	GUANO, Krefeld
		< 200	SCR	83	Capacidad: 180 t/d, absorción a 7,0 bar, SCR renovada en 1983	GUANO, Nordenham
Dos plantas		200	SCR	90-92	Capacidad: 225 t/d, absorción a 3,4 y 3,2 bar, SCR renovada en 1979/1980	SUPRA Landskrona <sup>x</sup>
		< 200	SCR	64	Capacidad: 300 t/d, absorción a 4,5 bar, SCR renovada en 1982	SUPRA, Koeping
		< 500	SCR	75-83	Capacidad: 390 t/d, absorción a 1,5 bar, SCR renovada en 1982	SUPRA, Koeping
		< 200	SCR	60	Capacidad: 360 t/d, absorción a 4,9 bar, SCR renovada en 1982	Quimigal, Alverca
		< 200	SCR	60	Capacidad: 360 t/d, absorción a 4,9 bar, SCR renovada en 1982	Quimigal, Lavradio
		< 500	SCR	41	Capacidad: 920 t/d, absorción a 7,0 bar, SCR renovada en 1982	PEC, Ottmarsheim
		< 200	SCR	60	Capacidad: 450 t/d, absorción a 4,7 bar, SCR renovada en 1983	YARA, Rjukan <sup>x</sup>
		< 200	SCR	71-80	Capacidad: 900 t/d, absorción a 4,7 bar, SCR renovada en 1985	YARA, Rávena

Tipo de proceso	Nivel de emisión de NO <sub>x</sub>		Sistema de eliminación de DeNO <sub>x</sub>		Observaciones	Referencia
	mg/ Nm <sup>3</sup>	ppmv	Tipo	Eficiencia %		
		< 200	SCR	80	Capacidad: 170 t/d, absorción a 6,26 bar, SCR renovada en 1988	YARA, Rávena
		< 200	SCR	92	Capacidad: 172 t/d, absorción a 6,35 bar, SCR renovada en 1987	YARA, Rávena
		300	SCR	88	Capacidad: 670 t/d, absorción a 3,7 bar, SCR renovada en 1985	YARA, IJmuiden
		< 170	SCR	76	Capacidad: 500 t/d, absorción a 4,6 bar, SCR renovada en 1986	DuPont, Orange (EEUU)
		< 200	SCR	80	Capacidad: 300 t/d, absorción a 3,8 bar, SCR renovada en 1987	Lonza, Visp.
		< 200	SCR	90	Capacidad: 500 t/d, absorción a 3,57 bar, SCR renovada en 1990	RADICI, Novara
		< 100	SCR	80	Capacidad: 225 t/d, absorción a 11,2 bar, SCR renovada en 1991	FCC, Pascagoula (EEUU)
		< 100	SCR	90	Capacidad: 245 t/d, absorción a 11,2 bar, SCR renovada en 1992	BP Lima (EEUU)
Planta mono M/M	410	200	SCR	83	Capacidad: 65 000 toneladas por año, 4,5 bar	SMX Sasolburg
Planta dual M/H		170-200	--		Capacidad: 1100 t/d, 3,5/12,8 bar, absorción a 20 – 40 °C	Agropolychim, Devnia
Tres plantas		70	SCR			Hu-Chems, Corea
Plantas mono H/H, UKL-7 (GIAP)	103	50	SCR o NSCR	95	Capacidades: 120 000 toneladas por año, 7 bar, escape de NH <sub>3</sub> en torno a 50 ppm	[88, infoMil, 1999]
Plantas duales M/H, AK-72 (GIAP)	103	50	SCR o NSCR	93	Capacidades: 380 000 toneladas por año, 4/10 bar, escape de NH <sub>3</sub> en torno a 50 ppm	
M/H (Uhde 2)		190-200	--		Capacidad 750 t/d	Kemira GrowHow, Tertre
M/M (Uhde 3)		150-180	SCR	75 – 90	Capacidad 550 t/d	
H/H (Dupont)		150-180	NSCR	75 – 90	Capacidad 850 t/d	

\* Planta cerrada

### 3.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD

#### 3.4.1 Rendimiento del catalizador de oxidación y duración de la campaña (período de trabajo sin interrupciones)

##### Descripción

El rendimiento del catalizador puede mermar a causa de:

- Envenenamiento por contaminación atmosférica y contaminación del amoníaco;
- Mezcla pobre de amoníaco y aire;
- Mala distribución del gas en el catalizador.

Estas tres circunstancias pueden reducir la producción de NO hasta un 10 %. Además, los excesos puntuales de amoníaco en el quemador representan un riesgo para la seguridad de la planta (basado en LEL) y podrían sobrecalentar el tamiz metálico del catalizador. Para minimizar estos efectos, en algunas plantas se emplean filtros magnéticos para eliminar el óxido del amoníaco, mezcladores estáticos para conseguir una mezcla de mayor calidad y una etapa adicional de filtración, que se aplica a la mezcla de amoníaco y aire. En los cabezales del quemador suele haber una placa perforada o una rejilla de panal de abeja que garantiza una buena distribución. La velocidad del gas sobre la tela del catalizador debe ser estable.

**Composición del tamiz metálico.** El platino se suele alear con rodio para mejorar la resistencia del tamiz y reducir la pérdida de catalizador. Antiguamente, el rodio resultaba más caro que el platino y, por lo tanto, aumentaba el precio final. El contenido óptimo de rodio se sitúa entre un 5 % y un 10 %. Si la temperatura de reacción es baja, es decir < 800 °C, se debe utilizar un catalizador de platino puro. De lo contrario, se podría acumular óxido de rodio (III) en la superficie del catalizador y disminuir la actividad de éste. El paladio también se utiliza en aleaciones de catalizador, ya que permite reducir los costes. Si se añade un 5 % de paladio, la producción de monóxido de nitrógeno no presenta diferencias sustanciales y los costes disminuyen, ya que el paladio resulta más económico que el platino o el rodio.

##### Efecto de la duración de la campaña (período de trabajo sin interrupciones) en la formación de N<sub>2</sub>O

Durante el proceso de reacción, parte del platino y el rodio se vaporizan. Por este motivo, en la mayoría de plantas se instala un sistema de recuperación de platino debajo del catalizador. En este sistema se utiliza una aleación de paladio, algunas veces con oro, denominado desgastador, absorbente (*getter*) o captador (*catchment*), que permite recuperar entre un 60 % y un 80 % del total de las pérdidas de catalizador. Sin embargo, las pérdidas de catalizador son inevitables y la tela del catalizador se debe sustituir periódicamente. La Tabla 3.9 proporciona una visión general de varios parámetros en relación con la presión aplicada. Las duraciones de campaña (**período de trabajo sin interrupciones**) oscilan entre 1,5 y 12 meses.

Con un quemador de presión media, un tamiz metálico nuevo puede producir < 1,5 % de N<sub>2</sub>O, que genera una concentración de gas de cola < 1000 ppm. Esta cifra puede aumentar hasta 1500 ppm al final de una campaña (**período de trabajo sin interrupciones**). En este caso, un 2,5 % del amoníaco se convierte en N<sub>2</sub>O [96, Maurer y Groves, 2004]. En la Figura 3.4 se puede observar el N<sub>2</sub>O generado en relación con el progreso de una campaña según [118, French Standardization, 2003].

Un aumento repentino de los niveles de N<sub>2</sub>O puede indicar que la tela del catalizador está dañada y, por lo tanto, que el amoníaco puede traspasarla. Las consecuencias potenciales de este fenómeno incluyen la formación de AN en las partes más frías de la planta y el sobrecalentamiento de la maquinaria de los procesos posteriores.

Por lo tanto, el control del rendimiento del catalizador (por ejemplo, realizando un seguimiento de los niveles de N<sub>2</sub>O) resulta esencial, y la duración de la campaña (**período de trabajo sin interrupciones**) se puede seleccionar en función de este rendimiento.

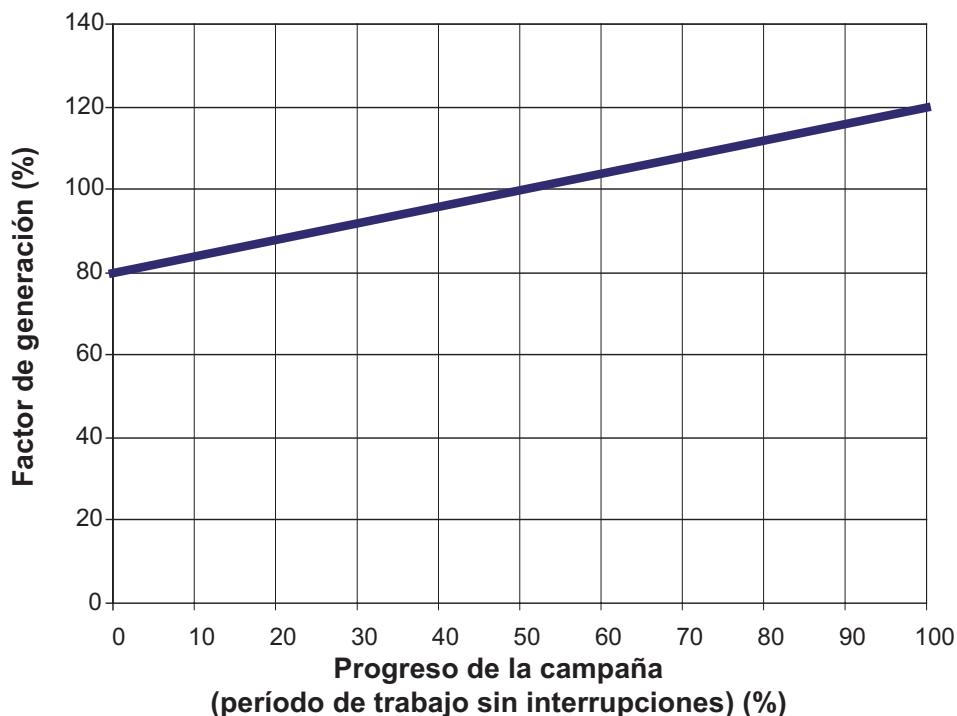


Figura 3.4: Generación de  $N_2O$  en relación con el progreso de una campaña (período de trabajo sin interrupciones) [118, French Standardization, 2003]

Tabla 3.9: Parámetros de la oxidación de amoníaco en relación con las presiones aplicadas [88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

Presión de la oxidación de $NH_3$	1	3 – 7	8 – 12	bar
Capa de catalizador	3 – 5	6 – 10	20 – 50	
Velocidad del gas	0,4 – 1,0	1 – 3	2 – 4	Metro/s
Temperatura	840 – 850	850 – 900	900 – 950	°C
Pérdida de catalizador	0,04 – 0,06	0,10 – 0,16	0,25 – 0,32	g/t de $HNO_3$
Duración de la campaña	8 – 12	4 – 7	1,5 – 3	Meses

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Optimización de la producción de NO;
- Minimización de la formación de  $N_2O$ .

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.

#### Información operativa

Consulte la Tabla 3.9.

## Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

Según las últimas investigaciones en la fabricación de catalizadores de oxidación, las telas del catalizador se deben sustituir regularmente, entre una y cuatro veces al año [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

## Aspectos económicos

- Costes adicionales del control de rendimiento;
- Costes adicionales de la sustitución de catalizador si se reducen las campañas (*período de trabajo sin interrupciones*);
- Beneficios obtenidos por la mayor producción de NO.

## Motivo principal para su aplicación

Aumento de la producción de NO y reducción de las emisiones de  $N_2O$ .

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[87, infoMil, 2001, 96, Maurer y Groves, 2004, 102, EFMA, 2000].

### 3.4.2 Optimización de la etapa de oxidación

#### Descripción

El objetivo de optimizar la etapa de oxidación es obtener una producción óptima de NO y reducir la formación de productos secundarios no deseados, como el  $N_2O$ . El rendimiento más alto de producción de NO en la etapa de oxidación se consigue aplicando una proporción óptima de  $NH_3$ /aire de 9,5 – 10,5 % de amoníaco. Además, una presión baja (tan baja como sea posible) y una temperatura óptima (750 – 900 °C) favorecen la producción de NO.

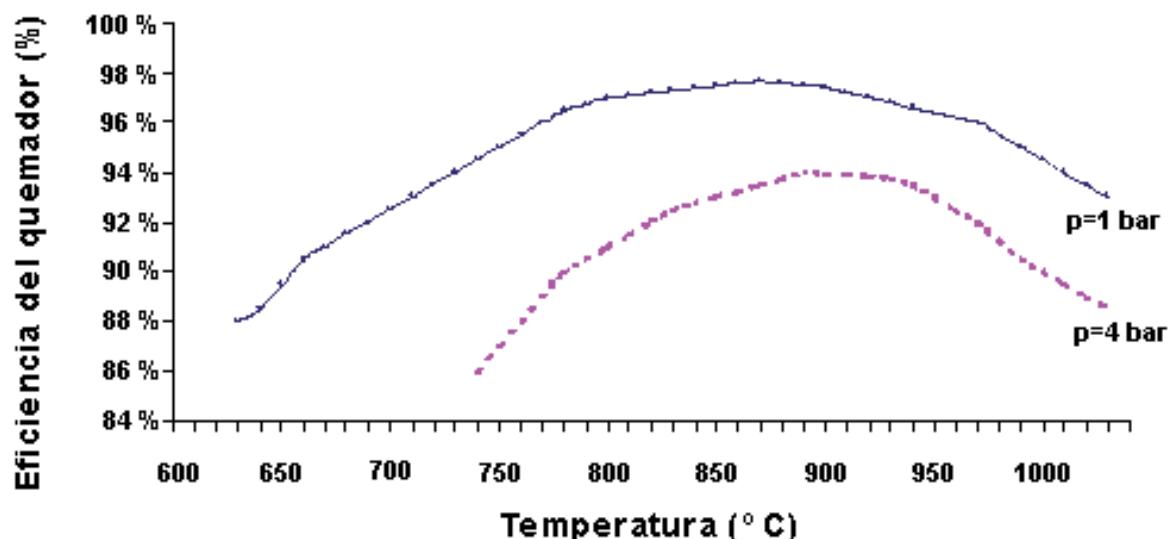


Figura 3.5: Relación indicativa de la eficiencia y la temperatura del quemador de amoníaco a 1 y 4 bar [88, infoMil, 1999].

**Proporción amoníaco/aire.** Desde el punto de vista de la ingeniería, la combustión del amoníaco es una de las reacciones industriales catalíticas más eficientes (la conversión máxima teórica sería del 98 % en una planta con 1 bar de presión). Según la ecuación estequiométrica, la mezcla de reacción de amoníaco y aire debería contener un 14,38 % de amoníaco. Sin embargo, también se puede utilizar una proporción de NH<sub>3</sub>/aire más reducida por varios motivos. La razón más importante es que la eficiencia de conversión disminuye cuando la proporción de NH<sub>3</sub>/aire es muy elevada. Además, el amoníaco y el aire pueden formar una mezcla explosiva. El «límite inferior de explosividad» (LEL) disminuye con la presión y, por lo tanto, los quemadores de alta presión sólo pueden funcionar de forma segura con un máximo de un 11 % de amoníaco, mientras que los sistemas de baja presión permiten trabajar con un 13,5 % de amoníaco. Puesto que es necesario contar con un margen de seguridad para posibles proporciones puntuamente más elevadas causadas por una mezcla imperfecta, muchas plantas añaden un ±10 % de amoníaco.

Según las leyes de la termodinámica, si una planta funciona con **baja presión**, la conversión de NH<sub>3</sub> en NO aumenta.

Una **temperatura** de reacción elevada mejora la combustión del amoníaco pero reduce la eficiencia de conversión, ya que se genera más N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O. La oxidación se suele producir a temperaturas de entre 850 °C y 950 °C, con una producción de NO por encima del 96 %. La temperatura puede superar los 950 °C pero, en estos casos, se producen unas pérdidas más elevadas de catalizador, principalmente a causa de la vaporización. El mecanismo de reacción suele ser más selectivo con la formación de nitrógeno y N<sub>2</sub>O con una temperatura más reducida del catalizador. El óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) es inestable a estas temperaturas (850 – 950 °C) y se reduce parcialmente a N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Un tiempo de residencia prolongado y una temperatura alta en el reactor catalítico fomentan esta reducción. La temperatura de reacción está directamente relacionada con la proporción de amoníaco/aire: un aumento del 1 % en la proporción de amoníaco hace aumentar la temperatura unos 68 °C.

### Beneficios ambientales obtenidos

- Optimización de la producción de NO;
- Minimización de la formación de N<sub>2</sub>O.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

Consulte el apartado «Descripción».

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. Existen limitaciones a la hora de modificar plantas existentes, pero en las plantas nuevas la adaptación resulta sencilla. Los parámetros que se indican en los párrafos anteriores –proporción NH<sub>3</sub>/aire, temperatura y presión– influyen en los porcentajes de producción y la calidad del producto. Por este motivo, estos parámetros se suelen optimizar al máximo, dentro de las limitaciones técnicas de la planta.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información específica.

### Motivo principal para su aplicación

Aumento de la producción de NO y reducción de las emisiones de N<sub>2</sub>O.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[88, infoMil, 1999].

Todas las plantas de todo el mundo pueden optimizar las condiciones de funcionamiento para maximizar la producción de NO. Este parámetro afecta la producción y, como consecuencia, debe ser lo más alto posible, dentro de las posibilidades técnicas y económicas de la instalación. Sin embargo, la conversión a NO queda limitada a un máximo del 98 %, y el porcentaje restante se convierte en  $N_2O$  y  $N_2$ .

### 3.4.3 Catalizadores de oxidación alternativos

#### Descripción

- Los **catalizadores de platino mejorados** presentan modificaciones en la composición y la geometría del catalizador, y pueden aumentar la conversión de amoníaco en NO y/o reducir la producción de  $N_2O$ . Al mismo tiempo, permiten prolongar la duración de la campaña (**período de trabajo sin interrupciones**). Ejemplos de esta tecnología son los catalizadores FTC y FTCplus fabricados por Heraeus o los catalizadores de oxidación fabricados por Umicore [87, infoMil, 2001, 105, Müller, 2003, 145, Nitrogen2003, 2003];
- Los **catalizadores a base de  $Co_3O_4$**  se comercializan desde hace 30 años. Algunas fuentes declaran que estos catalizadores permiten alcanzar unas eficiencias de conversión más elevadas (94 – 95 %), mientras que otras afirman que la eficiencia sólo oscila entre 88 – 92 % en una planta de alta presión. Normalmente, la producción de NO en una planta existente de ácido nítrico se sitúa entre un 93 % y un 97 %. Por otro lado, la duración del catalizador es mayor, factor que reduce el número de paradas de la planta, y la caída de presión es menor. Las altas temperaturas y la reducción del  $Co_3O_4$  a CoO desactivan el catalizador;
- En la Comunidad de Estados Independientes (CIS), se utilizan con mucha frecuencia **catalizadores de dos etapas**. En la primera etapa, se aplica uno o varios tamices metálicos de platino, y en la segunda etapa, se emplea un lecho de catalizador óxido no platínico.

#### Beneficios ambientales obtenidos

- En la instalación de ejemplo se registró una reducción del 30 – 50 % de  $N_2O$  con un catalizador mejorado a base de platino de Heraeus [105, Müller, 2003]. Con el mismo catalizador, en una instalación de ejemplo M/M se registraron unos niveles de emisión de  $N_2O$  de 500 – 1000 ppm en campañas (**períodos de trabajo sin interrupciones**) de medio año, con una media de 800 ppm. En la otra instalación de ejemplo (M/M) se registraron 600 – 700 ppm de  $N_2O$ .
- Con un catalizador mejorado a base de platino se puede conseguir una reducción de hasta un 30 % del  $N_2O$  [87, infoMil, 2001];
- Se ha demostrado que los catalizadores de oxidación alternativos producen hasta un 80 – 90 % menos de  $N_2O$  que los catalizadores a base de platino. Sin embargo, los beneficios pueden quedar contrarrestados por la reducción de la producción de NO y, por lo tanto, el aumento del consumo de  $NH_3$ ;
- El uso de catalizadores de dos etapas reduce la cantidad de platino utilizada a un 40 – 50 % y las pérdidas de platino disminuyen entre 15 – 30 % bajo las mismas condiciones.

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.

#### Información operativa

Consulte el apartado «Descripción».

#### Aplicabilidad

Cuando los catalizadores optimizados de platino o los catalizadores alternativos estén disponibles en el mercado, resultarán más adecuados para las instalaciones de producción de ácido nítrico, tanto nuevas como existentes y con cualquier nivel de presión.

### Aspectos económicos

Los catalizadores alternativos pueden ser una opción para las plantas nuevas. Para las plantas existentes, los costes de remodelación estimados en 1999 son de 1,5 a 2 millones de dólares americanos (aproximadamente, 1.425.000 – 1.900.000 de EUR en 2001). La menor producción de NO también se debe tener en cuenta, ya que puede influir considerable en los costes. Los ahorros registrados son de 0,50 a 2,00 EUR por tonelada de  $\text{HNO}_3$  [145, Nitrogen2003, 2003].

### Motivo principal para su aplicación

Optimización del proceso y minimización de la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ .

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[87, infoMil, 2001, 94, Austrian UBA, 2001, 105, Müller, 2003].

- SKW Piesteritz GmbH: catalizador mejorado a base de platino fabricado por Heraeus;
- Grande Paroisse, Rouen: catalizador mejorado a base de platino fabricado por Heraeus;
- Incitec (Australia) y Simplot (Canadá) utilizan un catalizador de óxido de cobalto;
- Los catalizadores de dos etapas se utilizan con frecuencia en los países de la CIS.

### 3.4.4 Optimización de la etapa de absorción

#### Descripción

Véase también el apartado 3.4.10 «Adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la última etapa de absorción».

La optimización de la etapa de absorción permite mejorar la eficiencia de formación de ácido nítrico y minimizar las emisiones de NO y  $\text{NO}_2$  a la atmósfera. En este apartado, la oxidación de monóxido de nitrógeno (NO) a dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), la absorción de  $\text{NO}_2$  en agua como  $\text{N}_2\text{O}_4$  y la reacción del  $\text{N}_2\text{O}_4$  en  $\text{HNO}_3$  se contemplan como una sola etapa (a saber, la «etapa de absorción»). A continuación se detallan los principales parámetros que influyen en la eficiencia de absorción.

1. **Presión:** Una presión elevada durante el proceso de producción de ácido nítrico favorece la etapa de absorción. Una presión alta mejora la eficacia de la formación de ácido nítrico y minimiza las emisiones de  $\text{NO}_x$ . La etapa de absorción se lleva a cabo con unas presiones por encima de la presión atmosférica y en las plantas modernas de ácido nítrico se prefiere, como mínimo, una presión media (1,7 – 6,5 bar), que se considera óptima. El efecto de la presión en la etapa de absorción se ilustra en la Tabla 3.10. La Figura 3.6 muestra la relación entre la presión de absorción aplicada y los niveles de gas de cola pertinentes.
2. **Temperatura:** La etapa de absorción en la formación de ácido nítrico es una reacción exotérmica y se produce en el tercio inferior de la columna de absorción. Por lo tanto, es necesario disponer de mecanismos de refrigeración para eliminar el calor producido. Para optimizar la absorción, estos mecanismos de refrigeración se aplican antes de la columna de absorción.
3. **Contacto óptimo entre los  $\text{NO}_x$ , el  $\text{O}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ :** Conseguir un contacto óptimo depende fundamentalmente del diseño de la torre de absorción. Algunos parámetros contribuyen a optimizar el diseño, como el volumen, el número y tipo de platos utilizado, la distancia entre los platos y el número de columnas. Además, un tiempo de residencia prolongado garantiza un porcentaje elevado de recuperación de  $\text{NO}_x$  para formar  $\text{HNO}_3$ , y al mismo tiempo permite minimizar las emisiones de  $\text{NO}_x$ . La mayoría de instalaciones de producción de ácido nítrico poseen una sola torre de absorción con tamices o platos de burbujeo. El espacio entre las columnas aumenta progresivamente hacia la parte superior del absorbedor.

Tabla 3.10: Parámetros de las etapas de absorción en una planta M/H y una planta L/M  
[94, Austrian UBA, 2001]

	M/H	L/M	Unidad
Presión de absorción	8	3,8	bar
Temperatura de absorción	25	25	°C
Eficiencia de absorción	99,6	98,2	%
Concentración de $\text{NO}_x$ antes de la SCR	$\leq 500$	2000 – 3000	ppm

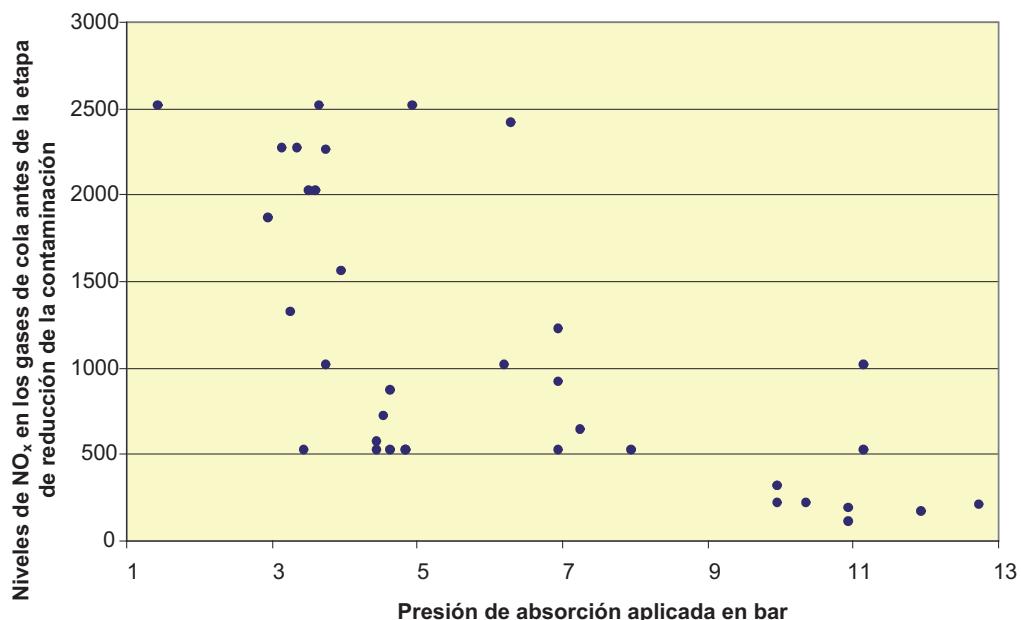


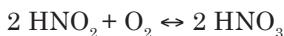
Figura 3.6: Presiones de absorción aplicadas y niveles pertinentes de  $\text{NO}_x$  en los gases de cola  
Esta figura se basa en los datos proporcionados en la Tabla 3.8

Si se optimizan estos parámetros de producción de ácido nítrico, se pueden minimizar las emisiones de NO no oxidados y de  $\text{NO}_2$  no absorbido. Existen varios sistemas en el mercado que permiten optimizar uno o más de los siguientes parámetros:

**Sistemas de alta presión.** Las reacciones de absorción se pueden mejorar optimizando la formación de  $\text{HNO}_3$  y reduciendo las emisiones de  $\text{NO}_x$ . En los procesos de monopresión, la oxidación del amoníaco y la absorción de  $\text{NO}_2$  se producen a la misma presión. En general, se pueden distinguir tres tipos de plantas de monopresión: las plantas de baja presión ( $< 1,7$  bar), las plantas de presión media (1,7 – 6,5 bar) y las plantas de alta presión (6,5 – 13 bar). Por otro lado, en las plantas de presión dual se aplica una presión más elevada en la etapa de absorción que en la etapa de oxidación. La mayoría de plantas de presión dual emplean una combinación de presión baja y media o una combinación de presión media y alta.

La **absorción prolongada** reduce las emisiones de  $\text{NO}_x$  aumentando la eficiencia de absorción. Para aumentar esta eficiencia, se puede instalar una sola torre de grandes dimensiones, que permita aumentar la altura de la torre de absorción existente, o añadir una segunda torre que funcione en serie. Si el volumen y el número de platos del absorbedor aumentan, se podrá recuperar más  $\text{NO}_x$  como ácido nítrico y reducir los niveles de emisiones. En algunos casos, la absorción prolongada se combina con refrigeración variable. El 40 – 50 % inferior del absorbedor se refrigerará con agua de refrigeración normal. El balance de platos (50 – 60 %) del absorbedor utilizará agua fría o refrigerante a unos 2 – 7 °C. Esta etapa de refrigeración se realiza en un sistema de refrigeración de circuito cerrado con un refrigerante especial o bien mediante un proceso de refrigeración del sistema de evaporación de amoníaco.

**Absorción de alta eficiencia.** Durante la absorción de  $\text{NO}_2$ , se puede formar ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) mediante las siguientes reacciones:



El proceso de absorción de alta eficiencia permite obtener  $\text{HNO}_3$  sin producir NO. El contacto entre el gas y el líquido en la columna de absorción aumenta la carga de oxígeno en el ácido circulante y, de este modo, se fomenta la oxidación del  $\text{HNO}_2$  en la fase líquida que, a su vez, favorece la primera reacción y no la segunda.

### Beneficios ambientales obtenidos

- Resulta técnicamente factible alcanzar unos niveles de gas de cola de 40 – 50 ppm de  $\text{NO}_x$  (82 – 103 mg de  $\text{NO}_x/\text{m}^3$ ) (15 bar, producción de ácido nítrico débil típico, columnas de absorción totalmente optimizadas);
- La viabilidad técnica y económica de una nueva columna de absorción, en combinación con una elevada presión de absorción, puede producir unos valores de 100 – 150 ppm (210 – 308 mg  $\text{NO}_x/\text{m}^3$ ).

El diseño de la columna del absorbador existente limita la capacidad de alcanzar estas cifras, ya que las columnas de absorción se deben remodelar o sustituir por un diseño más moderno.

### Efectos cruzados

- Unas presiones altas de absorción pueden reducir la exportación de vapor;
- La absorción prolongada con un proceso de refrigeración adaptado puede aumentar el consumo energético. Los sistemas de refrigeración son necesarios para reducir las temperaturas y, por lo tanto, pueden aumentar las pérdidas de calor a la atmósfera y los vertidos de agua caliente pueden resultar dañinos para los cuerpos acuáticos;
- Los sistemas H/H producen una menor cantidad de NO y generan más  $\text{N}_2\text{O}$ .

### Información operativa

Consulte el apartado «Descripción».

### Aplicabilidad

**Sistemas de alta presión.** En las plantas existentes, se puede aumentar la presión en la unidad de absorción, teniendo en cuenta algunas limitaciones técnicas. Generalmente este método se puede emplear en instalaciones nuevas, y se suele diseñar como una planta M/H.

**La absorción prolongada** se puede aplicar en plantas nuevas y existentes. Para remodelar una instalación existente, es necesario añadir una segunda columna de absorción que funcione en serie con la columna existente o sustituir la columna o columnas antiguas con una columna de absorción de diseño moderno. Las plantas nuevas suelen incluir una sola columna de grandes dimensiones, que es un componente integral del diseño de la nueva planta. La reducción de las emisiones con absorción prolongada utilizando un sistema distinto de refrigeración sólo es posible en plantas de ácido nítrico cuyo absorbador funcione con una presión superior a 9 bar. El equipo de refrigeración y las tuberías vinculadas a este equipo comportan un gasto adicional. Haifa Chemicals Ltd. ha añadido una segunda columna de absorción a la configuración existente (7 bar).

La columna de **absorción de alta eficiencia** se puede instalar en plantas de producción de ácido nítrico nuevas y existentes. En las instalaciones existentes, la columna de absorción de alta eficiencia se puede configurar para que funcione en serie junto con la torre de absorción existente.

**ZAK, Tarnow** decidió sustituir las ocho líneas de producción existentes por una línea M/H (5/15 bar) de 700 t de  $\text{HNO}_3/\text{d}$ . El Instytut Nawozów Sztucznych (INS) –un instituto académico que trabaja para esta instalación– ha creado un programa informático para optimizar el diseño de esta nueva columna de absorción

que simula el rendimiento de la columna. En la Tabla 3.11 se pueden observar los resultados del sistema de absorción de alta presión y el diseño optimizado (estructura de las placas de tamiz, distancia entre las placas de tamiz, tamaño de la columna).

**Tabla 3.11: Estudio teórico de la optimización del diseño de la etapa de absorción en ZAK, Tarnow [88, infoMil, 1999]**

		Opción 1	Opción 2	Opción 3
		Valores de diseño, baja exportación de vapor de agua	Baja concentración de $\text{HNO}_3$ , baja exportación de vapor de agua	Opción más económica, elevada exportación de vapor
Presión de absorción en bar		15	15	12
Concentración de $\text{HNO}_3$ producido en %		65	56	60
Nivel del gas de cola de $\text{NO}_x$	ppm	100	40	130 – 170
	mg/Nm <sup>3</sup>	205	82	267 – 349

La planta de ácido nítrico de **Yara, Porsgrunn**, fue construida en 1992 y posee una capacidad de 2000 t de  $\text{HNO}_3$ /d. Es una planta M/H (5/11 bar). Gracias al diseño de la columna de absorción y a la temperatura del agua de refrigeración (las condiciones climáticas de Porsgrunn permiten obtener agua a una temperatura de 4 – 6 °C sin previa refrigeración), se consiguen unos niveles de emisión de  $\text{NO}_x$  de 80 – 90 ppm (164 – 185 mg/Nm<sup>3</sup>) sin emplear ningún sistema adicional de reducción de las emisiones.

La planta de ácido nítrico de **Agropolychim, Devnia**, fue construida en 2003 y posee una capacidad de 1100 t/d. Es una planta M/H (3,5/12,8 bar). Con una temperatura de absorción de 20 – 40 °C, se obtienen unos niveles de  $\text{NO}_x$  de 170 – 200 ppm.

### Aspectos económicos

- En el pasado, las plantas que funcionaban con una sola presión comportaban unas ventajas económicas especiales. Los costes de inversión de este tipo de plantas son inferiores, ya que sólo es necesario disponer de una unidad de compresión. Cuando los precios de la materia prima y la energía son moderados, los bajos costes de inversión garantizan una recuperación rápida de la inversión. Si los precios de la materia prima y la energía son altos, la eficiencia de producción y la eficiencia energética se deben maximizar para que los costes de inversión resulten más aceptables. Las dimensiones de la planta también tienen una influencia significativa. En plantas con una capacidad de producción elevada (> 1000 t de  $\text{HNO}_3$  al 100 %/d) resulta más realista construir una instalación de presión dual;
- En los sistemas de presión dual, es necesario instalar unidades de compresor de acero inoxidable para comprimir los  $\text{NO}_x$ . Por lo tanto, este tipo de plantas requieren inversiones en torno a un 15 – 20 % mayores que las plantas con una única presión. Por otra parte, una planta de presión dual permite optimizar la producción de NO y la recuperación de energía y, de este modo, recuperar unos costes de inversión más elevados. Como se indica en los párrafos anteriores, una planta de presión dual resulta un diseño más viable para instalaciones que pretendan alcanzar una capacidad de producción elevada (> 1000 tonelada de  $\text{HNO}_3$  al 100 %/d);
- En 1998, el coste total de la eliminación de  $\text{NO}_x$  utilizando un sistema de absorción de alta eficiencia era de 0,6 dólares americanos/t de  $\text{HNO}_3$  producido (unos 0,55 EUR/t de  $\text{HNO}_3$  producido, unas cifras basadas en una planta con una producción de 365 t de  $\text{HNO}_3$  al 100 %/d).

### Motivo principal para su aplicación

Optimización de la producción de  $\text{HNO}_3$  y reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ .

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001], ZAK, Tarnow; Yara, Porsgrunn, Agropolychim, Devnia, Haifa Chemicals Ltd.

### 3.4.5 Descomposición del N<sub>2</sub>O prolongando la cámara del reactor

#### Descripción

Yara ha desarrollado y patentado una tecnología que permite reducir la producción de N<sub>2</sub>O aumentando el tiempo de residencia en el reactor a altas temperaturas (850 – 950 °C). Esta tecnología consiste en utilizar una cámara de reacción «vacía» de unos 3,5 metros adicionales de longitud entre el catalizador de platino y el primer intercambiador de calor. En la Figura 3.7 se puede observar una ilustración del proceso. Debido al aumento del tiempo de residencia en 1 – 3 segundos, se puede conseguir una reducción del N<sub>2</sub>O del 70 – 85 %, ya que el N<sub>2</sub>O es metaestable a temperaturas altas y se descompone en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

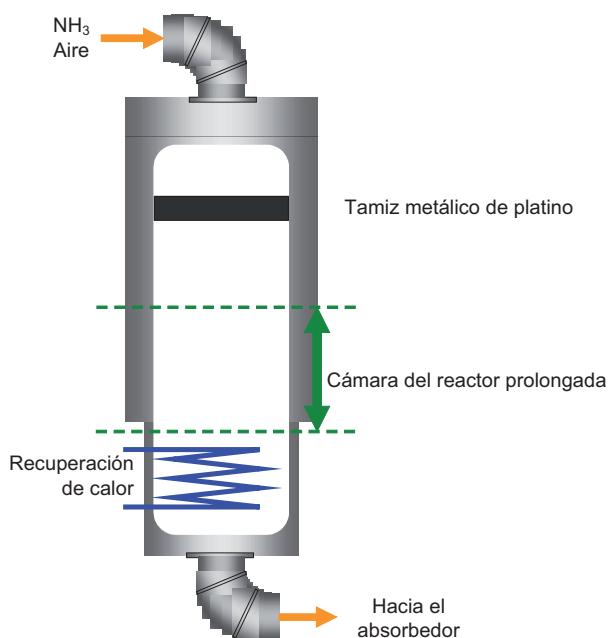


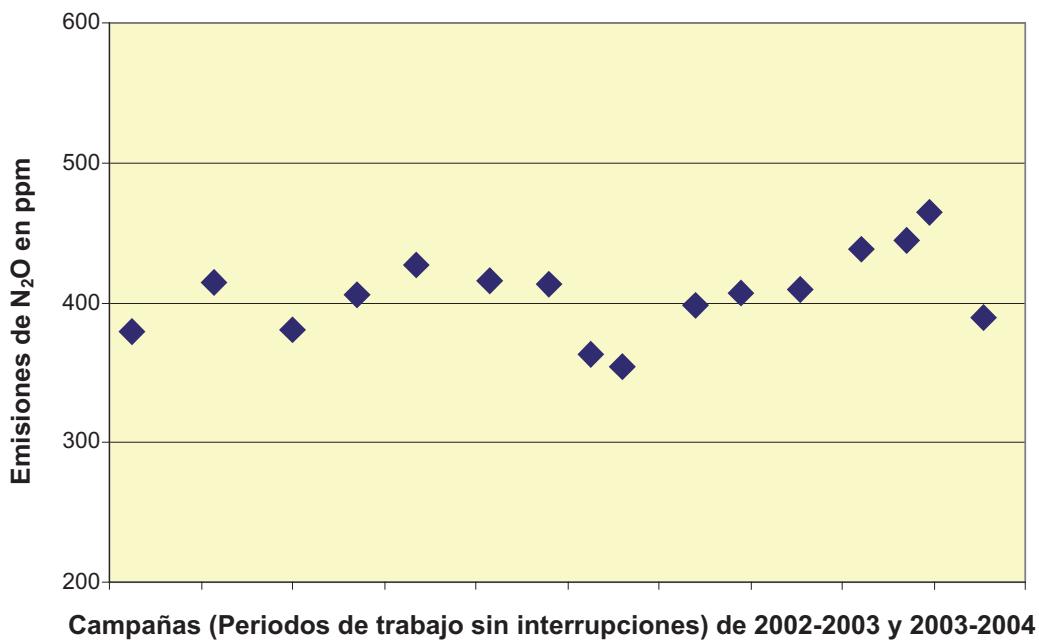
Figura 3.7: Descomposición del N<sub>2</sub>O debido a la prolongación de la cámara del reactor. Figura basada en [87, infoMil, 2001]

#### Beneficios ambientales obtenidos

En la instalación de ejemplo, el nivel de emisión de N<sub>2</sub>O registrado es de 2 – 3 kg/t de HNO<sub>3</sub> al 100 % [80, Jenssen, 2004, 104, Schöffel, 2001], en torno a 400 ppm [17, segunda reunión del GT, 2004].

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.



*Figura 3.8: Niveles de emisión de N<sub>2</sub>O alcanzados en la instalación de ejemplo [17, segunda reunión del TWG, 2004]. La instalación de ejemplo funciona con una oxidación a 5 bar y una temperatura del tamiz metálico de 890 °C. La cámara del reactor se ha prolongado 4 metros. Información operativa.*

[104, Schöffel, 2001] proporciona una correlación entre la prolongación de la cámara en metros y el porcentaje de descomposición del N<sub>2</sub>O en % en una planta de presión dual moderna, con un gradiente térmico en toda la cámara de descomposición. Por ejemplo, si la cámara se prolonga 7 metros, se calcula que el porcentaje de descomposición que se puede alcanzar es de un 80 %.

### Aplicabilidad

Esta técnica se puede aplicar en instalaciones nuevas que no sean de baja presión. Hydro Agri (Yara) ha instalado este sistema satisfactoriamente y sin registrar efectos cuantificables en la producción de NO en la planta de Porsgrunn (Noruega).

Instalar este sistema en plantas existentes no se considera una opción viable debido a los costes «excesivos» que acarrea [104, Schöffel, 2001].

Debido a la falta de soporte mecánico del catalizador oxidante, la aplicabilidad queda restringida a un diámetro de reactor máximo que no supere los 4 metros, [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

### Aspectos económicos

- En plantas nuevas, implica pocos costes de inversión adicionales;
- En plantas existentes, los costes de inversión son mucho mayores;
- Los costes de funcionamiento adicionales son mínimos.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones de N<sub>2</sub>O.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[17, segunda reunión del GT, 2004, 80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001], Yara, Porsgrunn (1991).

### 3.4.6 Descomposición catalítica del N<sub>2</sub>O en el reactor de oxidación

#### Descripción

El N<sub>2</sub>O se puede descomponer justo después de su formación utilizando un catalizador selectivo para la reducción de las emisiones de N<sub>2</sub>O en la zona de alta temperatura (entre 800 °C y 950 °C). Para ello, el catalizador se debe colocar justo debajo del tamiz metálico de platino. La mayoría de quemadores de ácido nítrico están equipados con una cesta llena de anillos Raschig que proporcionan apoyo estructural a los tamices metálicos. El catalizador para la reducción de las emisiones de N<sub>2</sub>O se puede introducir sustituyendo parte de los anillos Raschig. Por lo tanto, normalmente no es necesario modificar la cesta, y el tamiz metálico se puede instalar de la manera habitual.

Según [109, Lenoir, 2006], con una capa de catalizador de 50 – 200 mm se consigue un alto porcentaje de descomposición con una baja caída de presión. Sin embargo, si aumenta la presión de oxidación, la caída de presión sobre catalizador también aumentará.

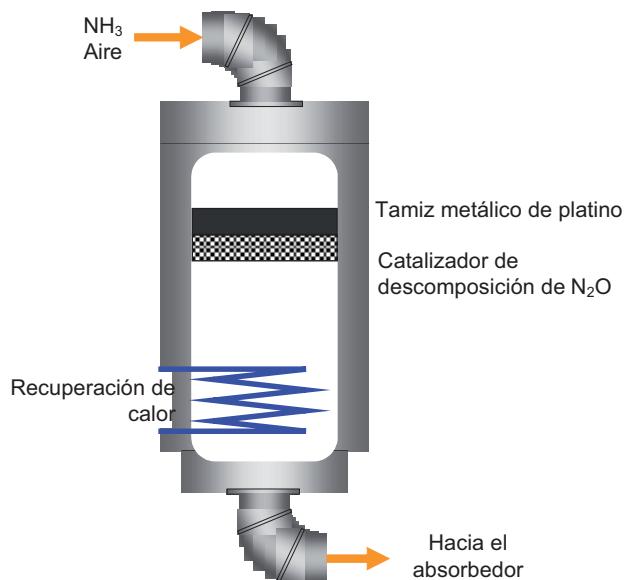


Figura 3.9: Descomposición catalítica del N<sub>2</sub>O en el reactor de oxidación. Figura basada en [87, info-Mil, 2001]

#### Beneficios ambientales obtenidos

Dependiendo de la altura de catalizador y el periodo de tiempo evaluado, los niveles medios de emisión de N<sub>2</sub>O pueden oscilar entre 130 y 325 ppm, como se puede apreciar en la Tabla 3.12.

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.

#### Información operativa

Actualmente, hay varios catalizadores disponibles en el mercado, como por ejemplo.

1. Catalizador desarrollado por Yara [109, Lenoir, 2006]:

- catalizador a base de óxido de cerio con cobalto como componente activo;
- gránulos cilíndricos con múltiples núcleos de 9 x 9 mm;
- densidad aparente de 1,1 – 1,3 g/m<sup>3</sup>;
- resistencia de trituración radial > 20 Newton;
- mayor eficiencia al aumentar la presión y la temperatura;
- eliminación de las pérdidas en la producción de NO.

2. Catalizador desarrollado por BASF [111, NCIC, 2004, 149, BASF, 2006]:

- varios tipos disponibles, tipos «O3-85»;
- composición (en peso): CuO 20 %, ZnO 16 %, más Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y promotores;
- varias formas;
- se puede utilizar con sistemas de oxidación a baja, media y alta presión;
- no se han detectado pérdidas cuantificables en la producción de NO.

3. Catalizador desarrollado por Heraeus [113, Sasol, 2006, 116, Jantsch, 2006]:

- metal precioso depositado sobre cerámica;
- no se ha detectado ningún efecto cuantificable en la producción de NO;
- el nivel de N<sub>2</sub>O se puede ajustar modificando el grosor de la capa de catalizador.

### Aplicabilidad

Se puede aplicar en instalaciones nuevas y existentes. En la Tabla 3.12 se incluyen instalaciones de ejemplo.

En las plantas a presión atmosférica, una caída de presión adicional en el reactor reduce la capacidad de la planta [149, BASF, 2006].

Dependiendo de cada caso, la aplicación de un catalizador de descomposición del N<sub>2</sub>O puede quedar limitada por los siguientes factores [149, BASF, 2006]:

- Algunas plantas pueden requerir modificaciones para construir una cesta;
- El diseño de la cesta y el estado real de la cesta;
- La altura disponible en la cesta del quemador para llenarla con un catalizador de reducción de las emisiones de N<sub>2</sub>O, las alturas pueden variar entre 5 – 14 cm aproximadamente;
- Potencial para un escape de gas en la pared del reactor;
- Temperatura, presión y velocidad del gas;
- Caída de presión adicional, dependiendo del tamaño y la forma del catalizador;
- Carga adicional en los sistemas estáticos del reactor debido a una caída de presión adicional y un mayor peso.

### Aspectos económicos

- Costes adicionales para el catalizador;
- Instalación fácil y rentable, utilizando la cesta existente sin ninguna modificación adicional;
- En la mayoría de casos, requiere un sistema de reducción de los NO<sub>x</sub>.

Según [89, Kuiper, 2001], tras comparar varias estrategias de reducción del N<sub>2</sub>O (incluidas las estrategias de Yara, BASF y Uhde), no se aprecian diferencias significativas en la rentabilidad y el coste por tonelada de HNO<sub>3</sub>. Los costes estimados son de 0,71 – 0,87 EUR por tonelada de CO<sub>2</sub> equivalente reducido y 0,98 – 1,20 EUR por tonelada de HNO<sub>3</sub> producido.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006], para las instalaciones de ejemplo, consulte la Tabla 3.12.

Tabla 3.12: Instalaciones de ejemplo que aplican un sistema de descomposición catalítica de N<sub>2</sub>O en el reactor de oxidación [87, infoMil, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006, 154, GT sobre LVIC-AAF, 2006]

Planta	Tipo	Nivel de emisión de N <sub>2</sub> O		N <sub>2</sub> O de partida kg/t de HNO <sub>3</sub> al 100 %	Observaciones
		kg/t	ppm		
YARA, Ambès	M/M	2,0	325	7	Aplicado de mayo 2002 a junio de 2003; nivel alcanzado con un 50 % de relleno de catalizador
	M/M	3,3	535		Aplicado de enero de 2004 a marzo de 2006; nivel alcanzado con un 40 % de relleno de catalizador
YARA, Montoir	M/H	2,8	445	5,2	Aplicado en agosto de 2003; 25 % de relleno de catalizador
	M/H	0,8	130		Aplicado en agosto de 2005; catalizador nuevo; 75 % de relleno de catalizador
YARA, Pardies	M/M				
BASF, Ludwigshafen	L/M				Aplicado en 1999. El catalizador de reducción de las emisiones de N <sub>2</sub> O se eliminó en 2002 debido a las pérdidas de capacidad registradas. Actualmente, se encuentra en desarrollo
BASF, Amberes SZ2	M/H	1,8	285	6,7	Aplicado en 2005/2006; relleno de catalizador de 12 cm; catalizador nuevo
BASF, Amberes SZ3	M/H	1,7	272		Aplicado en 2005/2006; relleno de catalizador de 12 cm; catalizador nuevo
Lovochemie KD6	M/M	5,5	890		Nivel alcanzado con un catalizador Heraeus
Grande Paroisse, Rouen	M/H	1,9	300		Nivel alcanzado con un catalizador Heraeus en combinación con un catalizador de oxidación mejorado (FTCplus)
Ube Industries, Yamaguchi					Catalizador BASF, 2001
F&C Ltd, Israel	H/H				Catalizador YARA, en proyecto
NCIC Ltd, China	M/?				Catalizador BASF, en proyecto
NFL Ltd, India	M/?				Catalizador BASF, en proyecto
Sasol					Catalizador Heraeus, en proyecto

### 3.4.7 Disminución, eliminación combinada de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O en los gases de cola

#### Descripción

Para este proceso se utiliza un reactor de disminución, eliminación de N<sub>2</sub>O y NO<sub>x</sub> combinado que se instala entre el calentador final de gas de cola y la turbina de gas de cola, y funciona con una temperatura de gas de cola de entre 420 °C y 480 °C. El reactor está formado por dos capas de catalizador (zeolita de Fe) y una inyección intermedia de NH<sub>3</sub>. En la primera capa de catalizador (etapa de reducción de N<sub>2</sub>O), la descomposición del N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se lleva a cabo con una carga total de NO<sub>x</sub>, ya que los NO<sub>x</sub> fomentan la descomposición del N<sub>2</sub>O (cocatalización). En la segunda capa de catalizador (etapa de reducción de N<sub>2</sub>O/reducción de NO<sub>x</sub>) los NO<sub>x</sub> se reducen mediante la inyección de NH<sub>3</sub>. En esta etapa el N<sub>2</sub>O continúa descomponiéndose.

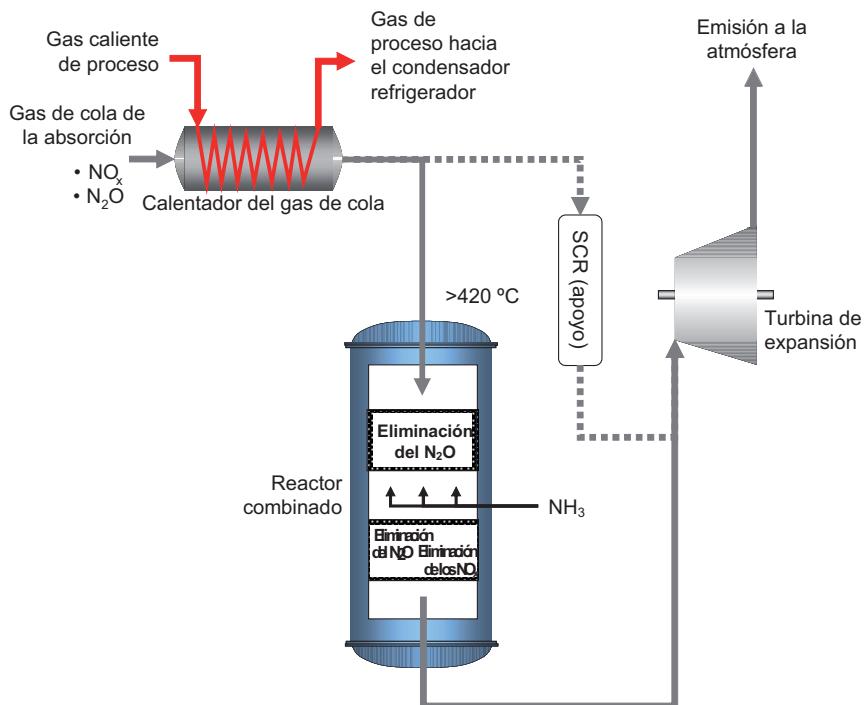


Figura 3.10: Disminución, eliminación combinada de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  [82, Uhde/AMI, 2004].

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Disminución, eliminación simultánea de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$ ;
- Eficiencia de disminución, eliminación del  $\text{N}_2\text{O}$  de 98 – 99 %;
- Permite alcanzar unos niveles de emisión de 0,12 – 0,25 kg de  $\text{N}_2\text{O}$  por tonelada de  $\text{HNO}_3$  al 100 % o 20 – 40 ppm;
- Eficiencia de eliminación de  $\text{NO}_x$  de 99 %;
- Niveles de emisión de  $\text{NO}_x < 5$  ppm [108, Groves, 2006];
- Sin escape de  $\text{NH}_3$ .

En la figura 3.11 se puede consultar una ilustración de la eliminación de las emisiones alcanzada entre 2003 y 2005 en la instalación de ejemplo.

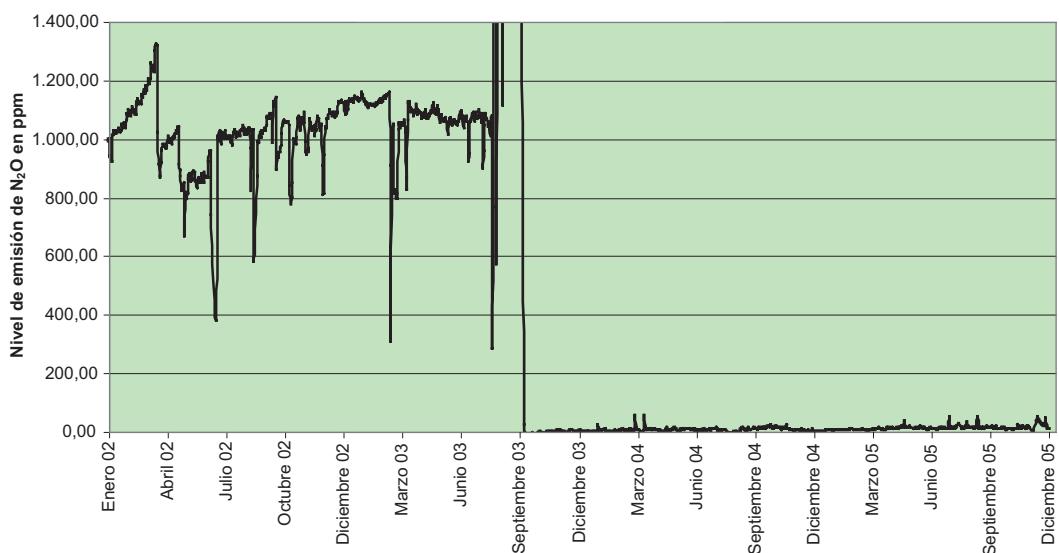


Figura 3.11: Emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  antes y después de la remodelación del sistema de tratamiento combinado del gas de cola [100, AMI, 2006].

### Efectos cruzados

Consumo de amoníaco.

### Información operativa

Información sobre la instalación de ejemplo:

- tipo: planta M/H (3,3/8 bar);
- capacidad: 1000 t/d;
- caudal: 120 000 Nm<sup>3</sup>/h;
- NO<sub>x</sub> en el gas de cola: ≤ 500 ppm;
- N<sub>2</sub>O en el gas de cola: 800 – 1400 ppm, normalmente 1000 – 1100 ppm;
- las mallas se sustituyen aproximadamente dos veces al año, la etapa de absorción funciona a una temperatura de 25 °C.

### Aplicabilidad

Generalmente, se puede aplicar en instalaciones nuevas de producción de ácido nítrico. También se puede instalar en plantas existentes de ácido nítrico con temperaturas de gas de cola ≥ 420 °C sin necesidad de realizar una reconstrucción significativa de la planta. Según [104, Schöffel, 2001], los siguientes tipos de instalaciones poseen la temperatura de gas de cola adecuada (o superior):

- **Plantas M/H** de reciente construcción;
- **Plantas H/H** (en Europa sólo existe un pequeño número).

En [88, infoMil, 1999, 103, Brink, 2000] se proporcionan ejemplos con una temperatura del gas de cola elevada:

- La planta **M/M** de DSM en Geleen (450 °C, remodelada en 1968);
- La planta **M/M** de DSM en IJmuiden (400 °C, remodelada en 1966);
- La planta **M/H** de DSM en IJmuiden (500 °C, remodelada en 1987);
- La planta **M/H** de DSM en Geleen (500 °C, remodelada en 1989).

Según [119, Hu-Chems, 2006], las temperaturas del gas de cola se pueden incrementar, respetando ciertas limitaciones, eliminando la superficie de transferencia de calor del refrigerante de proceso e instalando un mecanismo de derivación interno (en el ejemplo, el aumento es de 387 °C a 435 °C).

### Aspectos económicos

**Costes de inversión.** El coste de la unidad AMI fue de 2.100.000 de EUR. Gracias a la experiencia adquirida con la unidad AMI, se espera que el coste de inversión de futuras unidades para esta planta de producción de ácido nítrico disminuya hasta 1.700.000 EUR, aproximadamente, a causa de los ahorros en piezas del equipo.

**Costes de funcionamiento.** Esta tecnología no implica costes adicionales de energía, ya que la mayor caída de presión (aproximadamente +50 mbar) queda compensada por el aumento de la temperatura del gas de cola (aproximadamente +10 K; la descomposición de N<sub>2</sub>O es una reacción exotérmica). No hay información disponible sobre los costes específicos que comporta el catalizador ni sobre la vida útil del catalizador y, por lo tanto, se desconocen los costes operativos totales y los costes específicos estimados.

Según [89, Kuiper, 2001], después de realizar una comparación de varias estrategias de reducción del N<sub>2</sub>O (incluidas las estrategias de Yara, BASF y Uhde), no se ha observado ninguna diferencia significativa en la rentabilidad y el coste por tonelada de HNO<sub>3</sub>. Se estima que el coste por tonelada varía entre 0,71 y 0,87 EUR de CO<sub>2</sub> equivalente reducido y 0,98 – 1,20 EUR por tonelada de HNO<sub>3</sub> producido.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$ .

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[82, Uhde/AMI, 2004, 83, Maurer y Groves, 2005, 84, Schwefer, 2005, 85, Uhde, 2004, 92, Maurer y Merkel, 2003, 93, Uhde, 2005, 94, Austrian UBA, 2001, 95, Wiesenberger, 2004, 96, Maurer y Groves, 2004, 100, AMI, 2006, 108, Groves, 2006].

AMI, Linz (de un sistema de SCR a un tratamiento combinado en 09/2003).

### 3.4.8 Reducción catalítica no selectiva de $\text{NO}_x$ y $\text{N}_2\text{O}$ en los gases de cola

#### Descripción

En los procesos de reducción catalítica no selectiva de  $\text{NO}_x$ , un agente reductor (combustible) reacciona con los óxidos de nitrógeno y genera nitrógeno y agua. A pesar de que se creó como sistema de reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ , la NSCR también reduce considerablemente las emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$ . Este proceso se define como *no selectivo* porque, en primer lugar, el combustible agota todo el oxígeno libre presente en el gas de cola y, a continuación, elimina los  $\text{NO}_x$  y el  $\text{N}_2\text{O}$ . Los combustibles más utilizados son el gas natural o metano ( $\text{CH}_4$ ), el hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) o el gas de purga de la planta de producción de amoníaco (principalmente,  $\text{H}_2$ ). Para reducir los óxidos de nitrógeno y el óxido nitroso a nitrógeno es necesario un exceso de agente reductor. Los catalizadores para la NSCR suelen ser catalizadores a base de platino, pentóxido de vanadio, óxido ferroso o titanio; los soportes de catalizador suelen estar formados por gránulos de alúmina o un sustrato cerámico de panal de abejas. El combustible que requiere este proceso equivale a la cantidad estequiométrica necesaria para reducir todo el oxígeno presente (libre y en óxidos de nitrógeno) más un exceso (aproximadamente un 0,5 % v de  $\text{CH}_4$ ). A medida que el catalizador envejece, la cantidad de combustible se incrementa para mantener los mismos valores de reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en el gas de cola.

El gas de cola se debe precalentar antes de que se produzca la reacción en el catalizador. La temperatura necesaria depende del combustible seleccionado y puede oscilar entre 200 – 300 °C ( $\text{H}_2$ ) y 450 – 575 °C (gas natural). A causa de las reacciones exotérmicas en la instalación de NSCR, la temperatura del gas de cola puede alcanzar niveles muy altos (> 800 °C), y superar el límite máximo de admisión de la turbina de gas. Para reducir estas temperaturas, se han creado dos métodos de NSCR: la reducción de una sola etapa y la reducción en dos etapas.

Las unidades de **una sola etapa** sólo se pueden utilizar cuando el contenido de oxígeno del gas de cola del absorbador no supere un 2,8 % (un contenido de oxígeno del 2,8 % supondría una temperatura del gas de cola de ±800 °C después de la instalación de NSCR). El efluente gaseoso que proviene de estas unidades se debe templar o refrigerar con un intercambiador de calor para respetar los límites de temperatura de la turbina de gas.

Las unidades **en dos etapas** con una sección de templado interna se utilizan cuando el contenido de oxígeno supera el 3 %. Se utilizan dos sistemas de reducción en dos etapas. En un sistema se emplean dos etapas de reactor con una etapa intermedia de eliminación de calor. Con el otro sistema, el 70 % del gas de cola se precalienta hasta ±480 °C añadiendo combustible. A continuación, el gas de cola pasa sobre el catalizador de la primera etapa. La adición de combustible a la primera etapa se ajusta para obtener la temperatura de salida deseada. El 30 % restante del gas de cola, precalentado a tan solo ±120 °C, se mezcla con el efluente de la primera etapa. Las dos corrientes, junto con el combustible para la reducción completa pasan sobre el catalizador de segunda etapa. Después del segundo catalizador, el gas de cola pasa a la turbina de gas.

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Reducción simultánea de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$ ;
- Reducción de un mínimo del 95 % del  $\text{N}_2\text{O}$ , con una reducción de las emisiones hasta un nivel muy por debajo de los 50 ppm de  $\text{N}_2\text{O}$ ;
- Reducción de la emisión de  $\text{NO}_x$  hasta 100 – 150 ppm (205 – 308 mg/m<sup>3</sup>).

### **Efectos cruzados**

- Si se utilizan combustibles hidrocarbonado, se producen emisiones de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrocarburos (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>). Normalmente, la emisión de monóxido de carbono no supera los 1000 ppm (1250 mg/m<sup>3</sup>), pero las emisiones de hidrocarburos pueden alcanzar los 4000 ppm. Las emisiones de CO<sub>2</sub> pueden superar los 6300 ppm (en torno a los 12 g/m<sup>3</sup>);
- El gas de cola requiere una temperatura elevada de precalentamiento, especialmente cuando se utilizan combustibles de hidrocarburo. Este gas se debe calentar de ±50 °C a ±250 – 300 °C (H<sub>2</sub>) o de 450 – 550 °C (gas natural). La energía para utilizar esta técnica de reducción de las emisiones se puede obtener del proceso, pero reduce la posible cantidad de vapor exportable.

### **Información operativa**

Consulte el apartado «Descripción».

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. La aplicación de esta técnica en una instalación existentes requiere ajustes importantes y, por lo tanto, resulta menos viable.

### **Aspectos económicos**

Según [87, infoMil, 2001], el precio de un catalizador de NSCR varía entre 106 000 y 143 000 dólares americanos/m<sup>3</sup> (98.000 – 131.000 EUR/m<sup>3</sup>). Los costes técnicos y de mantenimiento no están incluidos. Para depurar un caudal de 48 235 m<sup>3</sup>/h, es necesario un volumen de catalizador de 1,20 m<sup>3</sup>. En la instalación de ejemplo, para reducir la concentración de NO<sub>x</sub> de 2000 a 150 ppm (de 4100 a 308 mg/m<sup>3</sup>), hay que disponer de 290 m<sup>3</sup> de gas natural/h. No se ha obtenido información sobre la reducción de N<sub>2</sub>O, pero se supone que es considerable. Como consecuencia, los costes de operación del combustible alcanzan los 29,0 dólares americanos/h (26,8 EUR/h) o 1,95 dólares americanos/t de HNO<sub>3</sub> al 100 % producido (1,80 EUR). Cabe destacar que estas cifras sólo hacen referencia a los costes de catalizador y combustible. La instalación, el mantenimiento y la depreciación no están incluidos. Algunos de los costes de gas natural pueden quedar compensados por la mayor recuperación energética. Por otra parte, las elevadas temperaturas (T > 800 °C) reducen la vida útil del catalizador a 3 – 5 años.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001].

Planta H/H de BASF, Amberes.

En Kemira Agro Rozenburg (Países Bajos) se instaló un sistema de NSCR para reducir las emisiones de NO<sub>x</sub>. La capacidad de producción de la planta, que funcionaba a 9 bar (H/H), era de 400 000 t de HNO<sub>3</sub> al 100 %/a. Esta instalación fue diseñada para ser utilizada en combinación con un sistema de NSCR y reducir la emisión de N<sub>2</sub>O a 27 ppm (53 mg/m<sup>3</sup>). Kemira Agro Rozenburg cerró sus puertas en diciembre de 2000 [87, infoMil, 2001]. Las características del sistema de NSCR eran las siguientes:

- NO<sub>x</sub> antes de la reducción, 2000 ppm (4100 mg/m<sup>3</sup>);
- NO<sub>x</sub> después de la reducción, 100 ppm (205 mg/m<sup>3</sup>);
- Combustible utilizado, gas natural;
- Emisiones de CH<sub>4</sub>, 0,4 t/a;
- Emisiones de CO, 0,7 t/a;
- Emisiones de CO<sub>2</sub>, 6216 t/a;
- Emisiones de VOC (no metánico), 0,3 t/a.

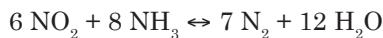
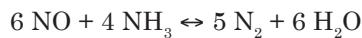
Después del cierre de Kemira Rozenburg, el equipo de NSCR se reinstaló en Tertre, Bélgica [33, VITO, 2005]:

- $\text{NO}_x$  antes de la reducción, 2000 ppm;
- $\text{NO}_x$  después de la reducción, 150 – 190 ppm;
- Combustible utilizado: gas natural.

### 3.4.9 Reducción catalítica selectiva (SCR) de $\text{NO}_x$

#### Descripción

Para obtener una descripción más detallada de la SCR, consulte [11, Comisión Europea, 2003]. La reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  aprovecha la reacción de amoníaco con óxidos de nitrógeno para producir nitrógeno y vapor de agua, siguiendo las siguientes ecuaciones:



La cantidad estequiométrica necesaria de amoníaco o solución de amoníaco (evaporado) se inyecta en el flujo de gas residual. El amoníaco reacciona preferentemente con los óxidos de nitrógeno en el gas de cola, utilizando un catalizador para iniciar la reacción. El gas de cola se debe calentar hasta alcanzar una temperatura operativa determinada, que dependerá del catalizador utilizado (120 °C y 400 °C). Para ello, el gas de cola suele atravesar un intercambiador de calor que aprovecha el calor recuperado de la unidad de oxidación de amoníaco. Además, también se puede instalar una unidad de SCR antes y después de la turbina.

La eliminación de  $\text{NO}_x$  de las instalaciones de ácido nítrico utilizando un sistema de SCR presenta diferencias significativas en comparación con la eliminación de este contaminante de, por ejemplo, centrales energéticas, principalmente debido a las diferentes composiciones de los gases sin depurar. La elevada concentración de  $\text{NO}_2$  en los gases de cola de una planta de ácido nítrico, es decir, el porcentaje de  $\text{NO}_2$  en los  $\text{NO}_x$ , varía entre 50 – 75 % y esta característica influye considerablemente en el comportamiento del catalizador. Como consecuencia, algunos catalizadores usados en centrales energéticas no se pueden emplear en plantas de producción de ácido nítrico.

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Permite convertir entre un 80 % y un 97 % de los  $\text{NO}_x$  [11, Comisión Europea, 2003];
- Permite alcanzar unos niveles de emisión de 74 – 100 ppm [11, Comisión Europea, 2003];
- El amoníaco reacciona preferentemente con los óxidos de nitrógeno y, por lo tanto, este sistema requiere menos cantidad de agente reductor que la NSCR; sin embargo, la NSCR permite recuperar energía.

En la Tabla 3.8 se pueden consultar los niveles de emisiones registrados. Consulte también el apartado 3.4.7 «Disminución, eliminación combinada de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en los gases de la cola».

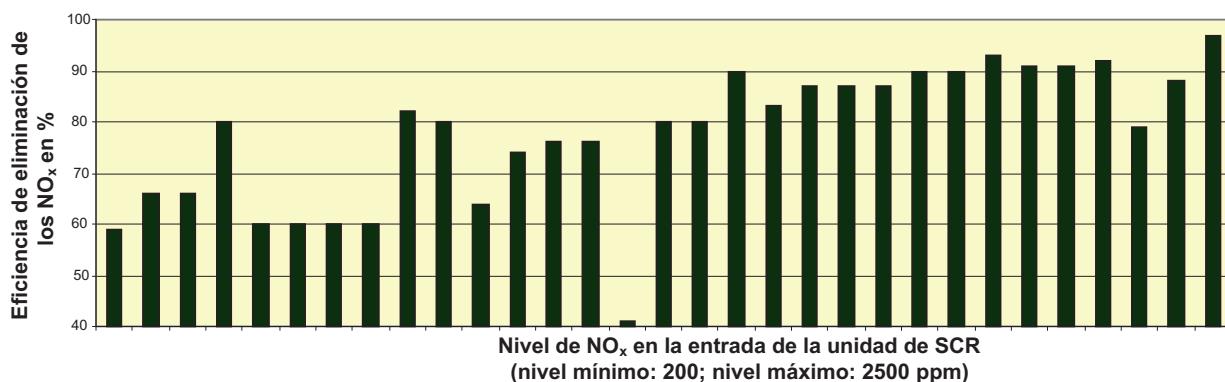


Figura 3.12: Eficiencia de eliminación de los NO<sub>x</sub> de las unidades de SCR instaladas en plantas de producción de HNO<sub>3</sub>. Las eficiencias hacen referencia a las concentraciones de entrada de NO<sub>x</sub> de la planta. Esta figura se basa en los datos que se incluyen en la Tabla 3.8.

### Efectos cruzados

- Consumo de amoníaco, dependiendo de la cantidad de NO<sub>x</sub> eliminada;
- Escape de amoníaco, normalmente por debajo de los 10 ppm (7,6 mg/Nm<sup>3</sup>);
- Los catalizadores más antiguos pueden producir cierta cantidad de N<sub>2</sub>O.

### Información operativa

- La temperatura de funcionamiento óptima varía entre 200 y 350 °C;
- La caída de presión antes de la turbina es de 0,01 – 0,1 bar;
- La temperatura del gas de cola después de la reducción, de 200 – 360 °C, es notablemente inferior a la temperatura en el sistema de NSCR (650 – 800 °C), factor que permite utilizar materiales de construcción más simples y económicos.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. En principio, las instalaciones de SCR se pueden instalar en plantas de producción de ácido nítrico tanto nuevas como existentes y pueden funcionar a cualquier presión.

Por motivos de seguridad, la unidad de SCR no se suele activar con una temperatura de gas de entrada inferior a los 180 °C [154, GT en LVIC-AAF, 2006].

### Aspectos económicos

Según los datos obtenidos en una planta M/H con una producción de 1000 t de HNO<sub>3</sub> al 100 %/d y un tiempo de funcionamiento de 8400 horas/a, los costes de un sistema de SCR son los siguientes:

- coste de inversión: 2.000.000 EUR;
- costes anuales: 300.000 EUR;
- costes totales: aproximadamente, 1,3 dólares americanos/t de HNO<sub>3</sub> producido en 1998 (en 1998, unos 1,16 EUR/t de HNO<sub>3</sub> producido).

Si el precio del catalizador oscila entre 35.000 y 53.000 dólares americanos por m<sup>3</sup> (unos 32.000 – 49.000 EUR por m<sup>3</sup>), sin incluir los costes técnicos y de mantenimiento, el volumen de catalizador es de 3,75 m<sup>3</sup> con un caudal de 48 235 m<sup>3</sup>/h, el consumo de amoníaco, de 77 kg de NH<sub>3</sub>/h y la reducción de NO<sub>x</sub> es de 2000 a 150 ppm (de 4100 a 308 mg/Nm<sup>3</sup>), los costes se estiman en:

- costes operativos del combustible: 15,40 dólares americanos/h (unos 14,20 EUR/h);
- o 1,03 dólares americanos/t de  $\text{HNO}_3$  al 100 % producido (unos 0,95 EUR).

(Si se utiliza como referencia un precio de 200 dólares americanos/t de  $\text{NH}_3$  ( $= 185 \text{ EUR/t de } \text{NH}_3$ ) y un flujo medio de  $3230 \text{ m}^3/\text{t de } \text{HNO}_3$  al 100 % y 8640 horas operativas/a con un flujo de  $48.235 \text{ m}^3/\text{h} = 129 \text{ kt de } \text{HNO}_3$  al 100 %/a).

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ .

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[11, Comisión Europea, 2003, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001].

### 3.4.10 Adición de $\text{H}_2\text{O}_2$ en la última etapa de absorción

#### Descripción

Haifa Chemicals debía reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  de sus plantas de producción de ácido nítrico antes de finales de 2006. Para obtener información general sobre las líneas de ácido nítrico de esta empresa, consulte la Tabla 3.13. Después de cerrar la unidad de SCR de la línea 2 por motivos de seguridad, se ha comprobado y se ha aplicado a gran escala un proceso que permite añadir  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la última etapa de absorción.

Sin embargo, se han producido problemas de seguridad cuando el gas de cola se enfriá en la turbina y alcanza temperaturas  $< 85^\circ\text{C}$  y se detectan  $\text{NO}_x$  (niveles restantes después de la SCR) y  $\text{NH}_3$  (escape potencial de la SCR). Con una temperatura tan baja, se debe tener en cuenta la posibilidad de que se forme una capa de nitrato/nitrito de amonio en los álabes de la turbina y en la chimenea.

En lugar de utilizar un sistema de SCR, se añade  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la segunda torre de absorción de la línea 2 para aumentar la eficiencia de absorción y, al mismo tiempo, mantener el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en unos niveles económicos.

**Tabla 3.13: Visión general de las dos líneas de ácido nítrico de la instalación de ejemplo**

	Línea 1	Línea 2
Presión de absorción	4 bar	7 bar
Temperatura antes de la turbina	$210^\circ\text{C}$	$175^\circ\text{C}$
Temperatura después de la turbina	$120^\circ\text{C}$	$35^\circ\text{C}$
Nivel de $\text{NO}_x$ antes de las medidas adicionales	2000 ppm <sup>x</sup>	500 ppm <sup>xx</sup>
Nivel de $\text{NO}_x$ incluyendo las medidas adicionales	80 ppm (SCR) <sup>x</sup>	150 ppm ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Referencia: Haifa Chemicals Ltd. (Israel)

<sup>x</sup> A causa de la variación de la temperatura del agua refrigerante (en Israel), los niveles pueden oscilar entre 1400 ppm (en invierno) y 2500 ppm (en verano). Sin embargo, la SCR limita el nivel de emisión controlando la dosis de amoníaco

<sup>xx</sup> Antes de añadir una segunda torre de absorción, el nivel era de 1000 ppm

#### Beneficios ambientales obtenidos

- En la instalación de ejemplo, se pueden obtener unos niveles de emisión de  $\text{NO}_x$  de 150 ppm;
- Aumento de la producción de  $\text{HNO}_3$ .

### **Efectos cruzados**

- Consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### **Información operativa**

$\text{HNO}_3$  en la primera torre de absorción: 60 – 62 %

$\text{HNO}_3$  en la segunda torre de absorción: aproximadamente, 8 %.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

### **Aspectos económicos**

Coste de inversión: 500 000 dólares americanos para 384 t/d de  $\text{HNO}_3$  al 100% (127 000 t/a).

Coste específico: 2,5 dólares americanos por tonelada de  $\text{HNO}_3$ .

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$  en instalaciones con temperaturas de gas de cola muy bajas, cuestiones de seguridad.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

Roister Clarck Nitrogen, EEUU.

Agrium Kenewick, EEUU.

Apach Nitrogen, EEUU (para arranques y paradas).

Haifa Chemicals Ltd., Israel.

### **3.4.11 Reducción de los $\text{NO}_x$ durante los arranques/paradas**

Consulte el apartado 3.4.10 «Adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la última etapa de absorción».

### **Descripción**

El proceso para producir ácido nítrico es inestable durante los arranques y paradas de la planta. En el arranque, y durante los primeros 10 – 45 minutos las emisiones de  $\text{NO}_x$  son más elevadas (oscilan entre 600 – 2000 ppm/1230 – 4100 mg de  $\text{NO}_x/\text{m}^3$ ), que aumentan el nivel de emisiones en 100 – 1000 kg de  $\text{NO}_x/\text{a}$ . Las paradas de la planta también fomentan las concentraciones de  $\text{NO}_x$  en unas proporciones similares (600 – 2000 ppm/1230 – 4100 mg de  $\text{NO}_x/\text{m}^3$ ) durante 10 – 30 minutos, con unas emisiones adicionales máximas de 500 kg de  $\text{NO}_x/\text{a}$ .

Durante el funcionamiento normal de la instalación, el porcentaje de  $\text{NO}_2$  en los  $\text{NO}_x$  varía en un 50 – 75 %. Pero, especialmente durante el arranque, las emisiones de  $\text{NO}_2$  superan las emisiones de NO (70 % de  $\text{NO}_2$ , 30 % de NO), y proporcionan un color marrón o amarillo rojizo al gas que expulsa la chimenea. El aspecto visual de estos gases suele provocar quejas entre los habitantes de la localidad. Este problema es un asunto local y, por lo tanto, no se detalla en este informe.

Existen varias técnicas para reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  durante los arranques y paradas de la planta, pero las inversiones necesarias suelen ser bastante elevadas en comparación con el porcentaje de reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$  que permiten alcanzar. Las emisiones de  $\text{NO}_x$  adicionales, causadas por los arranques y paradas, representan menos de un 1 % del total de emisiones de  $\text{NO}_x$  durante un año. Sin embargo, se pueden aplicar distintas medidas para reducir el aspecto visual de los gases.

Algunas de las posibles medidas de final de línea (end of pipe) que se pueden emplear durante el arranque son:

**Calentar el gas de cola.** Para calentar el gas de cola, se puede utilizar un horno, un calentador de vapor o un quemador individual. Con una temperatura de 180 – 450 C, que resulta óptima para la SCR/NSCR, esta medida permite reducir los NO<sub>x</sub> en una etapa anterior y minimizar el periodo de arranque.

**Instalar un sistema de SCR de baja temperatura.** Si se instala una unidad de SCR con una amplia variación de temperatura se podrán reducir los NO<sub>x</sub> a temperaturas más bajas (a partir de 180 C) y, por lo tanto, se reducirán los tiempos de parada de la unidad de SCR.

**Instalar un lavador.** Las emisiones excesivas durante el arranque se pueden minimizar utilizando un lavador con carbonato cáustico, carbonato de sodio o álcali de amoníaco.

**Instalar una torre con material adsorbente seco.** Los NO<sub>x</sub> que se producen durante el arranque se pueden reducir utilizando un adsorbente seco, por ejemplo, gel de sílice o tamices moleculares.

Estos procedimiento resultan menos adecuados durante las paradas, ya que la presión y la temperatura disminuyen rápidamente.

### Beneficios ambientales obtenidos

**Calentar el gas de cola.** A pesar de que no se conocen cifras concretas, la reducción de los NO<sub>x</sub> puede ser de, como mínimo, un 70 % durante parte del proceso de arranque.

**Instalar un sistema de SCR de baja temperatura.** No se conocen cifras concretas. A pesar de la baja temperatura (a partir de 180 C), parte de las emisiones adicionales se continúan produciendo durante el arranque, pero durante menos tiempo. Mientras funcione la unidad de SCR, se puede alcanzar una reducción del 80 – 95 % de los NO<sub>x</sub>.

**Instalar un lavador.** A pesar de que no se conocen cifras concretas, la reducción de los NO<sub>x</sub> puede ser de, como mínimo, un 70 % durante parte del proceso de arranque.

**Instalar una torre con material adsorbente seco.** A pesar de que no se conocen cifras concretas, la reducción de los NO<sub>x</sub> puede ser de, como mínimo, un 70 % durante parte del proceso de arranque.

### Efectos cruzados

**Calentar el gas de cola.** Para aumentar la temperatura hasta el nivel óptimo necesario para utilizar una unidad de SCR o NSCR, se requiere energía.

**Instalar un sistema de SCR de baja temperatura.** El NH<sub>3</sub> añadido a la unidad de SCR y los gases nitrados en el gas de cola podrían reaccionar y formar nitrato de amonio o nitrito de amonio cuando el gas de cola atraviesa la unidad de SCR como consecuencia de estas condiciones inestables de proceso y de la baja temperatura durante el arranque. Si estas sales se depositan, podrían ocasionar una explosión. Para minimizar el riesgo, la temperatura del gas de cola debe alcanzar, como mínimo, los 180 °C cuando se arranque el sistema de SCR.

**Instalar un lavador.** Cuando se utilice una unidad de SCR con una temperatura de entre 200 °C y 350 °C, a causa de la elevada temperatura del gas de cola, una gran cantidad de vapor de agua se escapará del líquido de lavado. Por este motivo, se prevé que el consumo de agua sea elevado. El fluido de lavado no se puede reutilizar y se debe eliminar como residuo.

**Instalar una torre con material adsorbente seco.** El material adsorbente utilizado se debe eliminar como residuo.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

## Aplicabilidad

**Calentar el gas de cola.** Una unidad de calentamiento de gas requiere mucho espacio, especialmente cuando está cubierta, pero se puede instalar en plantas de producción de ácido nítrico nuevas y existentes con un sistema de SCR o NSCR. Para aumentar la temperatura hasta el nivel óptimo necesario para la unidad de SCR o NSCR, de 180 °C a 450 °C, es necesario disponer de energía.

**Instalar un sistema de SCR de baja temperatura.** En la planta debe haber espacio suficiente para instalar esta unidad. Cuando se sustituye el catalizador antiguo, el nuevo catalizador deberá caber en la nueva unidad.

**Instalar un lavador.** Debe haber suficiente espacio para instalar la unidad de depuración, con unas dimensiones considerables.

**Instalar una torre con material adsorbente seco.** Debe haber espacio libre y suficiente para instalar un adsorbedor. Las elevadas temperaturas necesarias para el funcionamiento de la unidad de SCR, entre 200 °C y 350 °C, podrían dañar el adsorbente.

## Aspectos económicos

En general, la mayoría de tecnologías de final de línea (end of pipe) para reducir las emisiones durante el arranque y la parada de la planta resultan bastante costosas en comparación con las tecnologías de reducción de NO<sub>x</sub>.

**Calentar el gas de cola.** Los costes aproximados del equipo del quemador alcanzan los 200.000 florines holandeses (unos 91.000 EUR). La instalación de un horno (equipo e ingeniería) implica unos costes de, como mínimo, 1.000.000 florines holandeses (450 000 EUR). No se ha obtenido información sobre el resto de aspectos económicos relacionados con esta técnica.

**Instalar un sistema de SCR de baja temperatura.** Los costes de inversión de una unidad completa de SCR alcanzan, como mínimo, los 1.000.000 florines holandeses (unos 450.000 EUR). Para reducir únicamente las emisiones que se producen durante el arranque, los costes de un sistema de SCR no suelen ser factibles. No se ha obtenido información sobre el resto de aspectos económicos relacionados con esta técnica.

**Instalar un lavador.** Puesto que no se puede utilizar agua como fluido de lavado (los NO<sub>x</sub> convierten en ácido el gas de cola, y, por lo tanto, es necesario emplear un líquido de lavado alcalino), los costes anuales estimados del lavador son considerables. Sin embargo, no se conocen las cifras exactas.

**Instalar una torre con material adsorbente seco.** Los costes anuales estimados son considerables, ya que el material adsorbente saturado se debe sustituir con frecuencia. Sin embargo, no se conocen las cifras exactas.

## Motivo principal para su aplicación

Reducción del color marrón o amarillo rojizo del gas de la chimenea.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[88, infoMil, 1999].

### 3.5 MTD para la producción de ácido nítrico

Se considera MTD aplicar las MTD que se especifican en el apartado 1.5

Se considera MTD para el almacenamiento aplicar las MTD que se describen en [5, Comisión Europea, 2005].

Se considera MTD utilizar energía recuperable: cogeneración de vapor y/o energía eléctrica.

Se considera MTD reducir las emisiones de  $N_2O$  y alcanzar los factores de emisión o niveles de concentración de emisión que se especifican en la Tabla 3.14 aplicando una combinación de las siguientes técnicas:

- Optimización del filtración de las materias primas, véase el apartado 3.4.1;
- Optimización de la mezcla de materias primas, véase el apartado 3.4.1;
- Optimización de la distribución del gas en el catalizador, véase el apartado 3.4.1;
- Control del rendimiento del catalizador y ajuste de la duración de campaña, véase el apartado 3.4.1
- Optimización de la proporción  $NH_3$ /aire, véase el apartado 3.4.2;
- Optimización de la presión y temperatura de la etapa de oxidación, véase el apartado 3.4.2;
- Descomposición del  $N_2O$  mediante la prolongación de la cámara del reactor en plantas nuevas, véase el apartado 3.4.5.;
- Descomposición catalítica del  $N_2O$  en la cámara del reactor, véase el apartado 3.4.6;
- Disminución, eliminación combinada de  $NO_x$  y  $N_2O$  en los gases de cola, véase el apartado 3.4.7.

**Tabla 3.14: Niveles de emisión de  $N_2O$  asociados a la aplicación de las MTD para la producción de  $HNO_3$**

		Nivel de emisión de $N_2O^x$	
		kg/t de $HNO_3$ al 100 %	ppmv
M/M, M/H y H/H	Plantas nuevas	0,12 – 0,6	20 – 100
	Plantas existentes	0,12 – 1,85	20 – 300
Plantas L/M		Sin conclusiones	

<sup>x</sup> Los niveles hacen referencia a los niveles de emisión medios alcanzados en una campaña del catalizador de oxidación

**Divergencia de opiniones:** el sector y uno de los Estados miembros no están de acuerdo con los niveles de emisión de  $N_2O$  asociados a la aplicación de las MTD en las *instalaciones existentes* debido a la experiencia limitada con las técnicas de reducción de  $N_2O$  que se presentan en los apartados 3.4.6 y 3.4.7, la variación de los resultados obtenidos en las instalaciones de prueba preseleccionadas y la gran cantidad de limitaciones técnicas y operativas que supone la aplicación de estas técnicas en las plantas de producción de ácido nítrico que actualmente se encuentran en funcionamiento en Europa. En su opinión, los catalizadores aplicados todavía están en fase de desarrollo, a pesar de estar disponibles en el mercado. El sector también afirma que los niveles deberían estar relacionados con las medias alcanzadas durante la duración de la catalización de reducción de  $N_2O$ , a pesar de que este parámetro todavía no se conoce. El sector y uno de los Estados miembros declaran que, dentro del rango considerado MTD para las instalaciones existentes, se deberían incluir 2,5 kg de  $N_2O$ /t de  $HNO_3$  al 100 %.

Se considera MTD reducir las emisiones de  $NO_x$  y alcanzar los niveles de emisiones que se especifican en la Tabla 3.15 aplicando una o una combinación de las siguientes técnicas:

- Optimización de la etapa de absorción, véase el apartado 3.4.4.
- Disminución, eliminación combinada de  $NO_x$  y  $N_2O$  en los gases de cola, véase el apartado 3.4.7.
- SCR, véase el apartado 3.4.9.
- Adición de  $H_2O_2$  en la última etapa de absorción, véase el apartado 3.4.10.

Se considera MTD reducir las emisiones durante los arranques y paradas (por ejemplo, consulte los apartados 3.4.10 y 3.4.11).

Tabla 3.15: Niveles de emisión de  $\text{NO}_x$  asociados a la aplicación de las MTD para la producción de  $\text{HNO}_3$ 

	Nivel de emisión de $\text{NO}_x$ como $\text{NO}_2$	
	kg/t de $\text{HNO}_3$ al 100 %	ppmv
Plantas nuevas	--	5 – 75
Plantas existentes	--	5 – 90 <sup>x</sup>
Escape de $\text{NH}_3$ de la SCR	--	< 5

<sup>x</sup> Hasta 150 ppmv, cuando las cuestiones de seguridad a causa de los depósitos de AN limiten el efecto de la SCR o con adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en lugar de SCR

## 3.6 Técnicas emergentes para la producción de ácido nítrico

### 3.6.1 Disminución, eliminación combinada de las emisiones de $\text{NO}_x$ y $\text{N}_2\text{O}$ mediante la adición de hidrocarburos

#### Descripción

Véase también el apartado 3.4.7. Al contrario del método descrito en ese apartado, esta técnica permite eliminar los  $\text{NO}_x$  mediante una reacción con amoníaco en una primer paso (comparable a un sistema de SCR). En la segundo paso, el  $\text{N}_2\text{O}$  se elimina por reducción catalítica con un hidrocarburo, como gas natural o propano, como se puede apreciar en la Figura 3.13.

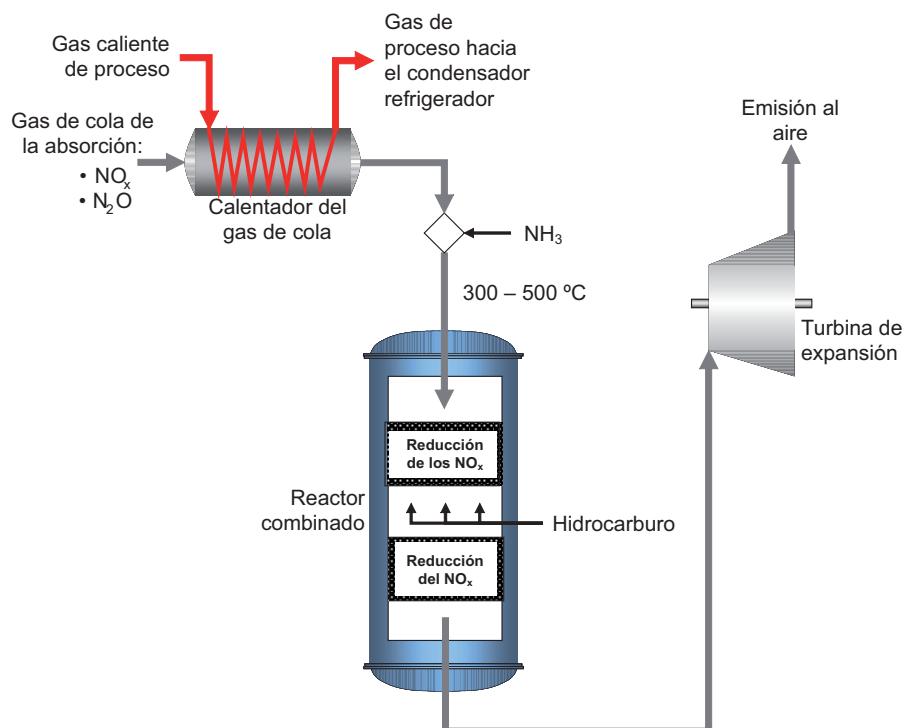


Figura 3.13: Visión general del tratamiento combinado de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  con hidrocarburos.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Se calcula que el N<sub>2</sub>O y los NO<sub>x</sub> se pueden disminuir, eliminar simultáneamente hasta alcanzar unos niveles similares a los que se indican en el apartado 3.4.7;
- Se estima una reducción aproximada de un 97 % del N<sub>2</sub>O.

### **Efectos cruzados**

- Consumo de hidrocarburos y NH<sub>3</sub>;
- No hay información disponible sobre otros contaminantes potenciales (por ejemplo, CO).

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Esta técnica se puede aplicar en plantas donde la temperatura del gas de cola oscile entre 300 °C y 500 °C. Las investigaciones actuales apuntan a ampliar esta variación de temperatura. Las temperaturas del gas de cola se pueden ajustar hasta cierto punto eliminando superficie de transferencia de calor del refrigerante de proceso y/o instalando mecanismos de derivación internos.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de N<sub>2</sub>O.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[146, Uhde, 2006]

Abu Qir Fertilizer Company, Egipto, que se terminará en septiembre de 2006.

Hu-Chems Fine Chemical Coorporation, Corea del Sur, que se terminará en 2007



# Capítulo 4. Ácido Sulfúrico

## 4.1 Información general

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es el producto químico que más se produce en todo el mundo. En 1997, en Europa occidental se fabricaron más de 19 millones de toneladas de ácido sulfúrico, y la producción mundial estimada se sitúa en torno a los 150 millones de toneladas. Aproximadamente la mitad de la producción mundial se genera en Norteamérica, Europa occidental y Japón. En la Tabla 4.1 se pueden consultar los niveles de producción de algunos países europeos. En 2004, la capacidad de producción de ácido sulfúrico estimada en la UE-25 era de 22 millones de toneladas anuales [17, segunda reunión del GT, 2004]. En ese mismo año, el ácido sulfúrico que se fabricaba en la UE-25 provenía de 95 plantas. La Figura 4.1 muestra la distribución por tamaños de las plantas. En la Tabla 4.2 se incluye un listado de los productores de ácido sulfúrico recogidos por Asociación Europea de Ácido Sulfúrico (ESA por las siglas en inglés).

Tabla 4.1: Niveles de producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en algunos países europeos [58, TAK-S, 2003]

Mt de $\text{H}_2\text{SO}_4$	1994	1997	2000	2006
Bélgica/Luxemburgo	1515	2160	2238	1942
Finlandia	1373	1570	1655	1760
Francia	2227	2242	2269	1755
Alemania	3380	3496	4898	4595
Grecia	630	0675	688	815
Italia	1228	1590	1042	1616
Países Bajos	1073	1040	988	988
Noruega	585	666	569	315
España	2348	2810	2418	3500
Suecia	518	630	629	1010
Reino Unido	1225	1205	1058	447

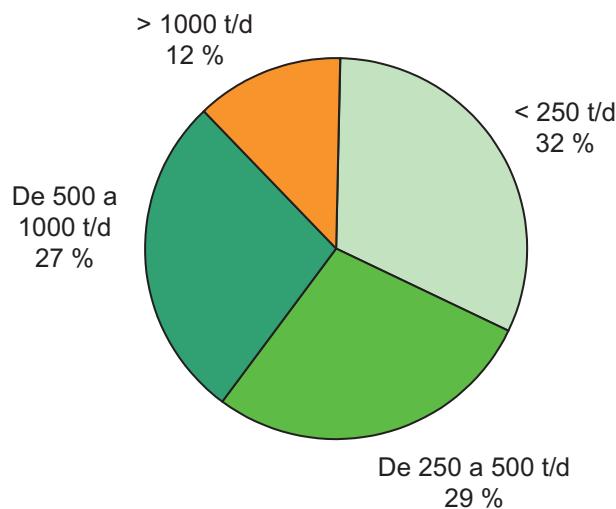


Figura 4.1: Distribución del tamaño de las instalaciones en la UE-25 en 2004 [17, segunda reunión del GT, 2004]

Tabla 4.2: Productores de ácido sulfúrico organizados en la Asociación Europea de Ácido Sulfúrico (ESA por las siglas en inglés) o asociados a ESA [154, GT en LVIC-AAF]

MTDs Industria química inorgánica de gran volumen de producción

País	Empresa	Ubicación	Capacidad (toneladas por año)	Fuente de SO <sub>2</sub>	Producto
Austria	Donau Chemie AG	Pischeldorf	230 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Lenzing AG	Lenzing	90 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	BASF Antwerpen NV	Amberes	230 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Lanxess Antwerpen NV	Amberes	340 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Prayon, S. A.	Engis	165 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	PVS Chemicals Bélgica NV	Giante	70 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Misa Eco Services Sulfuriqu	Gante (Rieme)	250 000	Azufre/ácido gastado, agotado/residuos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /óleum/bisulfito de Na
	Sadaci	Gante	22 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Tessenderlo Group	Ham	365 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Umicore	Hoboken	76 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Bulgaria	Cumerio	Balen	384 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	KCM	Pirdop	1 000 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	OCK	Plovdiv	110 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	SF Chemie	Kardjali	35 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Petrolkemija	Basel	85 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
Suiza	Croacia	Kutina	495 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	República Checa	Synthesia	76 000	Azufre/ácido gastado, agotado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Xstrata Zinc GmbH	Nordenham	210 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Berzelius Stolberg GmbH	Stolberg	100 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	BASF	Ludwigshafen	610 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
Alemania	Lanxess AG	Leverkusen	160 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Degussa AG	Leverkusen	20 000	Regenerado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Dormagen	94 000	Regenerado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Marl	50 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Wesseling	120 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Worms	230 000	Regenerado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Mannheim	65 000		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Deutsche Steinkohle AG	Bottrop	15 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	DOMO Caproleuna GmbH	Leuna	260 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Grillo-Werke AG	Fráncfort	258 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Tronox	Uerdingen	65 000	Pirita	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Metaleurop Weser GmbH	Nordenham	25 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
			50 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum

País	Empresa	Ubicación	Capacidad (toneladas por año)	Fuente de SO <sub>2</sub>	Producto
Alemania	Norddeutsche Affinerie AG	Hamburgo	1 300 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	PVS Chemicals Alemania GmbH	Kelheim	120 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Ruhr-Zink	Datteln	200 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Sachtleben Chemie GmbH	Duisburg	500 000	Azufre, piritas, reciclado de sal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Atlantic Copper	Huelva	1 350 000	Fundición de cobre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Asturiana de Zinc	Avilés (Asturias)	730 000	Fundición de zinc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Fertiberia, S. A.	Huelva	890 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	UBE Chemicals	Castellón	90 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Beftesa Desulfuración, S. A.	Luchana-Barakaldo	320 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Boliden Harjavalta Oy	Harjavalta	660 000	Fundición de cobre y níquel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
España	Kemira Oy	Kokkola	320 000	Horno de tostación de zinc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Kemira GrowHow	Sulinjärvi	530 000	Pirita	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Kemira Oy	Pori	220 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Rhodia Eco Services Sulfurique	Les Roches	250 000	Azufre/Ácido gastado, agotado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y regeneración
	Lyondell	El Havre	275 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Thann	45 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Huntsman	Calais	300 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Grand Paroisse	St. Mihiel	300 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Albemarle	Burdeos	90 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Arkema	Port de Bouc	20 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Francia	Pierre Bénite	Pierre Bénite	165 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
		Pau	35 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Carling	Carling	155 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y regeneración
	Umicore	Auby	200 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Clariant	Lamotte	130 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , óleum y SO <sub>2</sub>
Grecia	Phosphoric Fertilizers Industry, S. A.	Kavala	180 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Salónica	280 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
			130 000	Azufre	Azufre
			225 000	Azufre	Azufre

País	Empresa	Ubicación	Capacidad (toneladas por año)	Fuente de SO <sub>2</sub>	Producto
	Nuova Solmine S.p.A	Scalino (GR) Serravalle Scrivia (AL)	600 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Nuova Solmine		60 000	Regenerado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Marchi Industriale	Marano Veneziano (VE)	90 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
Italia	Portovesme s.r.l.	Porto Vesme (CA) Gela (CL)	400 000 180 000 120 000	Gas del horno de fusión Gas del horno de fusión Información no revelada	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	ENI S.p.a	Priolo (SR)	30 000	Regenerado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	ERG-Priolo	Taranto (TA)	20 000	Información no revelada	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Ilva-TA	Macchiareddu (CA)	100 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Fluorsid	Titov Veles	132 000	Antigua sinterización	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Macedonia	Zletlovo	Budel	380 000	Gas del horno de fusión	Óleum
	Zinifex Budel Zink BV			Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Países Bajos	DSM Fibre Intermedates B.V.	Geleen Climax	400 000 40 000	Gas del horno de fusión Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Corus	Velsen	18 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	New Boliden	Odda	195 000	Gas del horno de fusión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Noruega	Falconbridge Nikkelsverk A/S	Kristiansand	110 000	Matas de sulfuro de níquel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Portugal	Quimitecnica, S. A.	Barreiro-Lavradio	25 000	Planta de amoniaco desulfuradora	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Rumania	Sofert	Bacau	200 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Kemira Kemi AB	Helsingborg	360 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Suecia	New Boliden	Skelleftehamn	640 000	Fundición de cobre y plomo	
	RHMK Trepca	Mitrovica		Horno de fusión de zinc y plomo	
Serbia	Sabac	Sabac		Plomo y Horno de fusión	
Eslovenia	Cinkarna Celje d.d.	Celje	150 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Degussa	Knotttingley (Yorks)	30 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Reino Unido	INEOS Enterprises	Runicorn Site	280 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Rhodia Eco Services Ltd	Staveley	117 000	Azufre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y óleum
	Bagfas	Bandyrma	500 000	Azufre	
	Tugsas	Samsun	214 000	Pirita	
	Etibor	Bandyrma	240 000	Pirita	
Turquía	Black Sea Copper	Samsun	282 000	Gas del horno de fusión	

La Figura 4.2 presenta una visión general de las principales materias primas, consumidores y ciclos de la economía del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En la Tabla 4.3 se puede observar la distribución de la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  según la fuente de  $\text{SO}_2$ . El sector de los fertilizantes fosfatados representa, con diferencia, el usuario más importante de este producto. Asimismo, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  también se utiliza para otras aplicaciones, como el refino de petróleo, la producción de pigmentos, el decapaje de acero, la extracción de metales no ferreos y la fabricación de explosivos, detergentes (procesos de sulfonación orgánica), plásticos y fibras artificiales. La industria química también emplea distintas cantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en aplicaciones de producción especializada para tintes, productos farmacéuticos y productos químicos con flúor.

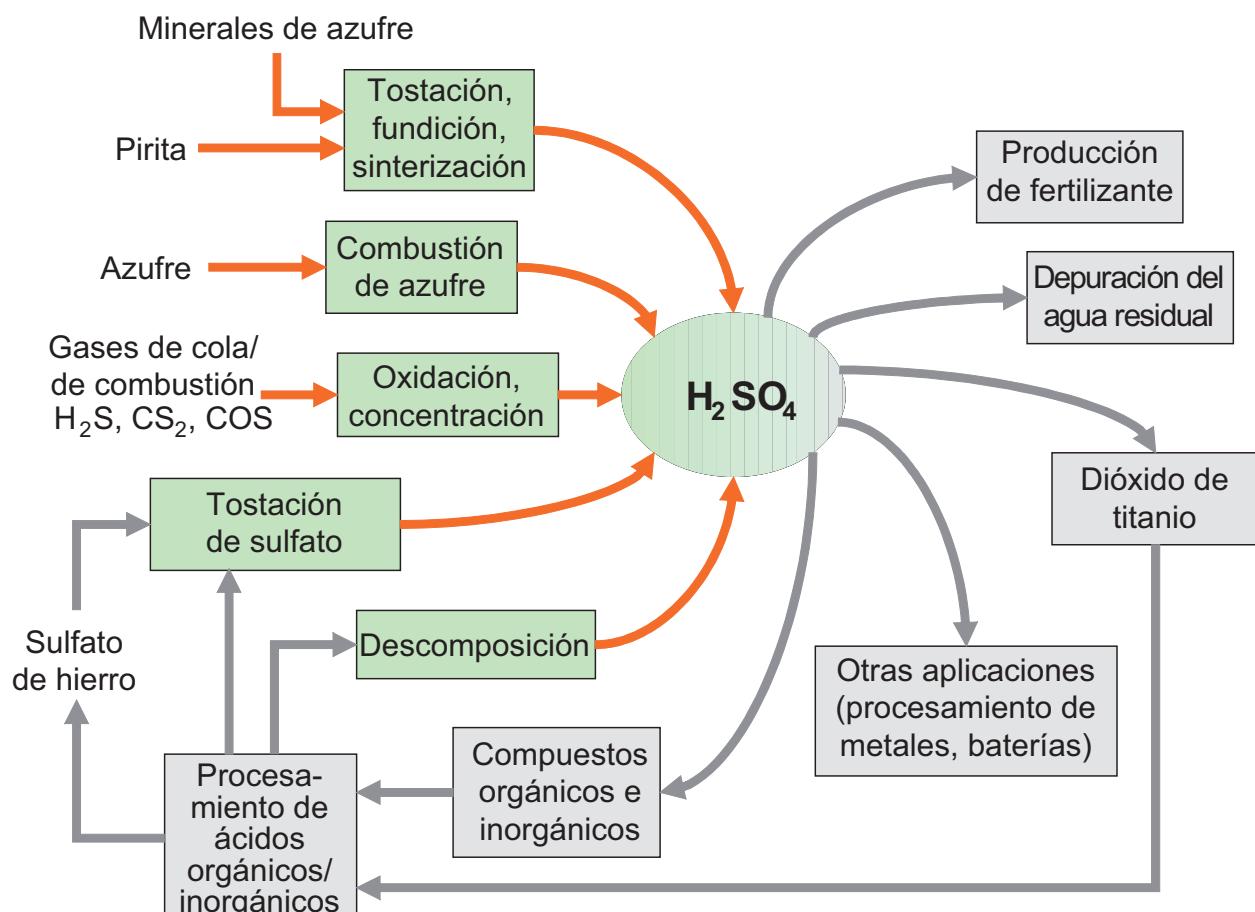


Figura 4.2: Visión general de las principales materias primas, consumidores y ciclos de la economía del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esta figura se basa en [58, TAK-S, 2003]

Tabla 4.3: Distribución de la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 2005 según la fuente de  $\text{SO}_2$  [154, GT sobre LVIC-AAF]. Esta tabla hace referencia a la producción en la UE-25, Noruega y Suiza.

Fuente de $\text{SO}_2$	% de distribución
Azufre	43,7
Metales no ferreos	39,0
Regeneración de $\text{H}_2\text{SO}_4$	7,5
Pirita	4,2
Recuperación y otros	5,6

## 4.2 Procesos y técnicas aplicados

### 4.2.1 Visión general

Para obtener una visión general de la producción de  $H_2SO_4$ , consulte la Figura 4.3. El  $H_2SO_4$  se produce a partir del  $SO_2$ , que se deriva de distintas fuentes (véase el apartado 4.2.3.), como la combustión de azufre elemental o la tostación de sulfuros metálicos. A continuación, el  $SO_2$  se convierte en  $SO_3$  en una reacción de equilibrio químico en fase gaseosa con la ayuda de un catalizador:



El índice de conversión se define con la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de conversión} = \frac{SO_2 \text{ entrada} - SO_2 \text{ salida}}{SO_2 \text{ entrada}} \times 100 (\%)$$

Al maximizar la formación de  $SO_3$  se tienen en cuenta tanto cuestiones termodinámicas como estequiométricas. Para optimizar el equilibrio, se debe tener en consideración el principio Le Chatelier-Braun, según el cual cuando un sistema en equilibrio se ve afectado por una perturbación, el sistema tiende a ajustarse para aliviar parcialmente dicha perturbación. Se considera una perturbación, por ejemplo, una variación de la temperatura, la presión o la concentración de un reactivo. Para maximizar la formación de  $SO_3$  en los sistemas  $SO_2/SO_3$ , se pueden aplicar los siguientes métodos:

- Puesto que se trata de un proceso exotérmico, eliminar el calor para reducir la temperatura puede favorecer la formación de  $SO_3$ ;
- Aumentar la concentración de oxígeno;
- Eliminar el  $SO_3$  (como en los procesos de absorción doble);
- Aumentar la presión;
- Seleccionar el catalizador para reducir la temperatura de trabajo (equilibrio);
- Prolongar el tiempo de reacción.

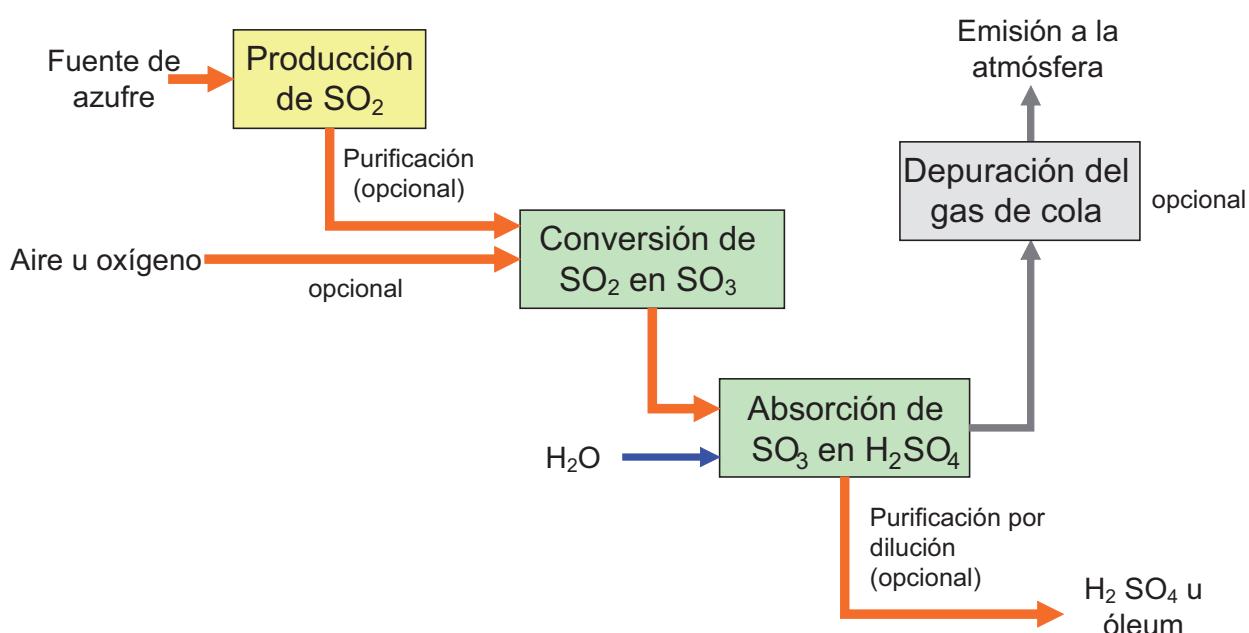


Figura 4.3: Visión general de la producción de  $H_2SO_4$ .  
Esta figura se basa en [58, TAK-S, 2003].

Para optimizar el comportamiento global del sistema, es necesario que la velocidad de reacción y el equilibrio de reacción estén en armonía. Sin embargo, este parámetro también depende de la concentración de  $\text{SO}_2$  en el gas crudo y de su variabilidad. Por este motivo, las características de un proceso dependen más o menos de la fuente concreta de  $\text{SO}_2$  que se emplee.

Hasta ahora se han utilizado con frecuencia dos tipos de convertidor general:

- Convertidores de arco de ladrillo;
- Convertidores de vigas de hierro fundido y columnas (que todavía es muy popular en Norteamérica).

Entre los tipos más nuevos de convertidor se incluyen:

- Convertidores con tubo principal central;
- Convertidores con uno o más intercambiadores de calor integrados (con el intercambiador de calor colocado en el tubo central «enrollado» alrededor de la estructura exterior del recipiente de conversión).

En los convertidores convencionales, el recubrimiento suele ser de acero para calderas, con un revestimiento interno de ladrillo y, en la mayoría de los casos, aluminio pulverizado adicional para evitar que se formen incrustaciones. Una de las ventajas que ofrecen los recipientes con revestimiento de ladrillo es la gran capacidad térmica, que permite realizar paradas prolongadas sin necesidad de precalentar el producto. Sin embargo, los arcos de ladrillo antiguos pueden ser porosos y, por lo tanto, el gas de proceso se puede filtrar parcialmente en el absorbéndor intermedio (véase también el apartado 4.4.6 «Sustitución de los convertidores de arco de ladrillo»).

Los nuevos convertidores están fabricados con acero inoxidable de tipo 304 o 321 para garantizar la estabilidad a largo plazo. El coste del acero inoxidable queda compensado con la reducción de peso que se obtiene gracias al menor grosor de la pared. En la Figura 4.4 se puede observar un convertidor de arco de ladrillo y un convertidor de tubo central.

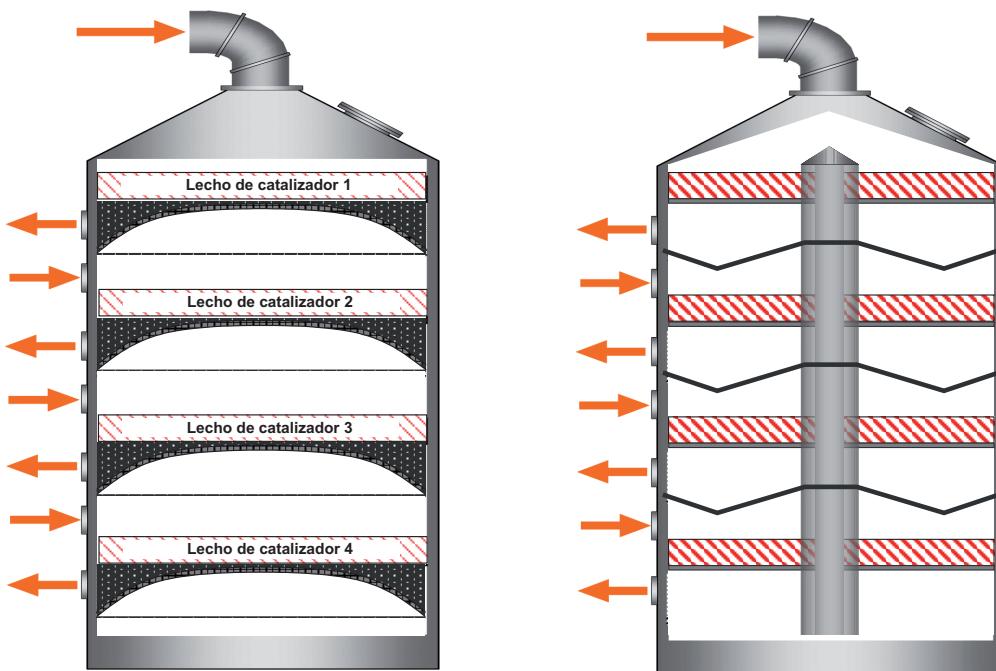


Figura 4.4: Esquema de un convertidor de arco de ladrillo (izquierda) y un convertidor de tubo central (derecha). Estas figuras se basan en [67, Daum, 2000].

Por último, la absorción de  $\text{SO}_3$  y agua en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (con una concentración mínima de un 98 %) produce ácido sulfúrico. En la Figura 4.5 se proporciona un ejemplo de un absorbéndor final. La eficiencia del paso de absorción depende de:

- La concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el líquido de absorción (98,5 – 99,5 %);
- La variación de temperatura del líquido (normalmente 70 – 120 °C);
- La técnica de distribución del ácido;
- La humedad del gas crudo (las nieblas se transmiten al equipo de absorción);
- El filtro de nieblas;
- La temperatura del gas de entrada;
- La dirección del flujo de gas en el líquido de absorción (en el mismo sentido que la corriente o a contracorriente).

Para obtener más información sobre la correlación entre los niveles de  $\text{SO}_2$ , las cargas específicas de  $\text{SO}_2$  en los gases de cola y los índices de conversión, consulte el apartado 4.3.

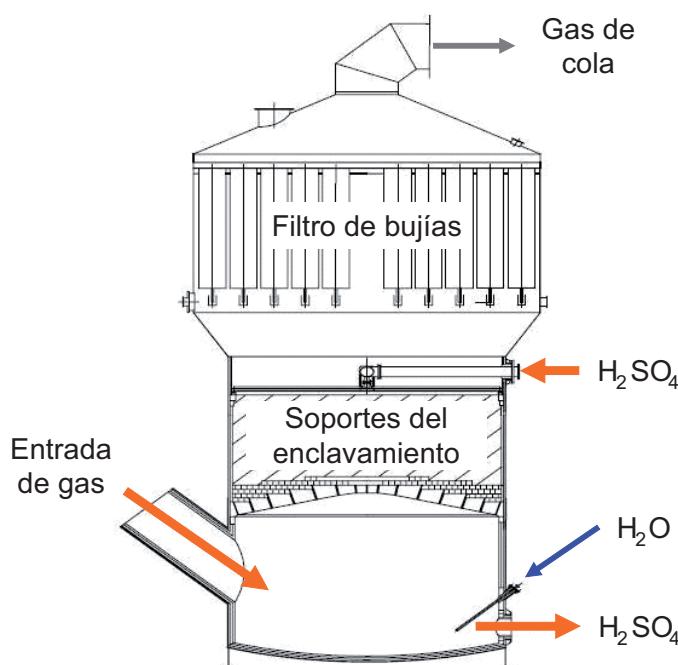


Figura 4.5: Ejemplo de un absorbedor final. Esta figura se basa en [68, Outukumpu, 2006].

Las emisiones de  $\text{SO}_3$  dependen de:

- La temperatura del gas tras la etapa de absorción;
- La construcción y el funcionamiento del absorbedor final;
- El equipo para separar los aerosoles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- La niebla de ácido que se forma antes de la etapa de absorción a causa de la presencia de vapor de agua;
- La eficiencia general de la etapa de absorción.

La Figura 4.6 permite obtener una visión general de una planta de ácido sulfúrico. En el ejemplo se muestra una instalación de contacto doble/absorción doble que se basa en la combustión de azufre:

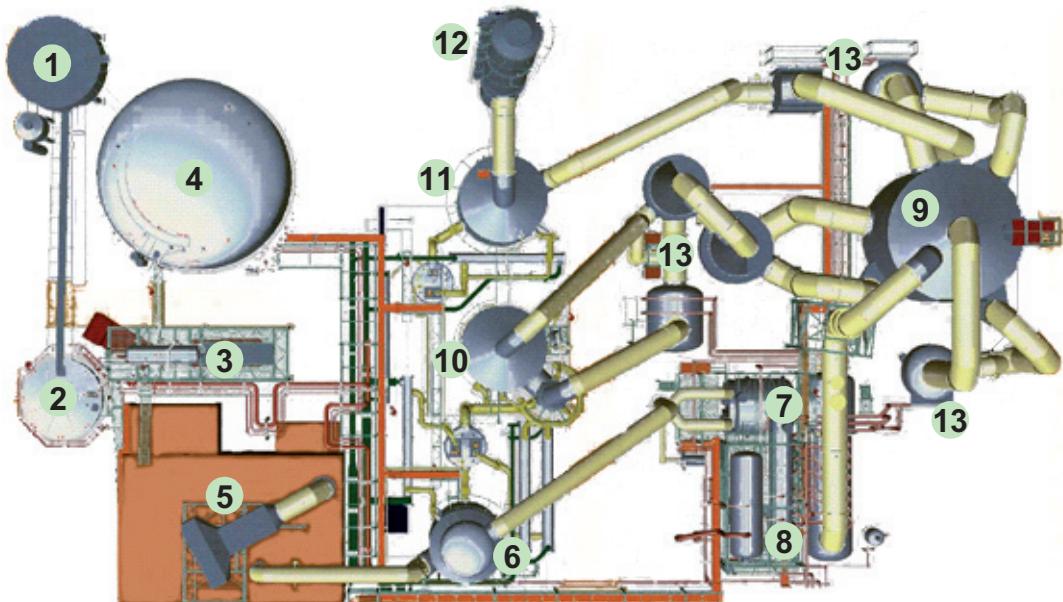
1. almacenamiento de azufre sólido;
2. fundición de azufre;
3. filtración de azufre líquido;
4. almacenamiento de azufre líquido;
5. filtro de aire y silenciador;
6. secador de aire;
7. combustión de azufre, dos quemadores con suministro de aire individual;

8. tambor de vapor, depósito de agua de alimentación, caldera de calor residual;
9. convertidor;
10. absorbéedor intermedio;
11. absorbéedor final;
12. chimenea;
13. intercambiadores de calor, economizadores y sobrecalefactor.

Con los años se han desarrollado muchos procesos para la producción de ácido sulfúrico. Estos procesos dependen de la gran cantidad de fuentes de materia prima que se pueden utilizar para generar  $\text{SO}_2$ . Para obtener una descripción más detallada de los procesos concretos, consulte:

- Apartado 4.4.1 «Proceso de contacto simple»;
- Apartado 4.4.2. «Proceso de contacto doble/absorción doble»;
- Apartado 4.4.8. «Proceso de catálisis por vía húmeda»;
- Apartado 4.4.9 «Combinación de procesos de catálisis por vía húmeda/seca».

Para obtener más información sobre la depuración del gas de cola, consulte los apartados 4.4.19 a 4.4.22.



*Figura 4.6: Ejemplo de una planta de producción de ácido sulfúrico (vista superior). [68, Outukumpu, 2006].*

#### 4.2.2 Catalizadores

La actividad catalítica de los compuestos de vanadio, el platino y el óxido de hierro es la única que resulta técnicamente satisfactoria para los procesos de oxidación de dióxido de azufre. Actualmente, se utiliza casi exclusivamente el pentóxido de vanadio.

Los catalizadores comerciales contienen entre un 4 % y un 9 % peso de pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) como componente activo, junto con promotores de sulfato de metal alcalino. Bajo las condiciones de operación del proceso, este catalizador se funde creando un líquido donde se desarrolla la reacción. Normalmente, se emplea sulfato de potasio como promotor, aunque en los últimos años también se ha comenzado a utilizar sulfato de cesio. El sulfato de cesio reduce el punto de fusión, es decir, que el catalizador se puede utilizar a temperaturas más bajas. El soporte de catalizador está formado por distintas formas de sílice.

El soporte del catalizador se mezcla hasta obtener una pasta y, a continuación, se suele extrudir en gránulos sólidos en forma de cilindros, anillos o anillos estrellados que se hornean a altas temperaturas. Los catalizadores en forma de anillo (o anillos estrellados), que actualmente son el tipo más utilizado, producen una menor caída de presión y son menos sensibles a la acumulación de polvo.

En los procesos industriales, la variación mínima de temperatura con catalizadores convencionales es de 410 °C a 440 °C y de 380 °C a 410 °C con catalizadores tratados con cesio. La variación máxima de temperatura es de 600 °C a 650 °C. Por encima de esta franja, la actividad catalítica se puede perder permanentemente a causa de la reducción del área de la superficie interna. La vida útil media de un catalizador es de 10 años, aunque suele depender de las pérdidas de catalizador durante el tamizado, que se debe llevar a cabo periódicamente para eliminar el polvo.

Véanse también los apartados 4.4.4. «Aplicación de un catalizador dopado con Cs» y 4.4.12 «Prevención de la perdida de actividad del catalizador».

### **4.2.3 Fuentes de azufre y producción de SO<sub>2</sub>**

La Tabla 4.5 proporciona una visión general sobre las principales fuentes de azufre para la fabricación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, así como algunas características del gas procedente de estas fuentes, que contiene SO<sub>2</sub>.

#### **4.2.3.1 Combustión de azufre**

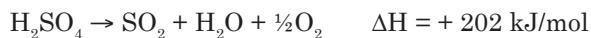
El azufre elemental, que se obtiene con la desulfuración de gas natural o petróleo crudo mediante un proceso Claus, se suele suministrar en forma líquida, aunque también se puede proporcionar en estado sólido (a unas temperaturas de 140 – 150 °C) y, si fuera necesario, se puede filtrar antes de la combustión.

La combustión se lleva a cabo en una unidad de una o dos etapas y a una temperatura de entre 900 °C y 1500 °C. La unidad de combustión está formada por una cámara de combustión, seguida de una caldera de calor residual. El contenido de SO<sub>2</sub> de los gases de combustión suele alcanzar hasta un 18 % v, mientras que el contenido de O<sub>2</sub> suele ser bajo (pero superior a un 3 %). El contenido de SO<sub>2</sub> de los gases de entrada en el proceso de conversión oscila entre un 7 % y un 13 %, pudiéndolo ajustar diluyéndolo con aire, si fuera necesario.

#### **4.2.3.2 Regeneración de los ácidos gastados, agotados**

Los ácidos gastados, agotados provienen de procesos que utilizan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u óleum como catalizador (alquilación, nitración, sulfonación, etc.) o de otros procesos en los que se emplea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para limpiar, secar o eliminar el agua.

La **descomposición térmica** de los ácidos sulfúricos gastados, usados en dióxido de azufre se produce bajo condiciones oxidativas en un horno a una temperatura aproximada de 1000 °C. El proceso sigue la siguiente ecuación:



Los ácidos gastados, agotados se atomizan en pequeñas gotas para conseguir una buena descomposición térmica. La energía necesaria se suministra inyectando gases de combustión calientes. A causa del volumen adicional, el contenido de SO<sub>2</sub> queda diluido. Para reducir la dilución se puede precalentar el aire de combustión o enriquecerlo con O<sub>2</sub>.

La **descomposición reductiva** del ácido sulfúrico gastado, agotado en dióxido de azufre se lleva a cabo calentando el ácido sulfúrico gastado, agotado y los residuos del horno rotatorio en un lecho de coque a unas temperaturas de entre 400 °C y 1000 °C. El ácido sulfúrico gastado, agotado se descompone en SO<sub>2</sub>. Los compuestos orgánicos se reducen parcialmente a coque, pero debido a sus condiciones reductivas, están presentes en el gas de escape como CO y VOC. Los materiales inorgánicos, como el Mg, el Fe, el Pb, y los compuestos de metales pesados permanecen en el coque. Los gases de escape se depuran mediante un proceso de oxidación térmica a unas temperaturas de 1100 °C a 1300 °C con tiempos de residencia suficientes.

El contenido de  $\text{SO}_2$  en los gases de combustión depende principalmente de la composición de los ácidos usados (contenido de agua y elementos orgánicos) y puede variar entre un 2 % y un 15 %. Para ajustar el contenido de  $\text{SO}_2$  y minimizar las variaciones, se puede suministrar azufre. La mayor parte de la energía de los gases de combustión se recupera en forma de vapor en una caldera de calor residual. Los gases de escape se depuran en una unidad posterior, donde se separan del agua, se secan y se vuelven a calentar antes de introducirlos en el convertidor.

Como alternativa, se puede producir  $\text{SO}_2$  líquido o bisulfito de sodio como producto secundario de la planta de ácido sulfúrico.

#### 4.2.3.3 Tostación de la pirita

El equipo más utilizado para tostar la pirita son los hornos de tostación con lecho fluidizado, ya que resultan mejores respecto a otros tipos de equipos, tanto económicamente como por su tecnología de proceso y sus índices de producción. Durante la tostación de la pirita para obtener gas de  $\text{SO}_2$ , se generan dos productos secundarios: óxido de hierro y energía. Para obtener una tonelada de ácido, es necesario emplear media tonelada de pirita.

Debido al carácter heterogéneo de la materia prima de pirita, el contenido de  $\text{SO}_2$  en los gases puede variar ligeramente en el tiempo (generalmente, entre 6 – 14 %, sin  $\text{O}_2$ ). Los gases se depuran en todos los procesos. Para ello, se aplican de tres a cuatro etapas de depuración con ciclones, filtros de tela, lavadores y precipitadores electroestáticos. El agua residual de los lavadores se depura antes de verterla al medio. El gas limpio se diluye con aire a un 6 – 10 % y se seca antes de que pase al proceso de conversión.

#### 4.2.3.4 Ácido gastado, agotado de la producción de $\text{TiO}_2$ y la tostación de sulfatos metálicos

El **ácido gastado, agotado procedente de la producción de  $\text{TiO}_2$**  se vuelve a concentrar aplicando un vacío y calentándolo con el calor de la instalación posterior de producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se recicla para producir  $\text{TiO}_2$  y los sulfatos metálicos precipitados se descomponen.

La **descomposición de sulfatos**, por ejemplo, de sulfato de hierro, se lleva a cabo en hornos de hogares múltiples, hornos rotatorios u hornos con lecho fluidizado a más de 700 °C con adición de azufre elemental, pirita, coque, plástico, alquitrán, lignita, hulla o petróleo como combustible adicional. El contenido de  $\text{SO}_2$  de los gases obtenidos depende del tipo de combustible, pero después de la limpieza y el secado, puede situarse en torno a un 6 %. Sin embargo, la variabilidad en el tiempo del  $\text{SO}_2$  es bastante elevada.

Durante la primera etapa, el heptahidrato se deshidrata con gases de combustión a una temperatura de 130 °C a 200 °C en secadores con pulverización o secadores de lecho fluidizado hasta obtener un monohidrato o una mezcla de hidratos. En la segunda etapa, el material se descompone a unos 900 °C. Los gases de este proceso contienen en torno a un 7 % v de  $\text{SO}_2$ . Actualmente, el sulfato de hierro se suele descomponer en un horno de tostación de pirita con lecho fluidizado a 850 °C o más. También se puede utilizar azufre elemental, carbón o fuelóleo como combustible adicional. El gas que sale del horno y contiene  $\text{SO}_2$  se enfriá en una caldera de calor residual hasta alcanzar una temperatura de 350 °C a 400 °C y, a continuación, se envía a un sistema de depuración de gas. Los gases depurados se alimentan a la planta de producción de ácido sulfúrico.

La mezcla de sulfatos metálicos o sulfatos amónicos y, en algunos casos, de ácido sulfúrico, resultantes de la concentración de residuos ácidos de la producción de óxido de titanio o de sulfonaciones orgánicas también se puede procesar en un reactor de lecho fluidizado o en un horno. En algunos casos concretos, el sulfato de hierro también se descompone en hornos de hogares múltiples con los gases de la combustión del fuelóleo o el gas natural.

#### 4.2.3.5 Producción de metal no férreo

Algunos ejemplos de la producción de metal no férreo son los procesos metalúrgicos, como la tostación, fundición o sinterización de minerales para producir metales, como Cu, Zn o Pb. Para obtener una descripción detallada de la producción de metal no férreo, consulte [61, Comisión Europea, 2003].

La fundición de metal no férreo representa un 39 % de la producción de  $H_2SO_4$  (véase también la Tabla 4.3)). Muchos de los sulfuros metálicos producen gases que contienen  $SO_2$  cuando se tuestan durante los procesos metalúrgicos. La concentración de  $SO_2$  en los gases que se introducen en la planta de ácido determina la cantidad de gas que se deberá depurar por tonelada de azufre fijo. Con frecuencia, la capacidad de flujo de los hornos de fusión debe estar sobredimensionada para ajustarse al flujo de gas metalúrgico fluctuante y de gran caudal que proviene del horno. Además, existe un mínimo de concentración de  $SO_2$  que se puede tratar sin incrementar el número de etapas del proceso. La Tabla 4.4. proporciona algunas características de los procesos metalúrgicos y sus efectos en la producción de  $H_2SO_4$ .

**Tabla 4.4: Algunas características de los procesos metalúrgicos y sus efectos en la producción de  $H_2SO_4$  [154, TWG en LVIC-AAF, 2006]**

Variación de la concentración de $SO_2$ por hora	Efecto en el índice de conversión en % absoluto	Fluctuación de $SO_2$ y/ $O_2$
> 4 % v	-0,4	Extremadamente alta
2 – 4 % v	-0,3	Muy alta
1 – 2 % v	-0,2	Alta
< 1 % v	-0,1	Moderada
	-0,2 % durante la limpieza y el control	
	-0,2 % durante la variación del caudal del gas > 10 %	

En las plantas de cobre, además de las fluctuaciones de la concentración de  $SO_2$  en los convertidores, también es habitual detectar fluctuaciones en el flujo de gas. Esto se debe a que aproximadamente un 30 % del tiempo de funcionamiento del convertidor se destina a la carga y la separación de escoria. La extracción de cobre pirometalúrgico se basa en la descomposición de complejos de mineral de sulfito de hierro-cobre en sulfuros de cobre, seguido de una oxidación selectiva, la separación de la porción de hierro como escoria y la oxidación final del sulfuro de cobre restante. Estas etapas se denominan tostación, fundición y conversión (la tendencia actual es llevar a cabo las dos primeras etapas en un único proceso). El proceso de fusión instantáneo (flash) es uno de los procesos pirometalúrgicos que más se utiliza.

Los convertidores se emplean con frecuencia para introducir aire o aire enriquecido con oxígeno en la mata de cobre y producir cobre blíster. Casi todo el azufre de los concentrados se convierte en  $SO_2$ . Un concentrado de  $CuFeS_2$  produce casi una tonelada de azufre (dos toneladas de  $SO_2$ ) por tonelada de cobre extraído.

Los procesos de cobre se han desarrollado en base a dos objetivos principales. El primero consiste en ahorrar energía aprovechando al máximo el calor de reacción que se obtiene del proceso. El segundo ha sido la necesidad de reducir el volumen de gas y aumentar la concentración de  $SO_2$  en los gases metalúrgicos con un enriquecimiento de oxígeno para mejorar los controles ambientales. El gas se purifica mediante refrigeración, depuración y lavado electroestático, que permiten eliminar el polvo y el  $SO_3$ .

#### 4.2.3.6 Otras fuentes de gas crudo

Para producir  $H_2SO_4$  se pueden utilizar distintos gases que contengan azufre, bien directamente o después de procesarlos como gases crudos. Entre ellos se incluyen:

- Varios gases procedentes de la combustión o conversión catalítica de  $H_2S$  y/o  $CS_2$  o  $COS$ ;

Algunos ejemplos de este tipo de gases son los gases de cola ricos en  $H_2S$  procedentes de **hornos de coque, procesos de producción de gas de síntesis, gasificadores y unidades de hidrodesulfuración (HDS) situadas en refinerías, gases de cola de unidades Claus** o procesos de fabricación de **viscosa**. Los gases crudos de  $SO_2$  resultantes también contienen agua, con lo cual se deben secar antes de utilizarlos para producir  $H_2SO_4$  o emplearlos en procesos específicos de catálisis por vía húmeda (véanse los apartados 4.4.8 y 4.4.9).

- Gases de combustión procedentes de la combustión de combustibles que contengan azufre [10, Comisión Europea, 2005];

Un ejemplo es el proceso «**Wellman-Lord**», que elimina el  $\text{SO}_2$  de los gases de combustión y produce un gas rico en  $\text{SO}_2$  para la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El proceso se basa en la absorción y desorción de  $\text{SO}_2$  en soluciones de  $\text{NaSO}_3$ .

Otro ejemplo es el proceso «**Bergbau-Forschung**» o «**carbón activado**», que también sirve para eliminar el  $\text{SO}_2$  de los gases de combustión. Este proceso se basa en la absorción y desorción de  $\text{SO}_2$  en carbón activado y produce una mezcla de  $\text{SO}_2$  y vapor que se utiliza en la planta final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con catálisis por vía húmeda (véanse los apartados 4.4.8 y 4.4.9).

- Gases que contienen hasta un 90 % de  $\text{SO}_2$  procedentes de la producción de compuestos orgánicos, como sulfonatos o sulfitos. Estos gases también se pueden utilizar como fuente de  $\text{SO}_2$ , después de eliminar los compuestos orgánicos.

En estos casos, se puede considerar que el motivo principal para producir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es la recuperación de compuestos de azufre de los gases de cola o como técnica para reducir emisiones.

**Tabla 4.5: Principales fuentes de azufre y sus características [57, Austrian UBA, 2001, 154, GT sobre LVIC-AAF]**

Fuente de azufre/ proceso de producción de $\text{SO}_2$	$\text{SO}_2$ en el gas crudo % v	$\text{SO}_2$ antes del proceso de contacto % v	Variación del contenido de $\text{SO}_2$ con el tiempo	Características típicas
<b>Azufre elemental</b>	9 – 12	9 – 12	Muy baja	No es necesario depurar los gases crudos
<b>Pirita</b>	< 15	8 – 10	Baja	Es necesario depurar los gases crudos; grandes cantidades de residuos de combustión, que normalmente no se aprovechan
<b>Productos metálicos no férreos</b>	Cobre Plomo (aglomerado)	1 – 20 2 – 6 7 – 20	1 – 12 2 – 6 7 – 12	Bastante, debido a los procesos discontinuos
	Tostación/ fundición de plomo	5 – 10	5 – 10	Bastante baja
<b>Sulfato de Fe(II)</b>	6 – 15	6 – 12	Alta	El $\text{FeSO}_4$ se procesa junto con el ácido diluido procedente de la producción de pigmentos
<b>Ácido residual con contaminación orgánica; lodos ácidos</b>	5 – 10	5 – 10	Dependiendo del ácido residual, normalmente alta	Es necesario depurar los gases crudos; el gas residual puede contener hidrocarburos sin quemar → postcombustión térmica
<b>Gases de <math>\text{H}_2\text{S}</math></b> <sup>xx</sup>	0,3 – 10 <sup>x</sup>	Dependiendo del proceso	Media, con combustión adicional de azufre, baja	Con la combustión de $\text{H}_2\text{S}$ , se forman gases crudos húmedos; gas del horno de coque: el gas de $\text{H}_2\text{S}$ se separa con procesos de depuración
<b>Gases de escape de combustible fósil sulfurado</b>	0,1 – 6	Dependiendo del proceso	De baja a alta	Bajo contenido de $\text{SO}_2$ , grandes volúmenes de gas residual

<sup>x</sup> Contenidos de  $\text{SO}_2$  más elevados con combustión de azufre <sup>xx</sup> Gas del horno de coque, gas residual del baño de hilatura, gases del procesamiento de gas natural y petróleo crudo

#### 4.2.4 Tratamiento del $\text{H}_2\text{SO}_4$ producto

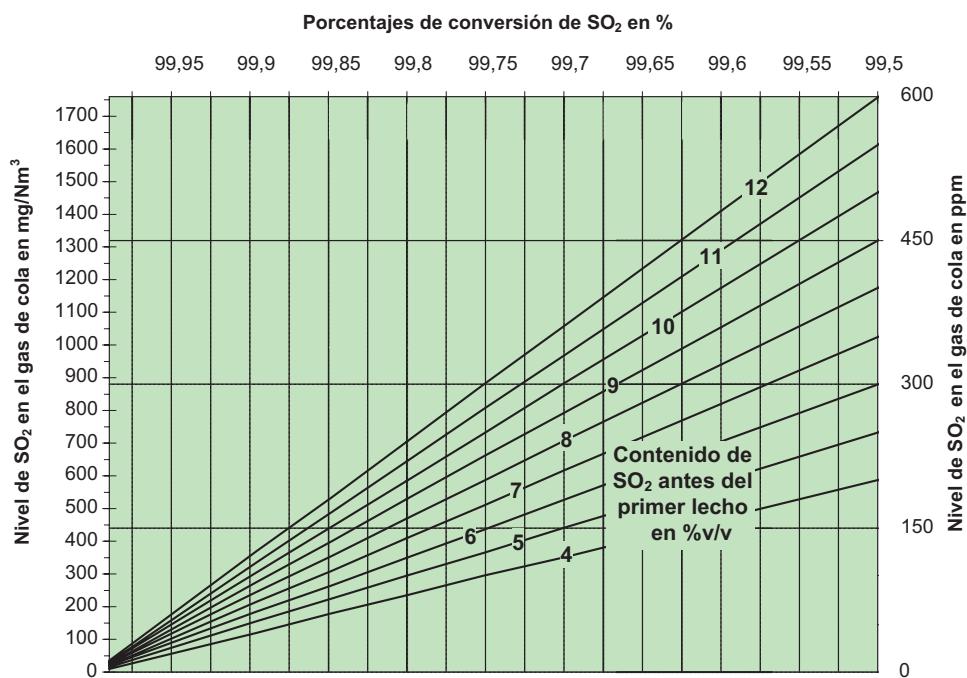
La Tabla 4.6 proporciona una visión general del tratamiento potencial de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  producto.

Tabla 4.6: Visión general del tratamiento potencial del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  producto. [58, TAK-S, 2003].

Tratamiento	Descripción	Contaminantes del gas de escape	Aplicabilidad
Dilución	El ácido producido, generalmente en un porcentaje del 94 %, 96 % o 98,5 – 99,5 %, se diluye con condensado de agua o vapor hasta alcanzar unas concentraciones comerciales o de uso habituales (entre un 25 % y un 99 % de $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La dilución se realiza de manera discontinua («ácido en agua y no viceversa») o continua mediante mezcla en línea	Ninguno	
Deserción (stripping) de $\text{SO}_2$	El ácido caliente se desorbe con aire para reducir la concentración de $\text{SO}_2$ disuelto hasta unos niveles por debajo de 30 mg/kg. El aire de escape se devuelve al proceso de contacto	Ninguno	
Eliminación de partículas	Después de las paradas para el mantenimiento de la planta, el ácido sulfúrico puede contener partículas contaminantes procedentes del sulfato de hierro insoluble o silicatos de los materiales de recubrimiento o de relleno. La eliminación de estos elementos se lleva a cabo con un equipo convencional. El filtración también se realiza en conductos de relleno de camiones o vagones cisterna	Ninguno	
Desnitrificación	Se añaden cantidades equivalentes de elementos químicos reductores para que reaccionen con el $\text{NOHSO}_4$ (ácido nitrosil-sulfúrico) para formar nitrógeno o compuestos de $\text{NO}_x$	Urea Sulfato de dihidracina (solución del 40 %) Ácido amidosulfónico (solución del 15 %), hidroxiamonio sulfato Ácido saturado con $\text{SO}_2$	Absorbedor/depósito Absorbedor/depósito Absorbedor/depósito 78 % de $\text{H}_2\text{SO}_4$ /tore separada
Decoloración «blanqueo con ácido»	El ácido del horno de fusión o las unidades de reciclaje pueden contener compuestos de carbón y, por este motivo, adquirir un color negro	$\text{H}_2\text{O}_2$	Absorbedor/depósitos
Eliminación de mercurio	El ácido del horno de fusión o las unidades de reciclaje pueden contener compuestos de carbón y, por este motivo, adquirir un color negro	$\text{HgO}$	Ninguno
Método SuperLig	Absorción de Hg en intercambiadores iónicos que contengan éteres corona		Se puede obtener una concentración aproximada de Hg de 0,1 ppm
Método Toho zinc	Adición de KI al ácido en un 93 % y precipitación como $\text{HgI}_2$		Requiere una temperatura del ácido de aproximadamente 0 °C

### 4.3 Niveles actuales de emisión y consumo

La Figura 4.7 y la Figura 4.8 y la muestran la correlación entre los niveles de  $\text{SO}_2$  en los gases de cola y los porcentajes de conversión de  $\text{SO}_2$ . La Figura 4.9 muestra la correlación entre las cargas específicas de  $\text{SO}_2$  en los gases de cola y los índices de conversión de  $\text{SO}_2$ . En la Tabla 4.7 se pueden consultar los porcentajes de conversión de  $\text{SO}_2$  y los niveles de emisión de  $\text{SO}_2$  obtenidos. La Tabla 4.8 proporciona información sobre los niveles de emisión de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera, la Tabla 4.9 muestra algunos ejemplos de aguas residuales procedentes de la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  antes de la depuración de aguas residuales y la Tabla 4.10 incluye información sobre los residuos sólidos que se generan con la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



*Figura 4.7: Porcentajes de conversión de 99,5 % a 99,9 % y niveles de  $\text{SO}_2$  en el gas de cola en relación con el contenido de  $\text{SO}_2$  antes del primer lecho. Esta figura se basa en [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003] y hace referencia principalmente a procesos de contacto doble/absorción doble, véase el apartado 4.4.2.*

*Nota: para la conversión de ppm a mg/Nm<sup>3</sup>, se ha utilizado un factor de 2,93*

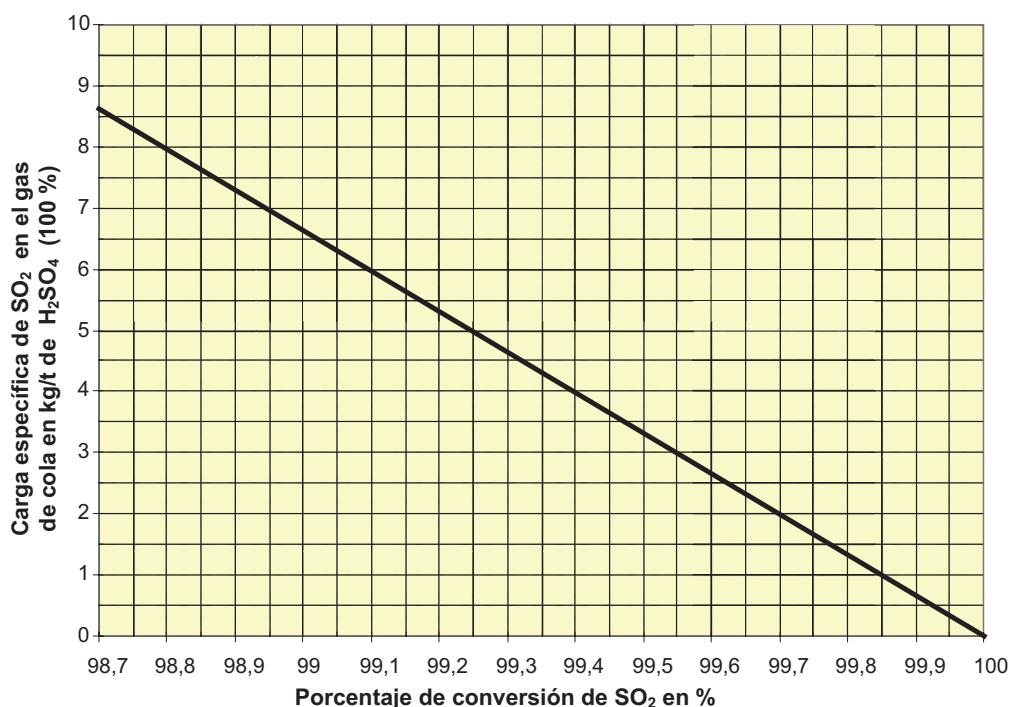
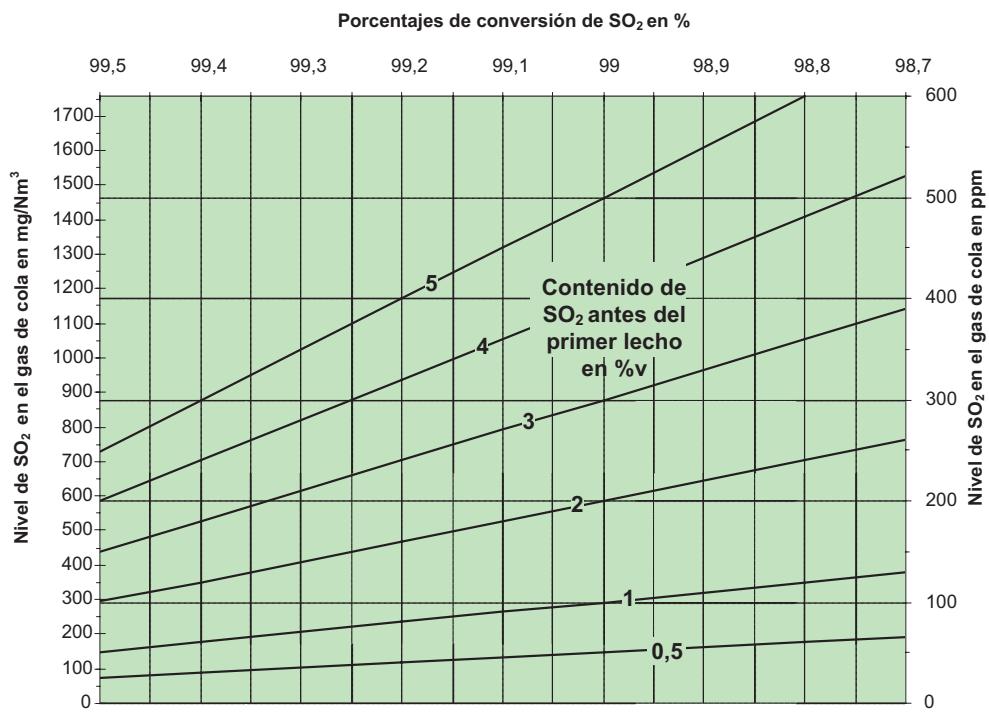


Tabla 4.7: Porcentajes de conversión de SO<sub>2</sub> obtenidos y niveles de emisión de SO<sub>2</sub> a la atmósfera procedentes de la fabricación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Capacidad en t de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 100 %/d	Fuente de SO <sub>2</sub>	Tipo de proceso/sistema de reducción de la contaminación con CS?	Número de lechos	Porcentaje en el volumen del SO <sub>2</sub> de entrada con CS?	Variación del SO <sub>2</sub> de entrada	Porcentaje de conversión %	Emisión de SO <sub>2</sub> kg/m <sup>3</sup>	Referencias
20	H <sub>2</sub> S en el gas del horno de coque	Contacto simple	4	●	2	99,5	430	4,5
690	Azufre elemental	Contacto doble	4		9,5	99,7 – 99,8	600 – 700	2,1
66	Azufre elemental + gases ricos de la producción de viscosa	Contacto doble combinado húmedo/seco	4		8	99,8	500	1,18
146	Azufre elemental + gases pobres y ricos de la producción de viscosa	Proceso catalítico húmedo + lavador de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2		5,9	98,8 99,9 <sup>xxx</sup>	170	Lenzing AG (nueva línea)
270	Azufre elemental	Contacto doble	4		11 – 11,5	99,8	810	1,4
17	Gases ricos de la producción de viscosa	Proceso catalítico húmedo (una sola capa de catalizador), WESP	1			39	120	9
850	Azufre elemental	Contacto doble	4	●	10,5 – 11,5			1,7
2000	Ácidos usados, tostación de sulfato	Contacto doble	4		< 8,0			INEOS Enterprises
1300	Mineral de cobre	Contacto doble	5	●	5 – 12	99,5 – 99,7	Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg	
1300	Mineral de cobre	Contacto doble	4	●	5 – 12	99,7 – 99,8	Norddeutsche Affinerie	
1300	Mineral de cobre	Contacto doble	4	●	5 – 12	99,7 – 99,8	Ruhr Zink GmbH	
750	Mineral de zinc	Contacto doble	4	●		99,7 – 99,8	Grillo Werke, Francfort	
750	Azufre elemental	Contacto doble	4			99,7 – 99,8		

Fuente de SO <sub>2</sub>	Capacidad en t de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /d	Catalizador dopado con Cs?	Número de Lechos	Proceso/sistema de reducción de la contaminación	Porcentaje en volumen del SO <sub>2</sub> de entrada con Cs?	Porcentaje en volumen del SO <sub>2</sub> de entrada	Variación del SO <sub>2</sub> de entrada	Emisión de SO <sub>2</sub>		Referencias
								kg/t de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg/m <sup>3</sup>	
600	Ácido gastado, agotado, FeSO <sub>4</sub> , pirita	Contacto doble	5				99,7 – 99,8			Kerr McGee, Krefeld
768	Azufre elemental	Contacto doble	5				99,8 – 99,9			Domo Caproleuna GmbH
400	Ácidos gastados, agotados	Contacto doble + lavador de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4						< 8 (1100 antes del lava-dor)	Degussa AG (Röhm), Wesseling
650	Ácidos gastados, agotados	Contacto doble	5							
435	Azufre elemental, ácido gastado, agotado	Contacto doble	4	●					99,83 – 99,87	
980	Azufre elemental	Contacto doble	4	●	10 – 11		99,7 – 99,8	400 – 600	0,78 – 1,18	Lanxess Deutschland GmbH
330	Azufre elemental	Contacto doble	4		8 – 11		99,6 – 99,7		< 2,8	Clariant, Lamotte
1750	Azufre elemental	Contacto doble	4		10,5 – 11,5		99,7 – 99,8	700 – 800	1,4 – 1,6	Nuova Solmine
250	Azufre, gas de SO <sub>2</sub>	Contacto doble	4					99,8		SFChem, Prattein
590	Mineral de zinc	Contacto doble	4		5 – 8,5		99,5 – 99,7			Xstrata Zink GmbH
200	Azufre elemental	Contacto simple	4	●			99,1			PVS Chemicals

Fuente de $\text{SO}_2$	Capacidad en al 100 %/d <sup>t</sup> de $\text{H}_2\text{SO}_4$	Tipo de proceso/sistema de reducción de la contaminación	Número de lechos	¿Catalizador dopado con Cs?	Volumen del $\text{SO}_2$ de entrada	Porcentaje en la variación del $\text{SO}_2$ de entrada	Porcentaje de conversión %	Emisión de $\text{SO}_2$ mg/m <sup>3</sup>	kg/t de $\text{H}_2\text{SO}_4$	Referencias
Fundición de cobre	339	Contacto doble	4	●	13,1	5 – 7,2	Baja	99,92	< 200	Zinifex, Budel
Fundición de cobre	900	Contacto doble	4	●	14	●				Asturiana de Zinc, S. A.
Tostación de plomo, proceso QSL y $\text{O}_2$	1000	Mineral de zinc	5	●	5 – 7,2			99,92 (99,98 con lavador)	30 (250 antes del lavador)	Kemira Kemi, Helsingborg
Azufre elemental	1000	Metalúrgico	5	●	10				0,15	Tessenderlo Chemie
Azufre elemental	1000	Contacto doble + lavador de $\text{H}_2\text{O}_2$	5	●	11,5	Constante	99,73	1083	1,77	DSM, Geleen
Azufre elemental	1500	Contacto doble + sistema de recuperación de calor	4	●	11,5	Constante	99,73	1083	1,77	DSM, Geleen
Azufre elemental, ácido gastado, agotado	1500	Contacto simple + lavador de $\text{NH}_3$	4	●	6 – 10		99,6	685	2,39	Misa Eco
Azufre elemental	400	Contacto doble	5	●	99,9					Fluorsid, Macchiareddu

Fuente de SO <sub>2</sub>	Tipo de proceso/sistema de reducción de la contaminación	Número de Lechos	Catalizador dopado con Cs?	Volumen del SO <sub>2</sub> de entrada	Porcentaje en la variación del SO <sub>2</sub> de entrada	Porcentaje de conversión %	kg/t de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Emisión de SO <sub>2</sub>	Referencias	
									mg/m <sup>3</sup>	kg/t de
1250	Mineral de cobre	Contacto doble	5	5 – 10,2	99,7 – 99,8	99,7	99,7	99,7 – 99,8	99,7	Atlantic copper, Huelva
1735	Mineral de cobre	Contacto doble	5	5 – 9	99,7	99,65	< 1200	99,7	99,7	
600	Mineral de cobre	Contacto doble	4	5 – 8,5	99,75	99,75	1,38	99,75	99,75	Fertiberia, Huelva
2400	Azufre elemental	Contacto doble	4	10,5 – 11,5	99,8 – 99,85	99,8	< 500	99,8 – 99,85	99,8	
612	Azufre elemental	Contacto doble	3/1	10	9 – 11	99,85 – 99,9	< 500	99,85 – 99,9	99,85 – 99,9	
490	Azufre elemental	Contacto doble	3/1	10	9 – 11	99,9	< 500	99,9	99,9	
370	Ácido gastado, agotado	Contacto doble	2/2	7	5 – 8	99,5 – 99,6	< 1300	99,5 – 99,6	99,5 – 99,6	BASF, Ludwigshafen
300	Ácido gastado, agotado	Contacto doble	2/2	7	5 – 8	99,5 – 99,6	< 1300	99,5 – 99,6	99,5 – 99,6	
735	Azufre elemental	Contacto doble	3/1	11,6	99,7 – 99,8	99,7	99,7	99,7 – 99,8	99,7	BASF, Amberes
800	Azufre elemental	Contacto doble		11,5	99,6	99,6	2,6	99,6	99,6	Millennium, El Havre
940	Azufre elemental		5							Roncalde, S. A., Bilbao
537	Complejo de Pb, proceso discontinuo CuS	Contacto doble	4	● 0 – 6,5	Relevante	99,5 – 99,7	1200	99,5 – 99,7	99,5 – 99,7	UMICORE, Hoogoven
570	Mineral de Zn	Contacto doble	4	8 – 8,5		99,5 – 99,7	900 – 1200	99,5 – 99,7	99,5 – 99,7	UMICORE, Auby
320	Mineral de Zn	Contacto simple + lavador de ZnO	4	● 5 – 6,5		98,8 – 99,1 (sin lavador)	600 – 900 (con lavador)	98,8 – 99,1 (sin lavador)	98,8 – 99,1 (sin lavador)	UMICORE, Balen K11
850	Mineral de Zn	Contacto doble	4	● 8,9 – 9,5		99,5 – 99,6	< 1200	99,5 – 99,6	99,5 – 99,6	UMICORE, Balen K12

Fuente de $\text{SO}_2$	Número de Lechos	?Catalizador dopado con Cs?	Porcentaje en volumen del $\text{SO}_2$ de entrada	Variación del $\text{SO}_2$ de entrada	Porcentaje de conversión %	Emisión de $\text{SO}_2$	Referencias	
							kg/t de $\text{H}_2\text{SO}_4$	mg/m <sup>3</sup>
490	Metalúrgico	Contato doble + lavador de $\text{H}_2\text{O}_2$	99,6	98 – 99	98 – 99	Newmont Gold, EEUU	98	98
400	Metalúrgico	Contato doble + lavador de $\text{H}_2\text{O}_2$	6,5	98 – 99	98 – 99	CPM, Brasil	250	250
895	Sinterización de Pb, tostación de ZnS	Proceso húmedo	2	98 – 99	98 – 99	OAO Kazzinc	210	210
1140	Fundición de CuS	Proceso húmedo	2	98 – 99	98 – 99	ZAO Karabashmed	99,9	99,9
170	Horno de tostación de $\text{MoS}_2$	Proceso húmedo	3	1,40 – 3,75	99,6	Molibdenos y Metales (en proyecto)	[57, Austrian UBA, 2001]	[57, Austrian UBA, 2001]
		Lavador de $\text{NH}_3$						
	Azufre elemental	Contato doble	4	●	11,5	Constante	99,9	99,9
84	Gases de $\text{H}_2\text{S}$ de la producción de gas de síntesis	Proceso húmedo						

Tabla 4.8: Niveles alcanzados de emisión de SO<sub>3</sub> a la atmósfera de la fabricación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Emisión de SO <sub>3</sub> y nieblas ácidas en forma de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
Sistema de reducción de la contaminación	mg/m <sup>3</sup>	kg/t de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Referencias
Filtros de bujías de alto rendimiento	25 – 35		Grillo-Werke AG, Fráncfort
	18		VOEST Linz
	10 – 15	0,01 – 0,02	Donau Chemie
	30	0,07	Lenzing AG
	< 50	< 0,08	Lenzing AG
WESP	no detectable	no detectable	Glanzstoff Austria
	20 – 30		[57, Austrian UBA, 2001]
Filtro de malla metálica	< 100	< 0,14	
Filtros de bujías de alto rendimiento	< 50	< 0,07	[58, TAK-S, 2003]
Depuración del gas de cola			
ESP	< 20	< 0,03	
		0,21	
		0,053	
		0,056	
		0,017	
		0,061	
		0,031	
		0,094	
		0,08	
	28		
	35		
	42		

[6, German UBA, 2000]  
(varias plantas)Tabla 4.9: Ejemplos de aguas residuales generadas durante la producción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antes de la depuración de aguas residuales [21, German UBA, 2000]

Fuente de SO <sub>2</sub>	Ácido gastado, agotado y sales de la producción de TiO <sub>2</sub>	Ácido gastado, agotado y sales de la producción de TiO <sub>2</sub>
	g/t	g/t
SO <sub>4</sub>	2910	2380
Fe	23	90
Pb	0,1	0,38
Ni		0,05
As		0,24
Cd		0,005
Cr		0,38
Zn		1
Cu	0,16	0,1
Hg	0,002	0,02
N total		
COD	445	19

Tabla 4.10: Residuos sólidos generados con la producción de  $H_2SO_4$  [62, EFMA, 2000]

	Residuo sólido	g/t de $H_2SO_4$ al 100 %
Combustión de azufre/contacto simple	Catalizador gastado, agotado	10 – 20
Combustión de azufre/contacto doble	Catalizador gastado, agotado	en torno a 40
Tostación de pirita	Catalizador gastado, agotado	20 – 40
Horno de fundición de Zn y Pb	Catalizador gastado, agotado	20 – 40
Tratamiento discontinuo de complejos de (Pb,Cu)S	Catalizador gastado, agotado	20 – 40
Horno de fundición de Cu	15 – 35 % del catalizador instalado y tamizado	20 – 40
Descomposición del ácido gastado, agotado	Catalizador gastado, agotado	40
	Cenizas	400

## 4.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD

### 4.4.1 Proceso de contacto simple/absorción simple

#### Descripción

Tras la purificación y el secado, el  $SO_2$  se convierte en  $SO_3$ . Para ello, se utilizan cuatro lechos de catalizador en serie que contienen álcali y  $V_2O_5$ . A continuación, el  $SO_3$  es absorbido y en ácido sulfúrico concentrado. Cuando el producto lo requiere, se instala un absorbedor de óleum antes de estas etapas. El  $SO_3$  reacciona con el agua que contiene el ácido del absorbedor y produce  $H_2SO_4$ . El ácido del absorbedor se mantiene a una concentración deseada de aproximadamente 99 % peso mediante la adición de agua o  $H_2SO_4$  diluido.

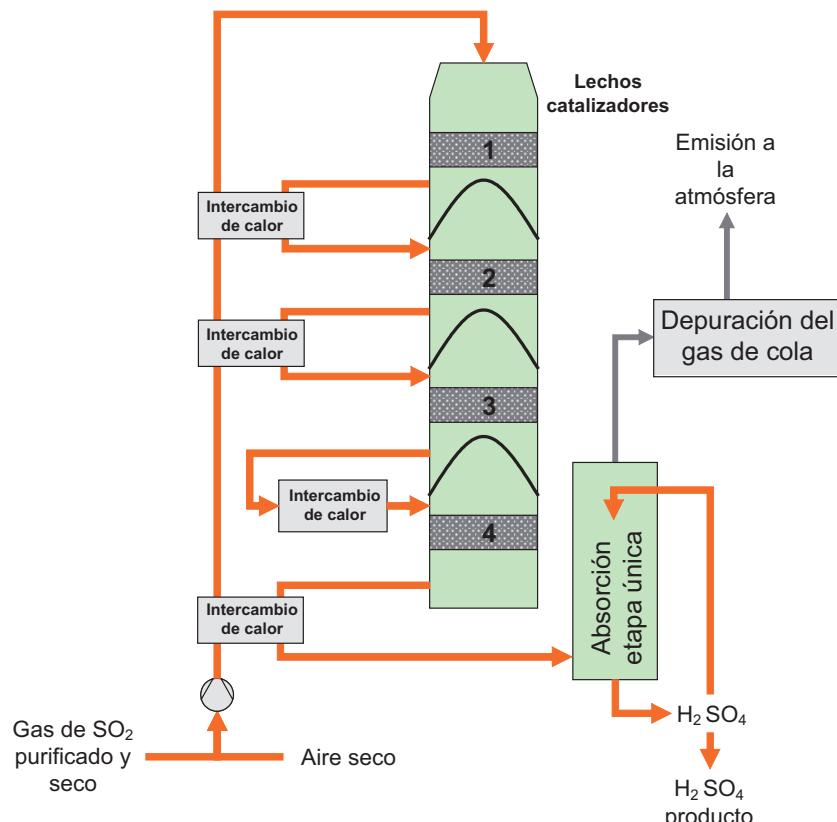


Figura 4.10: Ejemplo de un proceso de contacto simple/absorción simple. Esta figura se basa en [59, Outukumpu, 2005] y [57, Austrian UBA, 2001].

### Beneficios ambientales obtenidos

Nota: los porcentajes de conversión, las concentraciones de SO<sub>2</sub> del gas de cola y la carga específica de SO<sub>2</sub> en los gases de cola están correlacionados, como se puede apreciar en la Figura 4.7, la Figura 4.8 y la Figura 4.9.

En las plantas existentes, puede resultar difícil alcanzar un porcentaje de conversión > 98 %. Sin embargo, en algunas instalaciones se han registrado unos porcentaje de conversión de 98,5 % [58, TAK-S, 2003].

Sin aplicar medidas de reducción primaria o secundaria, se pueden conseguir unos porcentajes de conversión aproximados de 97,5 % [57, Austrian UBA, 2001].

En las instalaciones nuevas se alcanzan unos porcentajes de conversión de 98 – 99 % [59, Outukumpu, 2005].

### Efectos cruzados

Sin medidas adicionales: nivel relativamente alto de emisiones de SO<sub>2</sub> debido a los bajos porcentajes de conversión.

### Información operativa

Proporción típica de O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>: 1,7.

### Aplicabilidad

El proceso de contacto simple/absorción simple se suele utilizar con gases cuyo contenido en SO<sub>2</sub> oscila entre un 3 % y un 6 %. Las nuevas plantas de contacto simple están diseñadas solamente para gases de entrada con una fluctuación considerable del contenido en SO<sub>2</sub> [58, TAK-S, 2003].

Este proceso se puede aplicar a gases de entrada con un contenido típico de SO<sub>2</sub> de < 4 % v, y sólo se puede utilizar si se combina con una medida primaria o secundaria de reducción de las emisiones (por ejemplo, catalizador dopado con Cs o depuración del gas de cola) [57, Austrian UBA, 2001].

Gracias a un balance energético favorable, una planta de absorción simple puede mantener un funcionamiento autotérmico con concentraciones de entrada de SO<sub>2</sub> de > 2 % v [59, Outukumpu, 2005].

### Aspectos económicos

Esta técnica requiere una inversión más asequible que las plantas de contacto doble.

### Motivo principal para su aplicación

Gases de entrada con un contenido bajo y/o variable de SO<sub>2</sub>.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl.

## 4.4.2 Proceso de contacto doble/absorción doble

### Descripción

En los procesos de contacto doble, se alcanza una conversión primaria del SO<sub>2</sub> de un 85 – 95 % en la primera etapa de catalizador del convertidor antes de entrar en un absorbédo intermedio, dependiendo de la disposición de los lechos del convertidor y el tiempo de contacto. Despues de refrigerar los gases hasta una temperatura aproximada de 190 °C en un intercambiador de calor, el SO<sub>3</sub> que se haya formado se absorbe en ácido sulfúrico a una concentración de 98,5 – 99,5 %. Cuando el producto lo requiere, se instala un absorbédo de

óleum antes del absorbedor intermedio. La absorción de  $\text{SO}_3$  modifica notablemente el equilibrio de reacción y favorece la formación de más  $\text{SO}_3$ , con lo cual el porcentaje de conversión aumenta considerablemente si el gas residual atraviesa los lechos del convertidor siguiente (normalmente uno o dos). El  $\text{SO}_3$  que se forma en la segunda etapa de catalizador se absorbe en el absorbedor final. La Figura 4.11 muestra el ejemplo de una planta de absorción doble y contacto doble 2+2. Las cifras 2+2 indican el número de lechos de catalizador antes y después de la absorción intermedia. Así, 3+1 representa la configuración alternativa con cuatro lechos, y 3+2 es la configuración habitual, con cinco lechos (véase el apartado 4.4.3).

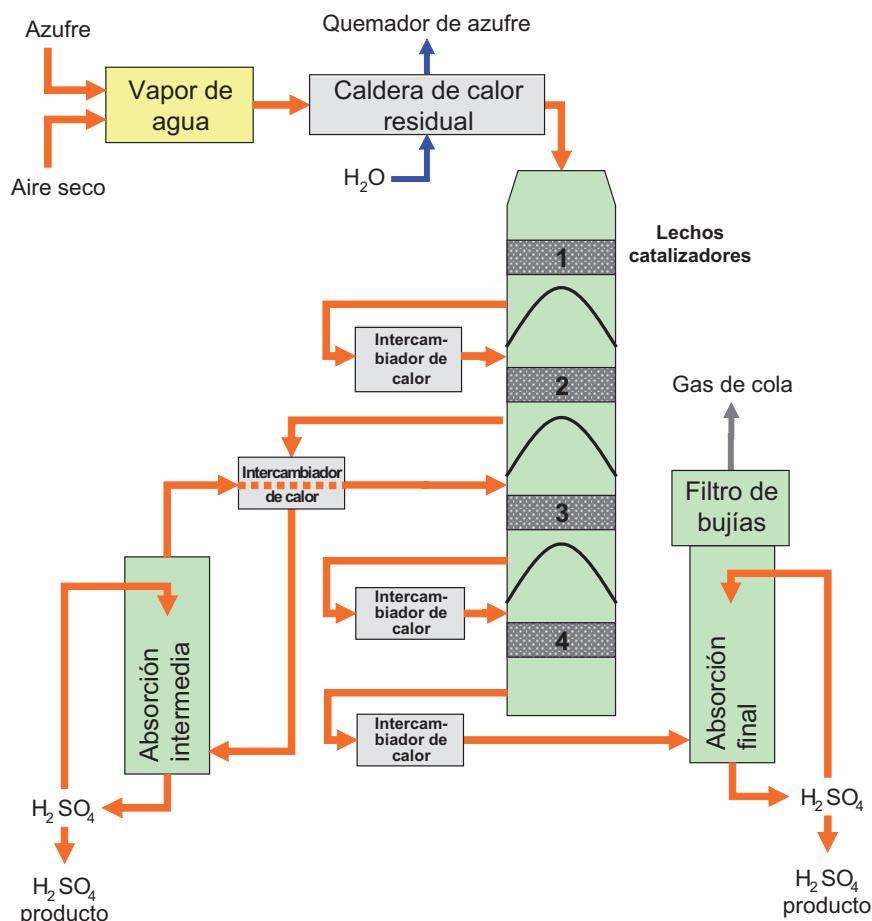


Figura 4.11: Ejemplo de un proceso de absorción doble/contacto doble 2+2. Esta figura se basa en [57, Austrian UBA, 2001].

### Beneficios ambientales obtenidos

Nota: los porcentajes de conversión, las concentraciones de  $\text{SO}_2$  del gas de cola y la carga específica de  $\text{SO}_2$  en los gases de cola están correlacionados, como se puede apreciar en la Figura 4.7, la Figura 4.8 y la Figura 4.9.

Con procesos de contacto doble, los porcentajes medios de conversión diarios son, como mínimo, de 99,7 % a 99,9 % [154, GT en LVIC-AAF]. Si se utilizan cuatro lechos de catalizador y la variabilidad del gas de entrada es moderada, se pueden alcanzar unos porcentajes de conversión de 99,8 %. Si se emplean cuatro lechos de catalizador y los gases de entrada proceden de la producción de metales no férreos (mayor variabilidad), se puede obtener un porcentaje de conversión de 99,7 % [57, Austrian UBA, 2001]. En la Figura 4.12 y la Figura 4.13 se pueden observar algunos ejemplos del grado de variación de la concentración de  $\text{SO}_2$  en la entrada y las diferencias en el porcentaje de conversión.

Para obtener más información sobre la recuperación y la exportación de energía, consulte el apartado 4.4.15.

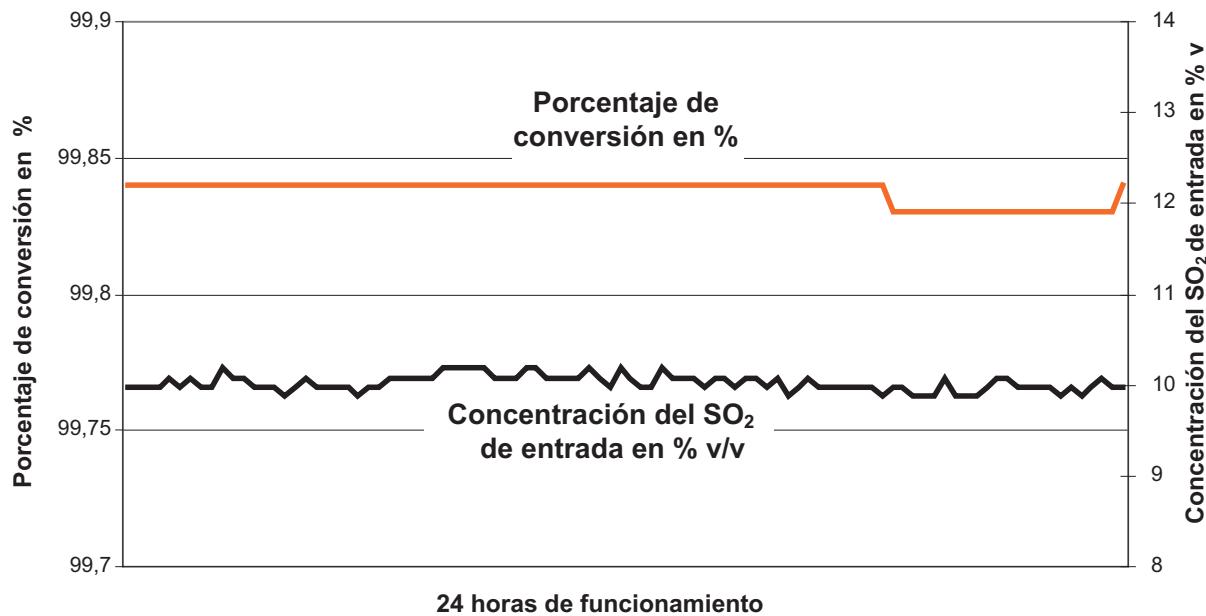


Figura 4.12: Concentración de  $\text{SO}_2$  en la entrada y porcentaje de conversión de la producción a base de combustión de azufre [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

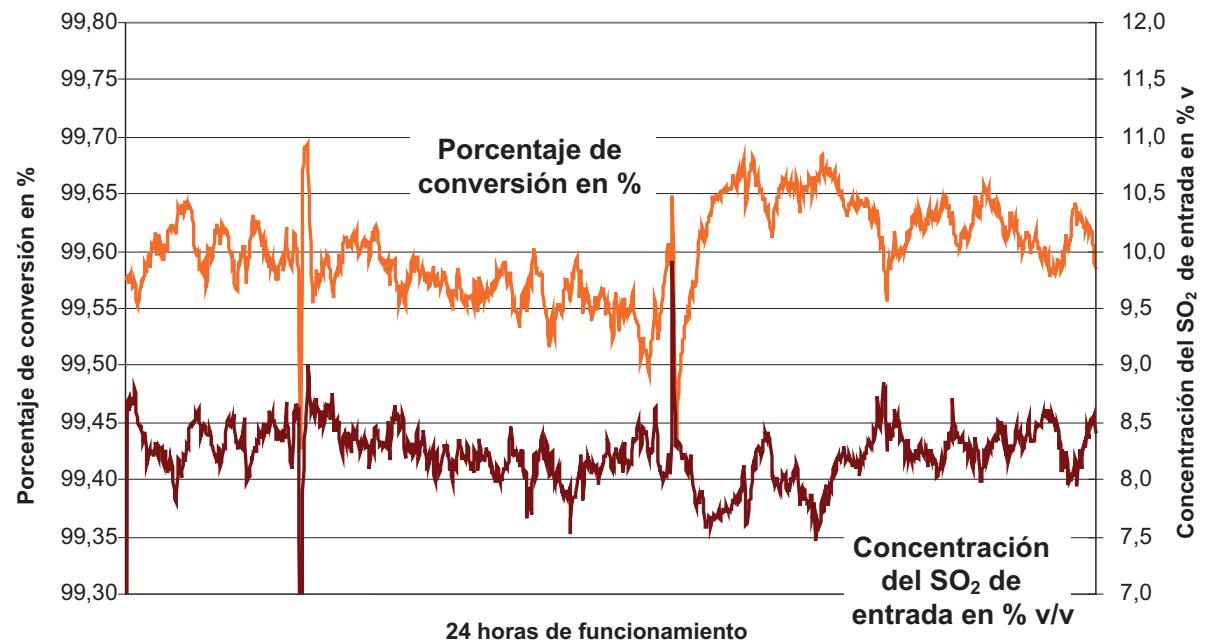


Figura 4.13: Concentración de  $\text{SO}_2$  en la entrada y porcentaje de conversión de la producción a base de tostación de Zn [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

En general, el proceso utiliza gases con un contenido en  $\text{SO}_2$  del 10 % al 11 % [58, TAK-S, 2003]. La temperatura del gas de entrada se sitúa en torno a los 400 °C. Los gases con temperaturas más bajas, como por

ejemplo los gases metalúrgicos después de la purificación, requieren un proceso de calentamiento de 50 °C a 400 °C, que se suele llevar a cabo con calor recuperado del proceso de conversión [57, Austrian UBA, 2001].

### Aplicabilidad

- se puede aplicar con un contenido en SO<sub>2</sub> en la entrada de 5 – 12 % v [58, TAK-S, 2003];
- se puede aplicar con un contenido en SO<sub>2</sub> en la entrada de > 4,5 a 14 % v. Por debajo de un 4,5 % v, los procesos de contacto doble no funcionan autotérmicamente [59, Outukumpu, 2005].

**Proceso de contacto con alta presión.** Se conoce de una instalación que funciona con un proceso de contacto doble a una presión elevada de 5 bar. Este factor permite aumentar el porcentaje de conversión, ya que desplaza el equilibrio de conversión y favorece la formación de SO<sub>3</sub>. El proceso de contacto doble con alta presión proporciona unos porcentajes de conversión de 99,8 – 99,85 %, y el gas de cola contiene de 200 a 250 ppm de SO<sub>2</sub>. Los inconvenientes de este proceso son el mayor consumo de electricidad y, al mismo tiempo, la menor producción de vapor. El aumento de las emisiones de NO<sub>x</sub> se debe al aumento de las temperaturas de combustión del azufre (1800 °C). Comparativamente, este proceso permite ahorrar entre un 10 % y un 17 % de los costes de inversión. Sin embargo, los beneficios que comporta la construcción de una planta para volúmenes de gas reducidos (a alta presión) son contrarrestados por unas normativas de seguridad más estrictas y por los costes adicionales de los materiales resistentes a la presión.

### Aspectos económicos

El proceso de contacto doble/absorción doble se considera el punto de partida para concentraciones de > 4,5 % v de SO<sub>2</sub> en el gas de entrada.

### Motivo principal para su aplicación

Desarrollo del proceso de contacto simple/absorción simple.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Donau Chemie AG, Lenzing AG, Degussa AG.

## 4.4.3 Incorporación de un quinto lecho catalítico en un proceso de contacto doble

### Descripción

Si se remodela una planta de contacto doble y se incorpora un quinto lecho catalítico, se puede alcanzar un porcentaje de conversión del 99,9 % y se pueden compensar las fluctuaciones de la concentración de SO<sub>2</sub> en la entrada. Esta remodelación sólo es posible si la instalación dispone de espacio suficiente. La planta de contacto doble con un quinto lecho se construye con una distribución 3+2 (tres lechos de catalizador antes del absorbedor intermedio).

### Beneficios ambientales obtenidos

Nota: los porcentajes de conversión, las concentraciones de SO<sub>2</sub> del gas de cola y la carga específica de SO<sub>2</sub> en los gases de cola están correlacionados, como se puede apreciar en la Figura 4.7, la Figura 4.8 y la Figura 4.9.

- Reducción de las emisiones de SO<sub>2</sub> gracias al aumento de los porcentajes de conversión.

### Efectos cruzados

Mayor caída de presión y, por lo tanto, un consumo ligeramente superior de electricidad para la compensación.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

## Aplicabilidad

Generalmente, se puede aplicar en plantas de contacto doble, siempre que dispongan del espacio necesario. En la planta Hamburgoer Affinerie AG, los gases residuales de un proceso de fundición de cobre se utilizan para producir ácido sulfúrico (tres líneas). La tercera línea de 1300 t/d (instalada en 1991), está integrada por cinco capas de catalizador. Los costes adicionales aproximados del quinto lecho catalítico alcanzaron 1.000.000 EUR. Las emisiones medias de SO<sub>2</sub> de esta planta de contacto doble son de 300 mg/Nm<sup>3</sup>, que corresponden a un porcentaje medio de conversión de 99,89 %.

## Aspectos económicos

Para obtener más información sobre los costes estimados para remodelar plantas de producción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, consulte la tabla 14.1.

## Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones de SO<sub>2</sub>.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 60, Windhager, 1993], Hamburgoer Affinerie AG, Atlantic Copper, Huelva, Rontealde, S. A., Bilbao.

**Tabla 4.11: Estimación de los costes de la remodelación de una planta con una unidad de contacto doble con un quinto lecho catalítico [57, Austrian UBA, 2001]**

			EUR/a
Volumen del gas residual (Nm <sup>3</sup> /h)	36.000		
Tiempo de funcionamiento (horas/a)	8400		
Concentración de SO <sub>2</sub> en el gas residual antes de la reducción de emisiones (mg/Nm <sup>3</sup> )	1200		
Concentración de SO <sub>2</sub> en el gas residual después de la reducción de emisiones (mg/Nm <sup>3</sup> )	300		
Reducción de emisiones de SO <sub>2</sub> (kg/h)	32		
Costes de inversión adicionales (EUR)	1.090.000		
Recuperación de la inversión incluyendo el interés (EUR/a)			<b>112 300</b>
Período de depreciación (año)	15		
Tipo de interés (%)	6		
Costes adicionales de mantenimiento y desgaste (EUR/a)			<b>21 800</b>
Mantenimiento y desgaste (% de los costes de inversión)	2		
Consumo adicional de energía de la caída de presión de la quinta capa de catalizador (mbar)	60		
Consumo adicional de energía del ventilador (kWh/h)	92	0,044 EUR/kWh	<b>33 700</b>
Consumo adicional de energía de las bombas de circulación y consumidores adicionales de energía (kWh/h)	42	0,044 EUR/kWh	<b>15 500</b>
Costes adicionales de catalizador (incluido un tipo de interés del 6 %)			<b>8900</b>
Cantidad adicional de catalizador para la quinta capa de catalizador (m <sup>3</sup> )	30		
Vida útil del catalizador (años)	10		
Costes específicos de catalizador		2180 EUR/m <sup>3</sup>	
Ácido sulfúrico recuperado (kg/h)	50	0,051 EUR/kg	<b>-21 200</b>
Costes adicionales anuales estimados (EUR/a)			<b>171 000</b>
Costes específicos relacionados con la reducción de emisiones de SO <sub>2</sub> (EUR/t de SO <sub>2</sub> )			<b>629</b>
Costes adicionales específicos relacionados con la producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (EUR/t de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			<b>1,18</b>

Base: concentración de entrada de SO<sub>2</sub> de 10,5 % v, producción de 145 000 t/a

#### 4.4.4 Aplicación de un catalizador dopado con Cs

##### Descripción

Las bajas temperaturas favorecen la conversión de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  termodinámicamente, por tratarse de una reacción exotérmica. Los catalizadores convencionales suelen funcionar a una temperatura aproximada de 420 °C a 660 °C. Los catalizadores dopados con Cs son suficientemente activos a bajas temperaturas (380 – 400 °C) y, por lo tanto, pueden funcionar a temperaturas más reducidas (380 – 620 °C), factor que permite aumentar el porcentaje de conversión de  $\text{SO}_2$ . Además, los catalizadores dopados con Cs se pueden emplear en el primer lecho para reducir la temperatura de entrada del lecho, o en el lecho final (a una temperatura de entrada baja).

##### Beneficios ambientales obtenidos

- Aumento del porcentaje de conversión en un 0,1 % [17, segunda reunión del GT, 2004];
- Una planta en la República Checa registra unos porcentajes de conversión de 99,8 % a 99,9 % (contacto doble, cuatro lechos, catalizador dopado con Cs, 150 000 t/a). Después de cuatro años, el catalizador se debe sustituir y el porcentaje de conversión ha disminuido hasta 99,7 % [17, segunda reunión del GT, 2004];
- En las instalaciones de contacto doble con combustión de azufre se pueden alcanzar unos porcentajes de conversión de  $\text{SO}_2$  de 99,9 % y una reducción de las emisiones de 30 – 70 % (en comparación con los catalizadores convencionales). En las instalaciones de contacto simple, se pueden alcanzar unos porcentajes de conversión de 99,5 % y una reducción de las emisiones de 50 – 70 %.

##### Efectos cruzados

Caída de presión adicional de 15 mbar y necesidad de un mayor volumen de catalizador [58, TAK-S, 2003].

##### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

##### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

La planta Voest Alpine Stahl Linz GmbH, una instalación de contacto simple (que procesa gases de  $\text{H}_2\text{S}$  procedentes de un horno de coque), se ha modificado ampliando las capas de catalizador y aplicando un catalizador dopado con Cs en la cuarta capa. Las emisiones de  $\text{SO}_2$  se han reducido de 1500 mg de  $\text{SO}_2/\text{Nm}^3$  a < 500 mg/ $\text{Nm}^3$  aproximadamente. Además, en esta planta se inyecta oxígeno entre la tercera y la cuarta capa de catalizador.

En los sistemas de recuperación de calor existentes, la aplicación de un catalizador dopado con Cs podría resultar contraproducente [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006].

##### Aspectos económicos

A pesar de que los catalizadores dopados con Cs comportan unos costes más elevados que los catalizadores convencionales, el gasto adicional queda parcialmente compensado con el aumento de la producción:

- La Tabla 4.12 presenta un ejemplo de los costes de la aplicación de catalizadores dopados con Cs en el cuarto lecho de una planta de contacto doble;
- La Tabla 4.13 muestra un ejemplo de los costes que implica la remodelación de una planta de contacto simple con un catalizador dopado con Cs;
- En la Tabla 14.1 se proporciona más información sobre los costes estimados de la remodelación de plantas de producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

##### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los niveles de emisión de  $\text{SO}_2$ .

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl, Kemira Kemi, Atlantic copper Huelva.

**Tabla 4.12: Costes de la aplicación de catalizador dopado con Cs en el cuarto lecho de una planta de contacto doble [57, Austrian UBA, 2001]**

			EUR/a
Volumen del gas residual (Nm <sup>3</sup> /h)	36 000		
Tiempo de funcionamiento (h/a)	8400		
Concentración de SO <sub>2</sub> del gas residual antes de la reducción de emisiones (mg/Nm <sup>3</sup> )	1200		
Concentración de SO <sub>2</sub> del gas residual después de la reducción de emisiones (mg/Nm <sup>3</sup> )	400		
Reducción de las emisiones de SO <sub>2</sub> (kg/h)	29		
Costes adicionales de inversión			
Costes adicionales del catalizador (incluido un tipo de interés del 6 %)			<b>21 700</b>
Cantidad adicional de catalizador para el cuarto lecho (m <sup>3</sup> )	40		
Vida útil del catalizador (años)	10		
Costes específicos del catalizador		4000 EUR/m <sup>3</sup>	
Ácido sulfúrico recuperado (kg/h)	44	0,051 EUR/kg	<b>-18 800</b>
Costes anuales adicionales estimados (EUR/a)			
Costes específicos relativos a la reducción de las emisiones de SO <sub>2</sub> (EUR/t de SO <sub>2</sub> )			<b>12</b>
Costes específicos adicionales relativos a la producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (EUR/t de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			<b>0,020</b>
Base: concentración de entrada de SO <sub>2</sub> 10,5 % v, producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 145 000 t/a, volumen del gas residual de 36 000 Nm <sup>3</sup> /h, aumento del porcentaje de conversión de 99,6 % a 99,85 – 99,9 %			

**Tabla 4.13: Estimación de los costes de la remodelación de una planta de contacto simple con catalizador dopado con Cs [57, Austrian UBA, 2001]**

			EUR/a
Volumen del gas residual (Nm <sup>3</sup> /h)	10 000		
Tiempo de funcionamiento (horas/a)	8400		
Concentración de SO <sub>2</sub> en el gas residual antes de la reducción de emisiones (mg/Nm <sup>3</sup> )	1500		
Concentración de SO <sub>2</sub> en el gas residual después de la reducción de emisiones (mg/Nm <sup>3</sup> )	500		
Reducción de emisiones de SO <sub>2</sub> (kg/h)	10		
Costes de inversión adicionales (EUR)	580 000		
Recuperación de la inversión incluyendo el interés (EUR/a)	59 900		<b>59.900</b>
Período de depreciación (años)	15		
Tipo de interés (%)	6		
Costes adicionales de mantenimiento y desgaste (EUR/a)	11 650		<b>11.600</b>
Mantenimiento y desgaste (% de los costes de inversión)	2		
Costes adicionales de catalizador (incluido un tipo de interés del 6 %)			<b>13.450</b>
Cantidad adicionales de catalizador (m <sup>3</sup> )	16		
Vida útil del catalizador (años)	10		
Costes específicos de catalizador		6200 EUR/m <sup>3</sup>	
Ácido sulfúrico recuperado (kg/h)	15	0,051 EUR/kg	<b>- 6550</b>
Costes anuales estimados (EUR/a)			<b>78 400</b>
Costes específicos relacionados con la reducción de emisiones de SO <sub>2</sub> (EUR/t de SO <sub>2</sub> )			<b>930</b>
Base: concentración de entrada de SO <sub>2</sub> de 2 % v, volumen del gas residual de 10 000 mg/Nm <sup>3</sup> , aumento del porcentaje de conversión de 98 % a 99,5 %.			

#### 4.4.5 Paso de absorción simple a absorción doble

##### Descripción

Si el gas crudo de una planta de contacto simple contiene más de un 4 % v de SO<sub>2</sub>, la planta se puede convertir en una planta de contacto doble instalando un absorbedor intermedio.

##### Beneficios ambientales obtenidos

Reducción aproximada de las emisiones de SO<sub>2</sub> en un 75 %.

##### Efectos cruzados

- Caída de presión adicional de 70 mbar, 100 kW más de energía necesarios para la compresión;
- Pérdida de energía recuperable.

##### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

##### Aplicabilidad

Aplicable en plantas de contacto simple con el nivel necesario de SO<sub>2</sub> en el gas de entrada.

### Aspectos económicos

Para obtener más información sobre los costes estimados para remodelar plantas de producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , consulte la Tabla 14.1

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones de  $\text{SO}_2$ .

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Rhodia: dos plantas en Europa, UMICORE, Hoboken en 2004.

## 4.4.6 Sustitución de los convertidores de arco de ladrillo

### Descripción

Los convertidores de arco de ladrillo han sido una tecnología muy utilizada en el pasado. Una de las ventajas que ofrecen es la elevada capacidad térmica, que facilita las paradas y arranques del proceso de conversión. Uno de los inconvenientes que presentan es que los arcos de ladrillo más antiguos pueden ser porosos y, por lo tanto, el gas de proceso se puede filtrar parcialmente en el absorbedor intermedio. Esta característica disminuye los porcentajes de conversión. Normalmente, reformar los arcos de ladrillo poroso no es una opción económicamente viable y el convertidor se sustituye por un convertidor moderno.

### Beneficios ambientales obtenidos

Aumento del porcentaje de conversión.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

### Aplicabilidad

Se puede aplicar a convertidores de arco de ladrillo. Este tipo de convertidores no se fabrica desde los años ochenta. Por lo tanto, los convertidores de arco de ladrillo existentes suelen tener una antigüedad de 25 años o más. Además de sustituir el convertidor de arco de ladrillo, puede resultar necesario reemplazar otros equipos. Antes de sustituirlos, se deberá realizar una evaluación de la rentabilidad de la remodelación.

### Aspectos económicos

La sustitución del convertidor representa una inversión importante, pero el aumento del rendimiento permite recuperar la inversión.

### Motivo principal para su aplicación

Bajo rendimiento del sistema de arco de ladrillo. Reducción de las emisiones de  $\text{SO}_2$ .

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[17, segunda reunión del GT, 2004, 68, Outukumpu, 2006].

#### **4.4.7 Aumento de la proporción O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> en el gas de entrada**

##### **Descripción**

El equilibrio termodinámico limita la conversión y, por lo tanto, influye en el nivel de emisión de SO<sub>2</sub> residual. El equilibrio depende en gran medida del contenido en oxígeno y dióxido de azufre del gas de entrada, así como de la proporción O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>. Las plantas de combustión de azufre modernas funcionan con una alimentación de gas con un 11,8 % v de SO<sub>2</sub> y un porcentaje residual de 8,9 % v de O<sub>2</sub>, que representa una proporción de O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> de 0,75. De este modo, la planta puede alcanzar unos niveles de emisión inferiores a 2 kg de SO<sub>2</sub> por tonelada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> producido (equivalente a un porcentaje de conversión aproximado de 99,7 %).

Las instalaciones suelen aportar un gas muy rico en SO<sub>2</sub>, especialmente las que utilizan aire enriquecido con oxígeno o aire de dilución para ajustar la proporción de O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>.

##### **Beneficios ambientales obtenidos**

Esta técnica permite reducir las emisiones de SO<sub>2</sub>. En la instalación de ejemplo, las emisiones han disminuido aproximadamente en un 30 %.

##### **Efectos cruzados**

- Reducción de la producción de energía;
- Consumo de oxígeno o aire enriquecido con oxígeno.

##### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

##### **Aplicabilidad**

Esta medida resulta especialmente adecuada para plantas de producción de ácido sulfúrico existentes cuya producción real sea inferior a su capacidad de producción. En las instalaciones nuevas, se debe tener en consideración un mayor dimensionamiento de la planta.

##### **Aspectos económicos**

La Tabla 4.14 proporciona una estimación de los costes que implica el aumento de la proporción de O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> en el gas de entrada.

##### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de SO<sub>2</sub>.

##### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001, 67, Daum, 2000], Donauchemie GmbH.

Tabla 4.14: Estimación de los costes del aumento de la proporción de O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> [57, Austrian UBA, 2001]

			EUR/a
Volumen del gas residual (Nm <sup>3</sup> /h) con un contenido en SO <sub>2</sub> en el gas de entrada de 10,5 % v	36.000		
Concentración de SO <sub>2</sub> del gas residual (mg/Nm <sup>3</sup> ) con un contenido en SO <sub>2</sub> en el gas de entrada de 10,5 % v	1200		
Volumen del gas residual (Nm <sup>3</sup> /h) con un contenido en SO <sub>2</sub> en el gas de entrada de 9,5 % v	40.000		
Concentración de SO <sub>2</sub> del gas residual (mg/Nm <sup>3</sup> ) con un contenido en SO <sub>2</sub> en el gas de entrada de 9,5 % v	700		
Tiempo de funcionamiento (horas/a)	8400		
Reducción de las emisiones de SO <sub>2</sub> (kg/h)	15		
Costes adicionales de inversión			
Consumo adicional de energía/pérdidas de energía	-		
Consumo adicional de energía para el ventilador con una concentración de SO <sub>2</sub> de 9,5 % v (kWh/h)	68	0,044 EUR/kWh	<b>24 900</b>
Pérdida de producción de vapor (40 bar) con una concentración de SO <sub>2</sub> de 9,5 % v (t/h)	1,1		
Pérdidas de energía eléctrica correspondientes a la pérdida de producción de vapor (9,5 % v de SO <sub>2</sub> ) (kWh/h)	40	0,044 EUR/kWh	<b>14 650</b>
Ácido sulfúrico recuperado (kg/h)	23	0,051 EUR/kg	<b>-9950</b>
Costes anuales adicionales estimados (EUR/a)			<b>29 600</b>
Costes específicos relacionados con la reducción de emisiones de SO <sub>2</sub> (EUR/t de SO <sub>2</sub> )			<b>232</b>
Costes adicionales específicos relacionados con la producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (EUR/t de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			<b>0,204</b>
Base: reducción de la concentración de entrada de SO <sub>2</sub> de 10,5 a 9,5 % v, planta de contacto doble, 145.000 t de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /a; producción inferior a la capacidad de producción. Aumento del volumen de gas residual de 36 000 a 40 000 Nm <sup>3</sup> /h, aumento del porcentaje de conversión de 99,6 % a 99,74 %.			

#### 4.4.8 Proceso de catálisis por vía húmeda

##### Descripción

Los gases húmedos de SO<sub>2</sub> (por ejemplo, de la combustión de gases de H<sub>2</sub>S o de la conversión catalítica de gases de H<sub>2</sub>S) se introducen directamente en la torre de contacto sin una etapa previa de secado. El SO<sub>3</sub> que se forma con la conversión catalítica reacciona inmediatamente con la humedad de los gases y genera ácido sulfúrico. Este ácido sulfúrico se condensa en un condensador instalado después de la torre de contacto. Las variantes del proceso permiten mejorar la condensación y la producción de ácido concentrado, por ejemplo:

- El proceso Concat está diseñado para producir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentraciones más elevadas a partir de gases con un bajo contenido en SO<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> generado se condensa en dos etapas: un condensador Venturi de alta temperatura (que produce un H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 93 %) y una torre de condensador (que produce H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 70 – 80 %);
- El proceso Topsøe WSA está diseñado para reducir la formación de niebla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después de la conversión de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>, los gases condensan en un evaporador de capa delgada con tubos de vidrio. La formación de nieblas se evita con un control preciso de la temperatura.

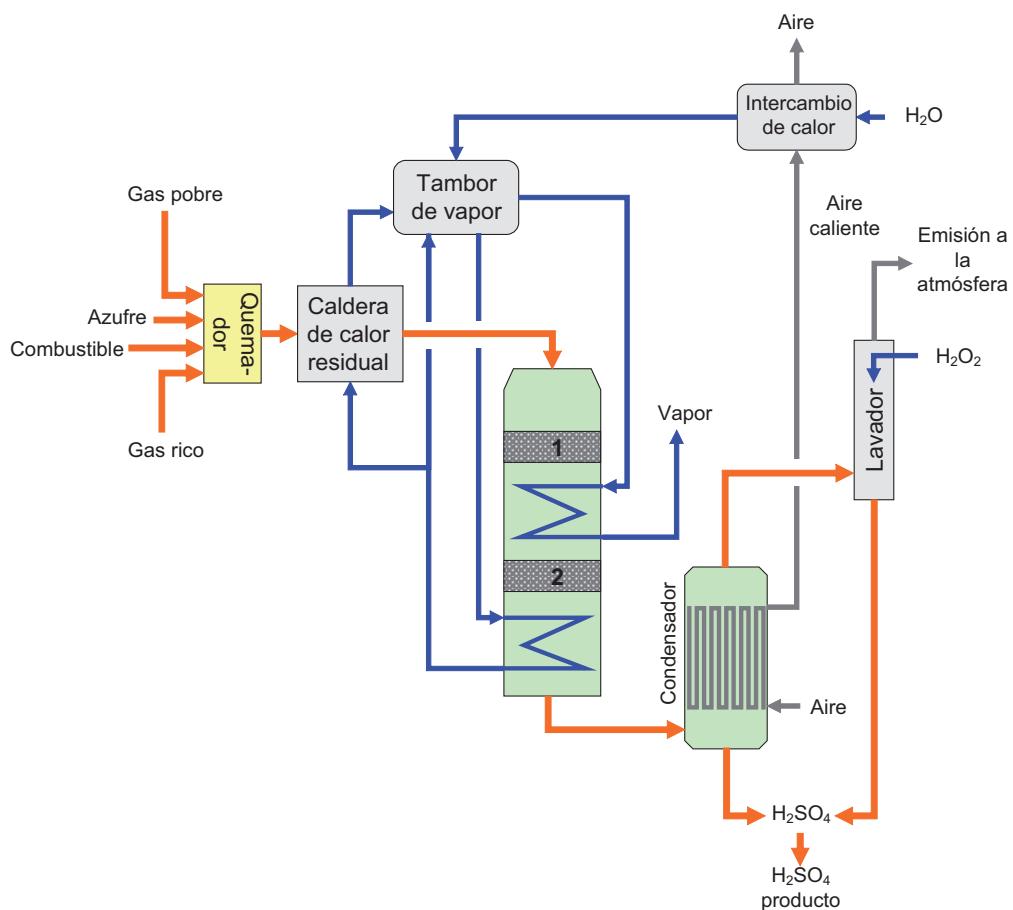


Figura 4.14: Ejemplo de un proceso de catálisis por vía húmeda.  
Lenzing AG después de la expansión [63, Laursen, 2005]

### Beneficios ambientales obtenidos

En la Tabla 4.15 se incluyen ejemplos de la aplicación de procesos de catálisis por vía húmeda.

- Permite la conversión de los gases húmedos de  $\text{SO}_2$ ;
- Emisiones del proceso Concat: < 200 ppm de  $\text{SO}_2$  y < 70 mg/Nm<sup>3</sup> de  $\text{SO}_3$ ;
- Proceso Topsøe WSA: porcentajes de conversión de 99,3 %.

Tabla 4.15: Ejemplos de la aplicación de procesos de catálisis por vía húmeda [63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004]

Planta	Fuente de $\text{SO}_2$	$\text{SO}_2$ de entrada % v	Porcentaje de conversión		Nivel de emisión mg/m <sup>3</sup>
			%	Porcentaje de conversión	
Lenzing AG, después de la expansión	Gas pobre y gas rico de la producción de viscosa + azufre elemental	5,9	98,8	99,9 <sup>x</sup>	170 <sup>x</sup>
PT South Pacific Viscose, Indonesia					
Irving Oil Ltd., Canadá	Gas de cola de una planta Claus	1	98,1		341
Molymex, S. A., México	Tostación de molibdeno	3,0 – 4,1	98,7 – 99,0		1100 – 1170
Sokolovska Uhelná, República Checa	Regeneración de rectisol	1,58	97,9		944

<sup>x</sup> Incluido el lavador de  $\text{H}_2\text{O}_2$

### **Efectos cruzados**

Potencial formación y emisión de niebla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar a gases húmedos de  $\text{SO}_2$ . La formación potencial de nieblas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puede requerir una etapa de depuración del gas de cola, por ejemplo, un ESP, WESP o depuración [57, Austrian UBA, 2001].

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

### **Motivo principal para su aplicación**

No se ha obtenido información específica.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004], Glanzstoff Austria, central energética de Arzberg, KMG Krefeld, Bayer Krefeld, véase también Tabla 4.15.

## **4.4.9 Combinación de procesos de catálisis por vía húmeda/seca**

### **Descripción**

La combinación de procesos de contacto húmedo/seco son procesos de contacto doble/absorción doble que se utilizan especialmente con los gases de proceso que contienen  $\text{H}_2\text{S}$ . Si el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  es bajo, los gases de  $\text{H}_2\text{S}$  se queman junto con azufre elemental. Después de reducir la temperatura a unos 400 °C, los gases de combustión húmedos se introducen directamente en la torre de contacto. El  $\text{SO}_3$  que se forma en la conversión catalítica reacciona inmediatamente con la humedad de los gases y forma ácido sulfúrico. Este ácido sulfúrico es absorbido en un absorbéedor intermedio instalado después del segundo o tercer lecho de catalizador. El  $\text{SO}_2$  restante se convierte en el siguiente lecho o lechos de catalizador mediante un proceso por contacto en seco.

En la combinación de procesos húmedos y secos se utilizan los mismos materiales catalizadores que en las plantas convencionales de contacto doble.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Permite la conversión de los gases húmedos de  $\text{SO}_2$ ;
- Porcentajes de conversión del  $\text{SO}_2$  de hasta 99,8 %;
- Emisiones de  $\text{SO}_3$  de 30 mg/Nm<sup>3</sup>.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar a gases húmedos de  $\text{SO}_2$ , por ejemplo, con un bajo contenido de  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

**Motivo principal para su aplicación**

Recuperación del azufre de los gases residuales.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001], Lenzing AG.

**4.4.10 Combinación de SCR y catálisis por vía húmeda****Descripción**

El proceso SNOX™ y el proceso Desonox son dos ejemplos de este tipo de tecnología.

Después de eliminar las partículas con un filtro de tela o un precipitador electroestático, el gas de combustión se calienta en un intercambiador de calor. En el sistema de eliminación de NOx (DeNO<sub>x</sub>) catalítica, los óxidos de nitrógeno en el gas de combustión se reducen selectivamente con amoníaco y se produce nitrógeno. En el convertidor de SO<sub>2</sub> posterior, el SO<sub>2</sub> se oxida catalíticamente en SO<sub>3</sub>, que se recupera en un condensador como ácido sulfúrico concentrado. En el condensador se utiliza aire atmosférico precalentado como aire de combustión para la caldera. Las plantas combinadas de SCR y catálisis por vía húmeda se pueden automatizar totalmente y se pueden controlar desde la sala de control principal de la central eléctrica sin necesidad de disponer de mano de obra adicional. Además, no se produce ninguna retención de líquidos o sólidos y la respuesta a las variaciones de la carga de la caldera es muy rápida.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Permite producir directamente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a partir del SO<sub>2</sub> de los gases de combustión;
- Recuperación del 95 % del contenido en azufre del gas de combustión.

**Efectos cruzados**

Consumo de NH<sub>3</sub>.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Esta técnica se puede aplicar a gases con un bajo contenido de SO<sub>2</sub> y caudales volumétricos elevados. Normalmente, se aplica en gases de cola procedentes de la combustión de combustibles que contengan azufre. El proceso se puede aplicar a instalaciones nuevas o instalaciones existentes renovadas.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de SO<sub>2</sub>. Seguramente, comporta una reducción de los costes gracias a la venta de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> coproducto.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[57, Austrian UBA, 2001, 66, Haldor Topsoe, 2000].

### 4.4.11 Purificación del gas crudo

#### Descripción

Para obtener más información sobre la producción de metales no férreos, consulte también [61, Comisión Europea, 2003].

Los gases crudos de la tostación de pirita, la producción de metales no férreos y la descomposición térmica de los gases gastados, agotados pueden contener distintos contaminantes, que se eliminan antes del proceso de producción de  $H_2SO_4$  para evitar la contaminación del  $H_2SO_4$  producto o prevenir los efectos negativos en el rendimiento y la vida útil del catalizador. La Tabla 4.16 proporciona una visión general de los contaminantes más importantes y su origen.

**Tabla 4.16: Visión general de los contaminantes en los gases crudos**  
[57, Austrian UBA, 2001], \* [58, TAK-S, 2003]

---

Contaminante	Origen
Polvo	Principalmente, de la tostación de minerales, y los procesos de fundición y refino
Compuestos volátiles de As, Se, Cd y Hg	De la tostación de minerales metálicos
Vapores de óxidos y cloruros metálicos volátiles	
Sustancias gaseosas, como HCl, HF, CO y VOCs	Descomposición de gases gastados, agotados, tostación de pirita o procesado de metales no férreos bajo condiciones reductivas
Dioxinas/furanos *	

Para eliminar los contaminantes del gas crudo se aplican las siguientes técnicas:

- Eliminación de las partículas secas gruesas y finas (ciclones, ESP de gas caliente);
- Lavado húmedo (Venturi);
- Refrigeración/secado;
- Adsorción de F reactivo (opcional);
- WESP.

Los gases crudos se enfrián hasta temperaturas de 320 °C a 400 °C y, a continuación, se utiliza un ciclón para eliminar entre un 85 % y un 90 % del polvo. El polvo se continúa eliminando con un ESP hasta alcanzar unos niveles aproximados de 20 – 200 mg/Nm<sup>3</sup>. Dependiendo del caso, el polvo recuperado se puede reciclar o eliminar. La depuración húmeda se realiza con un 50 % de  $H_2SO_4$  como medio de depuración para eliminar el HCl y el HF y, al mismo tiempo, condensar los compuestos volátiles de Se y As. Los sólidos sedimentados se eliminan del líquido de depuración y se depositan en un vertedero, y el líquido de depuración se sustituye continuamente. El líquido de depuración usado es sometido a deserción (eliminación del  $SO_2$ ), se neutraliza y se vierte o se recicla, según el caso.

Después de la refrigeración/secado, las cargas potenciales de fluoruros se eliminan del gas mediante un proceso de adsorción reactiva en lechos de sílice.

Por último, se aplica un WESP de dos etapas para reducir los niveles de polvo a < 1 mg/Nm<sup>3</sup>.

El CO se oxida a  $CO_2$  en el proceso de contacto. Los contaminantes restantes se absorben en el  $H_2SO_4$  producto o se liberan junto con el gas de cola de chimenea.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Minimización de los efectos negativos en el rendimiento y la vida útil del catalizador;
- Reducción de los niveles de emisión.

**Efectos cruzados**

Consumo de elementos químicos auxiliares y energía.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Esta técnica se puede aplicar generalmente a los gases crudos procedentes de procesos metalúrgicos y de la descomposición de gases gastados, agotados.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

**Motivo principal para su aplicación**

Requisitos de pureza del proceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003].

**4.4.12 Prevención de la pérdida de actividad del catalizador****Descripción**

Los catalizadores se deterioran con el funcionamiento, ya que están expuestos a altas temperaturas (pérdida de componentes activos) y se pueden obstruir al acumularse la suciedad. Además, en algunos casos, el azufre, el fuelóleo, el agua o el ácido sulfúrico también pueden «reducir» los catalizadores. En muchas instalaciones metalúrgicas, el catalizador queda expuesto al “envenenamiento” del portador de sílice por fluoruros o a causa de la volatilización del vanadio por ataque de cloruro.

Es necesario llevar a cabo un control y sustituciones periódicas, *especialmente en el primer lecho*, donde el catalizador actúa como filtro para eliminar el polvo y la suciedad residuales del gas. Un sistema adecuado de depuración del gas, con precipitadores de niebla electroestáticos correctamente diseñados, puede minimizar este efecto en las plantas metalúrgicas, mientras que las plantas de combustión de azufre pueden prolongar los períodos de control considerablemente si se garantiza una filtración perfecta del aire (por ejemplo, en dos etapas) y una buena filtración del azufre, por ejemplo, utilizando filtros de pulido adicionales.

**Beneficios ambientales obtenidos**

La pérdida de actividad del catalizador tiene un impacto negativo sobre la conversión de  $\text{SO}_2$  y las emisiones de  $\text{SO}_2$ .

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

## Información operativa

No se ha obtenido información específica.

## Aplicabilidad

### Aplicabilidad general.

El motivo principal para sustituir/controlar el catalizador suele ser el aumento de la caída de presión o la necesidad de realizar una inspección de la caldera. Puesto que para sustituir/controlar el catalizador se debe detener la instalación, los costes que implica este proceso son mucho mayores en las plantas metalúrgicas, ya que el proceso metalúrgico también se debe parar [75, MECS, 2006].

Sustitución del catalizador según [17, segunda reunión del GT, 2004]:

Primer lecho: después de 2 – 3 años;  
Otros lechos: después de unos 10 años.

El control del catalizador (primer lecho) se realiza después de 1 – 3 años y, en algunos casos, después de 4 años, según [68, Outukumpu, 2006].

## Aspectos económicos

No se ha obtenido información específica.

## Motivo principal para su aplicación

Medida integrada para minimizar las emisiones de SO<sub>2</sub>.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[17, segunda reunión del GT, 2004, 67, Daum, 2000].

#### 4.4.13 Mantener la eficiencia del intercambiador de calor

## Descripción

La eficiencia de los intercambiadores de calor disminuye con los años de funcionamiento debido a la acumulación de suciedad y a la corrosión. El mantenimiento de los intercambiadores de calor internos o externos garantiza que el calor se elimine eficientemente del convertidor y, por lo tanto, que el catalizador funcione óptimamente. Cuando los intercambiadores de calor no se puedan limpiar, será necesario considerar la posibilidad de sustituirlos.

## Beneficios ambientales obtenidos

- Contribuye a optimizar la actividad del catalizador.

## Efectos cruzados

No se consideran probables.

## Información operativa

No se ha obtenido información específica.

## Aplicabilidad

### Aplicabilidad general.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

### **Motivo principal para su aplicación**

Medida integrada para minimizar las emisiones de SO<sub>2</sub>.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[17, segunda reunión del GT, 2004].

## **4.4.14 Control de los niveles de SO<sub>2</sub>**

### **Descripción**

Para determinar el porcentaje de conversión de SO<sub>2</sub> es necesario realizar un control de los niveles de SO<sub>2</sub> en la entrada del convertidor y después de la etapa final de absorción (equivalente al nivel de emisión de SO<sub>2</sub>, si no se aplica ningún tratamiento del gas de cola). Si se aplica un tratamiento al gas de cola (depuración), los niveles de emisión de SO<sub>2</sub> después de la depuración también se deben controlar. Estos controles se llevan a cabo con la siguiente periodicidad:

- Determinar los índices de conversión: diariamente;
- Controlar los niveles de SO<sub>2</sub>: continuamente.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

El porcentaje de conversión y los niveles de emisión son los indicadores principales del rendimiento.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

### **Motivo principal para su aplicación**

Control de los indicadores de rendimiento.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[17, segunda reunión del GT, 2004].

#### **4.4.15 Recuperación y exportación de energía**

##### **Descripción**

En la Tabla 4.18 se incluyen las consideraciones energéticas de las plantas de contacto doble con distintas configuraciones de planta, en comparación con una planta de contacto simple. En la Tabla 4.17, la Tabla 4.19 y la Tabla 4.20 se pueden consultar ejemplos de balances energéticos de procesos de contacto doble. Cabe destacar que los ejemplos de la Tabla 4.17 y la Tabla 4.19 incluyen la energía liberada durante la producción del gas de entrada (combustión de azufre), mientras que los demás ejemplos se basan en gas de entrada refrigerado.

La entrada de los materiales de arranque proporciona la energía necesaria para producir ácido sulfúrico. La principal característica del proceso de contacto doble es el funcionamiento autotérmico de la planta, que es posible en las instalaciones modernas con una concentración de SO<sub>2</sub> de entrada mínima de 4 % a 4,5 % v. Hasta un 67 % del calor residual de proceso que liberan las plantas de contacto doble a base de combustión de azufre se recupera de los gases de combustión y del calor de reacción del proceso de contacto en forma de vapor de alta presión. El calor residual procedente de la refrigeración del ácido representa entre un 30 % y un 40 % del calor residual de proceso total. El calor residual generado durante la refrigeración del ácido para los procesos de secado o para la producción de vapor de baja presión con un sistema de recuperación de calor especial se puede aprovechar para obtener una eficiencia térmica del 85 % al 90 %.

Para que las plantas modernas de contacto simple puedan funcionar autotérmicamente, es necesario disponer de una concentración de SO<sub>2</sub> de entrada > 2 % v [59, Outukumpu, 2005].

En los casos en que sea necesario aplicar un proceso de depuración del gas (por ejemplo, para los efluentes gaseosos metalúrgicos), los gases crudos fríos se vuelven a calentar hasta alcanzar la temperatura de reacción del catalizador utilizando calor residual de la torre de contacto.

##### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Una planta moderna de contacto doble (combustión de azufre) puede exportar aproximadamente 6 GJ/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- Tostación de ZnS: producción de 0,6 – 1 tonelada de vapor de alta presión (40 bar/400 °C) por tonelada de materia prima.

##### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

##### **Información operativa**

- Energía eléctrica necesaria: 35 – 50 kWh/t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- La tostación de piritita con aire libera 13 GJ/t de piritita.

##### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. La cantidad de energía recuperable y las opciones de exportación dependen de la situación de cada instalación (principalmente de la fuente y el proceso del SO<sub>2</sub>). Si no existen consumidores, la energía recuperada se puede convertir parcialmente en energía eléctrica.

El calor recuperado de la refrigeración del ácido se puede utilizar en tres aplicaciones principales [59, Outukumpu, 2005]:

- Suministro de agua caliente para sistemas de calefacción municipal/doméstico;
- Concentración de ácido fosfórico;
- Suministro de agua caliente para usos industriales, como lavado de filtros o destilación de agua marina.

**Aspectos económicos**

Seguramente comporta una reducción de los costes.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Tessenderlo, Ham.

**Tabla 4.17: Balance energético para un proceso de contacto doble basado en la combustión de azufre [57, Austrian UBA, 2001]**

Aporte de energía		Recuperación y pérdidas			
		Elemento	Propiedad	Recuperable	GJ/t de $\text{H}_2\text{SO}_4$ al 100 %
Azufre 97 %		Combustión de azufre y caldera de calor residual <b>37 %</b>		como vapor de alta presión <b>67 %</b>	3,1 – 3,4
		Lecho catalizador y refrigeración del gas de proceso <b>30 %</b>			
		Refrigeración del ácido (absorbedor intermedio, absorbedor final, secador de gas) <b>31 %</b>	85 – 120 °C	Para procesos de secado, como vapor de baja presión <b>31 %</b>	2,1 – 2,4
		Gas residual (pérdida) <b>1,5 %</b>		-	
		Ácido producto (pérdida) <b>0,5 %</b>		-	
Energía eléctrica (compresión) 3 %					

Base: combustión de azufre, 1000 t/d de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 100 %, 11 % v de  $\text{SO}_2$  de entrada

Tabla 4.18: Consideraciones energéticas de las plantas de contacto doble con distintas configuraciones en comparación con una planta de contacto simple [58, TAK-S, 2003]

Número de lechos de catalizador y nivel de $\text{SO}_2$ de entrada	2+2 / 11 %	2+2 / 11 % + opción de vapor de agua de baja presión	Aporte/producción de energía		4 / 5 % (contacto simple)
			3+2 / 11 %	2+2 / 5 %	
<b>Etapa del proceso</b>			GJ/t de $\text{H}_2\text{SO}_4$		
Calentamiento del gas de entrada	+ 0,992	+ 0,992	+ 0,992	+ 2,119	+ 2,119
Refrigeración del lecho 1	- 0,471	- 0,471	- 0,471	- 0,704	- 0,704
Refrigeración del lecho 2	- 1,018	- 1,018	- 0,278	- 1,766	- 0,199
Absorción intermedia	- 1,190	<b>- 0,673</b>	- 1,380	- 1,609	Sin absorción intermedia
Recalentamiento después de la absorción intermedia	+ 0,847	+ 0,610	+ 0,815	+ 1,959	
Refrigeración del lecho 3	- 0,195	- 0,195	- 0,888	- 0,061	- 0,046
Refrigeración del lecho 4	- 0,629	- 0,629	- 0,066	- 1,413	- 1,574
Refrigeración del lecho 5	Sin quinto lecho	Sin quinto lecho	- 0,589	Sin quinto lecho	Sin quinto lecho
Absorción final	- 0,635	- 0,901	- 0,452	- 0,777	- 0,777
Refrigeración del $\text{H}_2\text{SO}_4$ producto a 25 °C	- 0,096	- 0,096	- 0,096	- 0,096	- 0,096
Exportación potencial de vapor de alta y baja presión	- 0,475	<b>- 1,384</b>	- 0,486	<b>Importación: 0,133</b>	- 0,404
Pérdida por refrigeración con agua o aire	- 1,921	- 0,997	- 1,928	- 2,482	- 0,873

(+) Aporte de energía del intercambio de calor ◆ (-) Calor recuperable para la producción de vapor de alta presión ◆ (-) Calor recuperable para la producción de vapor de baja presión, 180 °C (-) Pérdida en el agua/aire de refrigeración

Tabla 4.19: Balance energético de un proceso de contacto doble basado en la combustión de azufre [58, TAK-S, 2003]

Aporte de energía	Recuperación y pérdidas				GJ/t de $\text{H}_2\text{SO}_4$ al 100 %
	Elemento	Propiedad	Recuperable		
Azufre  98 – 98,7 %	Combustión de azufre y caldera de calor residual  34 – 37 %		Como vapor de alta presión a 30 bar  57 – 62 %		
	Lecho catalizador y refrigeración del gas de proceso  24 %				
	Refrigeración del ácido (absorbedor intermedio)  21 – 24 %	< 120 °C			
	Refrigeración del ácido (absorbedor final)  7 – 9 %	< 85 °C			
	Gas residual (pérdida)  3 %	75 °C	-		
	Ácido producto (pérdida)  1,6 %	75 °C	-		
	Otras pérdidas  2 – 3 %				
Base: combustión de azufre, 500 t/d de $\text{SO}_3$ , 10,5 % v de $\text{SO}_2$ de entrada					

**Tabla 4.20: Balance energético de un proceso de contacto doble basado en un proceso metalúrgico**  
 [57, Austrian UBA, 2001]

Aporte de energía	Recuperación y pérdidas				GJ/t de $\text{H}_2\text{SO}_4$ al 100 %	
	Elemento	Propiedad	Recuperable			
Gas procedente de la tostación  94 %	Refrigeración del ácido (absorbedor intermedio, absorbador final, secador de gas)	120 – 180 °C	Para los procesos de secado, como vapor de baja presión	92 %	En torno a 2,4 <sup>x</sup>	
	92 %					
	Gas residual (pérdida)					
	5 %					
Energía eléctrica (compresión)  6 %	Ácido producto (pérdida)					
	1 %					
Base: gas de cola metalúrgico recalentado después de la purificación, 1000 t/d de $\text{H}_2\text{SO}_4$ al 100 %, 8,5 % v de $\text{SO}_2$ de entrada						
<sup>x</sup> Calculado a partir de 100 GJ/h y 1000 toneladas de $\text{H}_2\text{SO}_4$ por día						

#### 4.4.16 Minimización y reducción de las emisiones de $\text{SO}_3$

##### Descripción

Las emisiones de nieblas de  $\text{SO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que proceden de la absorción incompleta (procesos por contacto en seco) y especialmente de la condensación incompleta (proceso de catálisis por vía húmeda) se minimizan realizando un seguimiento y control regulares de los parámetros del proceso, como:

- Funcionamiento constante de la producción de gas de  $\text{SO}_2$ , minimización de la variación del nivel de  $\text{SO}_2$ ;
- Uso de azufre con un bajo contenido de impurezas (en caso de combustión de azufre);
- Secado adecuado del gas de entrada y el aire de combustión en procesos por contacto en seco;
- Uso de una zona de condensación más amplia (proceso de catálisis por vía húmeda);
- Optimización de la distribución del ácido;
- Filtro de bujías de alta eficiencia y control;
- Cantidadas recicladas;
- Concentración y temperatura del ácido del absorbador;
- Control de las nieblas de  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La Tabla 4.21 muestra distintas opciones para reducir más las emisiones de  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Tabla 4.21: Visión general de las técnicas de recuperación/reducción de  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 

Niveles de emisión alcanzables			
mg/ Nm <sup>3</sup> como $\text{H}_2\text{SO}_4$	kg de $\text{SO}_3/\text{t de H}_2\text{SO}_4$	Costes de inversión	Observaciones
Filtros de bujías de alto rendimiento	< 50	< 0,14	1 500 000
Depuración húmeda			
Filtro de malla metálica	< 100	< 0,07	500 000
ESP	< 20	< 0,03	3 000 000
WESP	No detectable		Especialmente en los procesos de catálisis por vía húmeda, recuperación de $\text{H}_2\text{SO}_4$

### Beneficios ambientales obtenidos

- Reducción de las emisiones de nieblas de  $\text{SO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Efectos cruzados

Consumo de productos químicos y energía para la depuración húmeda.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

### Aspectos económicos

Véase la Tabla 4.21.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los niveles de emisión de  $\text{SO}_3$ .

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003].

## 4.4.17 Minimización de las emisiones de $\text{NO}_x$

### Descripción

La formación de  $\text{NO}_x$  se debe tener en cuenta en los siguientes casos:

- Combustión de azufre o gases que contengan azufre a altas temperaturas;
- Descomposición de ácidos gastados, agotados;
- Tostación de minerales de azufre y pírita.

Los niveles de NO<sub>x</sub> se pueden minimizar utilizando quemadores de baja emisión de NO<sub>x</sub>.

#### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Con combustión de azufre, se pueden alcanzar unos niveles de NO<sub>x</sub> de 20 mg/Nm<sup>3</sup>.

#### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

#### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

#### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

#### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

#### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> y calidad del producto.

#### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001].

### **4.4.18 Depuración de las aguas residuales**

#### **Descripción**

Las corrientes de aguas residuales proceden principalmente de la depuración húmeda y, en especial, de la depuración de los gases de cola metalúrgicos, los gases de la tostación de piritita y los gases de la regeneración de ácido gastado, agotado.

Para eliminar los sólidos, las aguas residuales se depuran mediante sedimentación y filtración/decantación. En algunos casos, antes de verterlas al medio, las aguas también se deben neutralizar.

#### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Reducción de los niveles de emisión de agua residual.

#### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

#### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

#### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los niveles de emisión de agua residual.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003].

## **4.4.19 Depuración del gas de cola con NH<sub>3</sub>**

### **Descripción**

El SO<sub>2</sub> se depura con una solución acuosa de NH<sub>3</sub> y se convierte en (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Reducción de los niveles de emisión de SO<sub>2</sub> hasta > 88 %;
- Nivel de emisión alcanzado: 150 mg/Nm<sup>3</sup>;
- Se estima que puede reducir las emisiones de nieblas de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **Efectos cruzados**

- Consumo de productos químicos y energía;
- Formación de NH<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> como subproducto.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Generalmente, se puede aplicar cuando el subproducto se puede reutilizar en el mismo emplazamiento.

### **Aspectos económicos**

Los costes de inversión estimados son de 6.000.000 EUR [58, TAK-S, 2003].

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], DSM, Geleen.

## **4.4.20 Depuración del gas de cola con ZnO**

### **Descripción**

El SO<sub>2</sub> se depura con una solución acuosa de ZnO y se convierte en ZnSO<sub>4</sub>.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Niveles de emisión alcanzables de 600 mg/Nm<sup>3</sup>;
- Se estima que puede reducir las emisiones de nieblas de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **Efectos cruzados**

- Consumo de productos químicos y energía;
- Formación de ZnSO<sub>4</sub> como subproducto.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Generalmente, se puede aplicar cuando el subproducto se puede reutilizar en el mismo emplazamiento o se puede comercializar.

### **Aspectos económicos**

En 2002, los costes de inversión eran de 2.000.000 EUR para una producción de 50.000 m<sup>3</sup>/h.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[75, MECS, 2006], UMICORE, Balen.

## **4.4.21 Depuración del gas de cola: proceso “Sulfazide”**

### **Descripción**

En el proceso Sulfazide, el gas de cola se humedece con vapor y atraviesa un reactor relleno de carbón activado. El SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se adsorben y el SO<sub>2</sub> se oxida con O<sub>2</sub> para obtener SO<sub>3</sub>. La regeneración del carbón activado con agua produce un 20 – 25 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que se puede reciclar en la planta de ácido sulfúrico.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Las emisiones de SO<sub>2</sub> se reducen a > 90 %;
- Se estima que puede reducir las emisiones de nieblas de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **Efectos cruzados**

Consumo de carbón activado y energía.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

### Aspectos económicos

Los costes de inversión estimados son de 5.500.000 EUR.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Kerr McGee, Krefeld (como tratamiento del gas de cola para una central eléctrica).

### 4.4.22 Depuración del gas de cola con $\text{H}_2\text{O}_2$

#### Descripción

El  $\text{SO}_2$  también se puede convertir en  $\text{SO}_3$  mediante un proceso de oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{SO}_5$ . El porcentaje de conversión supera un 99 %. Sin embargo, si se utiliza un proceso  $\text{H}_2\text{O}_2$  en lugar de un proceso convencional de contacto simple o doble no resulta viable económicamente debido al coste de las materias primas. Aún así, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  o el  $\text{H}_2\text{SO}_5$  generado electroquímicamente se aplican como medio de depuración para recuperar el  $\text{SO}_2$  de los gases de cola. La depuración genera  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se puede reciclar en la etapa de absorción de la planta de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por lo tanto, este tratamiento del gas de cola no produce ninguna corriente de residuos adicional ni ningún subproducto.

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Eficiencias de eliminación del  $\text{SO}_2$  de 98 % [57, Austrian UBA, 2001];
- Nivel de emisión alcanzable: 60 mg/Nm<sup>3</sup> [59, Outukumpu, 2005].

En la Tabla 4.22 se incluye información sobre algunas instalaciones de ejemplo, el tipo de conversión aplicada y, cuando procede, los niveles de  $\text{SO}_2$  obtenidos.

**Tabla 4.22: Niveles de  $\text{SO}_2$  alcanzados con la depuración del  $\text{H}_2\text{O}_2$**

Instalación de ejemplo	Tipo de conversión	Nivel de $\text{SO}_2$ en mg/Nm <sup>3</sup>		
		Gas de cola	Emisión	Eficiencia
Degussa, Wesseling	Contacto doble	1100	8	99 %
Lenzing AG	Proceso de catálisis por vía húmeda	2000	170	91,5 %
Kemira Kemi, Helsingborg	Contacto doble con quinto lecho catalítico	250	30	88 %
Newmont Gold, EEUU	Contacto doble			
CPM, Brasil	Contacto doble			

#### Efectos cruzados

Consumo de productos químicos y energía.

#### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

[58, TAK-S, 2003] estima que los costes anuales adicionales de la aplicación de un proceso de depuración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  después del absorbedor final en una planta de contacto simple son los siguientes (base: 1000 t de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{d}$ , eliminación de 10 toneladas de  $\text{SO}_2$  por día):

Costes totales: 1.965.000 EUR.

Esta cifra incluye los costes de personal, depreciación, mantenimiento, energía eléctrica y materias primas.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los niveles de emisión de  $\text{SO}_2$ .

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 62, EFMA, 2000, 63, Laursen, 2005], Röhm GmbH Wesseling, Kemira Kemi Helsingborg (en combinación con un quinto lecho), Lenzing AG, Newmont Gold (EEUU), CPM (Brasil).

**4.4.23 Eliminación del Hg de los gases de proceso****Descripción**

Los ácidos que se producen durante los procesos de fundición o en las plantas de reciclaje pueden contener mercurio. La mayor parte del mercurio se trasfiere a la planta de ácido sulfúrico con el gas de proceso, que contiene  $\text{SO}_2$  y, si no se depura en la instalación de lavado y refrigeración, puede acabar en el ácido sulfúrico producto. Además de eliminarlo del ácido producto (véase la Tabla 4-6), el mercurio también se puede eliminar de los gases de proceso. La Tabla 4.23 proporciona una visión general de esta técnica.

**Tabla 4.23: Visión general de la eliminación de Hg de los gases de proceso**

Método	Condiciones especiales	Concentración de Hg después del tratamiento
Método Boliden-Norzink (Kalomel)	Depuración del gas con una solución que contiene $\text{Hg}^{2+}$ , con formación de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ $< 0,5 \text{ ppm}$ , dependiendo de las temperaturas alcanzables en la planta de lavado y refrigeración	
Método Outokumpu	Depuración del gas con ácido sulfúrico (en torno a un 90 %) caliente (aproximadamente a 190 °C), con formación de $\text{Hg}_2\text{SO}_4$	$< 0,5 \text{ ppm}$
Método DOWA	Absorción en gránulos cubiertos de $\text{PbS}$ , con formación de $\text{HgS}$	$< 0,1 \text{ ppm}$
Método de tiocianato de sodio	Lavado con una solución de tiocianato, con formación de $\text{HgS}$	Desconocido
Filtro de carbón activado	Adsorción de $\text{HgO}$	Desconocido
Filtro de selenio	Formación de $\text{HgSe}$ en material inerte/zeolitas dopados con selenio	$< 0,1 \text{ ppm}$ , principalmente para la producción de $\text{SO}_2$

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Menor dispersión del Hg con el ácido producto.

**Efectos cruzados**

Consumo de productos químicos y energía.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

**Motivo principal para su aplicación**

Pureza del producto.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[58, TAK-S, 2003]

## 4.5 MTD para el ácido sulfúrico

Se considera MTD aplicar las MTD que se especifican en el apartado 1.5.

Se considera MTD para el almacenamiento aplicar las MTD que se especifican en [5, Comisión Europea, 2005].

Se considera MTD utilizar energía recuperable: vapor, electricidad y agua caliente obtenidos por cogeneración (véase el apartado 4.4.15).

Se considera MTD aplicar una combinación de las siguientes técnicas para alcanzar los porcentajes de conversión y niveles de emisión que se indican en la Tabla 4.24:

- Contacto doble/absorción doble (véase el apartado 4.4.2);
- Contacto simple/absorción simple (véase el apartado 4.4.1);
- Incorporación de un quinto lecho catalítico (véase el apartado 4.4.3);
- Utilización de un catalizador dopado con cesio en el cuarto o quinto lecho (véase el apartado 4.4.4);
- Paso de la absorción simple a la absorción doble (véase el apartado 4.4.5);
- Procesos húmedos o una combinación de procesos húmedos y secos (véanse los apartados 4.4.8 y 4.4.9 4.4.8);
- Control y sustitución periódicos del catalizador, especialmente el catalizador del primer lecho (véase el apartado 4.4.12);
- Sustitución de los convertidores de arco de ladrillo por convertidores de acero inoxidable (véase el apartado 4.4.6);
- Mejora de la depuración del gas crudo (plantas metalúrgicas) (véase el apartado 4.4.12);
- Mejora del filtración del aire, por ejemplo mediante una filtración en dos etapas (combustión del azufre) (véase el apartado 4.4.12);
- Mejora del filtración del azufre, por ejemplo con filtros de pulido (combustión del azufre) (véase el apartado 4.4.12);

- Mantenimiento de la eficacia de los intercambiadores de calor (véase el apartado 4.4.13);
- Depuración de los gases de cola (siempre que los subproductos puedan reciclarse *in situ*) (véanse los apartados, 4.4.19, 4.4.20, 4.4.21 y 4.4.22).

**Tabla 4.24: Porcentajes de conversión y niveles de emisión de SO<sub>2</sub> asociados a las MTD**

Tipo de proceso de conversión		Medias diarias	
		Porcentaje de conversión <sup>x</sup>	SO <sub>2</sub> en mg/Nm <sup>3</sup> <sup>xx</sup>
Combustión de azufre, contacto doble/absorción doble	Instalaciones existentes	99,8 – 99,92 %	30 – 680
	Instalaciones nuevas	99,9 – 99,92 %	30 – 340
Otras plantas de contacto doble/absorción doble		99,7 – 99,92 %	200 – 680
Contacto simple/absorción simple			100 – 450
Otros			15 – 170

<sup>x</sup> Estos porcentajes de conversión hacen referencia a la conversión incluyendo la torre de absorción, y no incluyen el efecto de la depuración del gas de cola

<sup>xx</sup> Estos niveles pueden incluir el efecto de la depuración del gas de cola

Se considera MTD controlar constantemente los niveles de SO<sub>2</sub> para determinar el porcentaje de conversión y el nivel de emisiones de SO<sub>2</sub>.

Se considera MTD minimizar y reducir la emisión de nieblas de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aplicando una combinación de las siguientes técnicas y alcanzar los niveles de emisión que se especifican en la Tabla 4.25 (véase el apartado 4.4.16):

- Utilización de azufre con bajo contenido en impurezas (en caso de combustión de azufre);
- Secado adecuado del gas de entrada y del aire de combustión (únicamente en el caso de los Procesos por contacto en seco);
- Utilización de una zona de condensación más amplia (únicamente en el caso de los procesos de catálisis por vía húmeda);
- Una distribución y una velocidad de circulación del ácido adecuadas;
- Utilización de filtros de bujías de alto rendimiento tras la absorción;
- Control de la concentración y la temperatura del ácido de absorción;
- Aplicación de técnicas de recuperación/reducción de emisiones en procesos de vía húmeda, por ejemplo, precipitadores electrostáticos, precipitadores electrostáticos de proceso húmedo o lavado por vía húmeda.

**Tabla 4.25: Niveles de emisión de SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asociados a las MTD**

Nivel de emisión como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Todos los procesos	10 – 35 mg/Nm <sup>3</sup>
Medias anuales	

Se considera MTD minimizar o suprimir las emisiones de NO<sub>x</sub> (véase el apartado 4.4.17), así como reciclar los gases residuales resultantes de la desorción (*stripping*) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> producto para reintroducirlos en el proceso por contacto (véase la Tabla 4.6).

# Capítulo 5. Ácido Fosfórico

## 5.1 Información general

[29, RIZA, 2000], para consultar más información sobre los fosfatos alimenticios, véase [155, Comisión Europea, 2006].

El ácido fosfórico,  $H_3PO_4$ , es un compuesto incoloro, cristalino y fácilmente soluble en agua. El producto principal es el ácido fosfórico con una concentración comercial de 52 – 54 % de  $P_2O_5$ . Después del ácido sulfúrico, el ácido fosfórico es el ácido mineral más relevante en cuanto a volumen y valor.

El ácido fosfórico se consume principalmente para fabricar sales de fosfato, en lugar de utilizarlo directamente como ácido. Los mercados se diferencian según la pureza del ácido. La aplicación principal es la producción de fertilizantes (aproximadamente un 80 %) y los complementos alimenticios para animales (8 %). El ácido fosfórico más puro se emplea en la producción de fosfatos industriales, especialmente sales de sodio, de potasio, de calcio y de amonio, y para el tratamiento de superficies metálicas. La calidad de clase alimentaria se utiliza para acidular, acidificar bebidas y alimentos y producir sales de fosfato alimenticias.

En 2004, la capacidad de producción de ácido fosfórico en todo el mundo era de 41.600 k toneladas [154, TWG en LVIC-AAF, 2006]. En Europa occidental, el consumo de fertilizantes disminuyó radicalmente a finales de los años ochenta y principios de los noventa. Por motivos económicos, las instalaciones se construyen en lugares donde el acceso a las materias primas resulte más económico (al lado de una mina de fosfato o de una fuente de azufre o ácido sulfúrico). En Europa, un gran número de plantas de producción de ácido fosfórico relativamente pequeñas han cesado su actividad y, como consecuencia, la producción se ha concentrado en unas cuantas plantas de gran producción. Entre 1980 y 1992, el total de instalaciones en Europa occidental disminuyó de 60 a unas 20 plantas, mientras que el tamaño medio aumentó de 80.000 t/a a 180.000 t de  $P_2O_5$ /a. La Tabla 5.1 proporciona una visión general de las plantas de producción de ácido fosfórico en Europa.

Tabla 5.1: Visión general de las plantas de ácido fosfórico en Europa. [154, GT en LVIC-AAF]

Ubicación	Empresa	Tipo de proceso	Eliminación del yeso	Capacidad en kt de $P_2O_5$
Bélgica	Nilefos	DH	Apilamiento, fracción comercializada	130
	Prayon, S. A.	DHH	Apilamiento 20%, comercializado 80%	180
Rep. Checa	Fosfa	Térmico		50
Finlandia	Kemira GrowHow	DH	Apilamiento	300
Francia	Grand Quevilly (cerrada)	DH	Apilamiento	200
Grecia	PFI Ltd., Kavala	DH	Apilamiento	70
	PFI Ltd., Salónica	DH	Apilamiento	110
Lituania	AB Lifosa	HH	Apilamiento	350
Países Bajos	Hygro Agri Róterdam (cerrada)	HDH-2	Mar	160
	Kemira Agro Pernis (cerrada)	HDH-1	Mar	225
	Thermphos	Térmico		155
Polonia	Police, S. A., Police	DH	Apilamiento	400
	Fosfory N.F., Gdansk	DH	Apilamiento	110
	Alwernia, S. A.	Térmico		40
	Wizow, S. A.	HH	Apilamiento	50
España	Fertiberia, S. A.	DH	Apilamiento	420
	FMC Foret, S. A.	DH	Apilamiento	130

## 5.2 Procesos y técnicas aplicados

### 5.2.1 Visión general

Para producir ácido fosfórico, se pueden emplear dos procesos distintos que utilizan materias primas diferentes:

1. el proceso **térmico** utiliza fósforo elemental como materia prima. Este material se produce a partir de roca de fosfato, coque y sílice en un horno de resistencia eléctrica (véase el apartado 5.4.15. procesos **húmedos**, que emplean minerales de fosfato que se descomponen con un ácido).

El ácido fosfórico húmedo representa en torno a un 95 % del total de ácido fosfórico producido en la UE. Parte del ácido del proceso húmedo se purifica para fabricar sales de fosfato técnicas alimenticias, normalmente mediante un proceso de extracción con disolvente. En la UE, la producción de ácido fosfórico utilizando el método de purificación con extracción con disolvente se utiliza más que el método térmico, ya que este último comporta unos costes energéticos mayores.

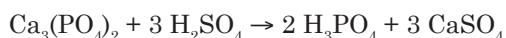
### 5.2.2 Proceso por vía húmeda

Existen tres subgrupos de procesos por vía húmeda, dependiendo del ácido que se emplee para la acidulación:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La digestión húmeda de roca de fosfato con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es el proceso más utilizado en cuanto a volumen. Para consultar las descripciones de procesos por vía húmeda específicos con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , véase:

- Apartado 5.4.1, «Proceso dehidrato (DH)»;
- Apartado 5.4.2, «Proceso hemihidrato»;
- Apartado 5.4.3, «Proceso de recristalización de hemi-dihidrato con filtración en una sola etapa» Apartado 5.4.4, «Proceso de recristalización de hemi-dihidrato con filtración filtración»;
- Apartado 5.4.5, «Proceso de recristalización de hemi-dihidrato con filtración de doble etapa filtración»

Para consultar una descripción de la «Vía de nitrofostato» utilizando  $\text{HNO}_3$ , véase el apartado 7.2.2.1.

La Figura 5.1 proporciona una visión general de la producción de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mediante procesos por vía húmeda. El fosfato tricálcico de la roca de fosfato reacciona con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y produce  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y la sal insoluble, sulfato de calcio.



El sulfato de calcio insoluble se filtra para separarlo del  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La reacción entre la roca de fosfato y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  queda restringida por una capa insoluble de sulfato de calcio que se forma en la superficie de la roca. Esta restricción se minimiza añadiendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  recirculado a la roca de fosfato, que permite convertir la máxima proporción de roca posible en fosfato monocálcico soluble, seguido de una precipitación como sulfato de calcio con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



El sulfato de calcio puede existir en distintas formas de cristal, dependiendo de las condiciones dominantes de temperatura, concentración de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y contenido de sulfato libre.

Las condiciones de funcionamiento se suelen adaptar para que el sulfato de calcio se precipite en forma de dihidrato o hemihidrato, es decir, entre un 26 % y un 32 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  a 70 – 80 °C para la precipitación de dihidrato y entre un 40 % y un 52 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  a 90 – 110 °C para la precipitación de hemihidrato. Con la circulación de los contenidos del reactor se consigue la mezcla necesaria. El **sistema de reacción** está integrado por una serie de reactores agitados individuales. El sistema de reacción de múltiples recipientes

se sustituye por un depósito único en algunos procesos para ahorrar materiales y espacio. Algunos de estos depósitos únicos se pueden dividir en compartimentos para crear reactores individuales. La temperatura de la solución acuosa (slurry) se controla utilizando un refrigerador instantáneo. De este modo, también se eliminan los gases de la solución acuosa (slurry) y se facilita el bombeado. La temperatura también se puede controlar, por ejemplo, utilizando un refrigerador con circulación de aire.

La **etapa de filtración** permite separar el ácido fosfórico del sulfato de calcio. Por cada tonelada (equivalente a  $P_2O_5$ ) de ácido producido se generan aproximadamente entre cuatro y cinco toneladas de yeso. Los equipos de filtración más habituales incluyen una plataforma basculante, mesas giratorias o cintas transportadoras.

El medio de filtración se mueve en secuencias a través de las distintas etapas para operar en continuo. Tras la separación inicial, se llevan a cabo, como mínimo, dos etapas de lavado, que garantizan la recuperación de todo el  $P_2O_5$  soluble. Sólo se puede alcanzar el índice de separación necesario si la filtración se realiza con presión o a vacío, aunque en la práctica, siempre se recurre al vacío. Al final de la secuencia de lavado, el líquido restante se extrae de la torta de filtración. Esta torta se vierte y la tela se lava debidamente para evitar que el filtro se obstruya. El vacío se libera durante la descarga de la torta. En este punto, también puede ser positivo introducir aire en la dirección opuesta para que los sólidos se desprendan más fácilmente.

A continuación, el filtrado y los productos del lavado se separan. Éstos se deben continuar tratando en condiciones de vacío para eliminar el aire y poderlos transportar bajo presión atmosférica, como producto o para reciclarlos en el proceso. La diferencia de presión se suele mantener introduciendo tubos de aspiración en depósitos barométricos situados a un nivel inferior al de los separadores para que la altura hidrostática pueda mantener un vacío equilibrado.

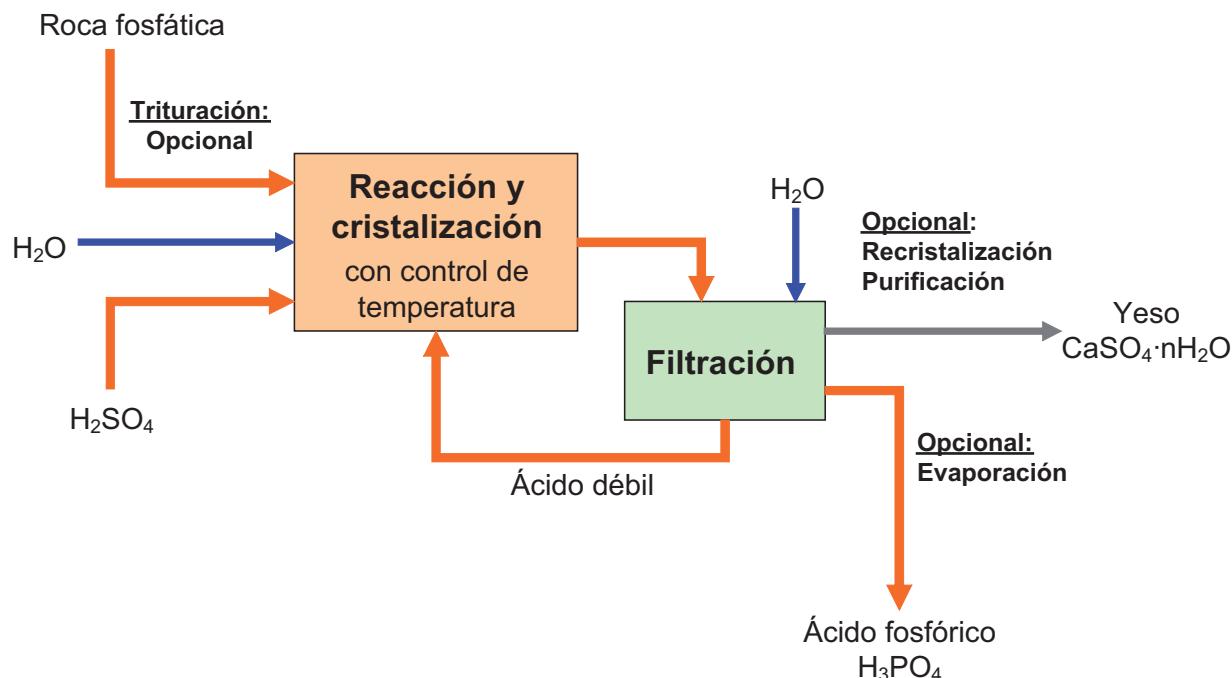


Figura 5.1: Visión general de la producción de  $H_3PO_4$  (proceso húmedo con  $H_2SO_4$ ). Esta figura se basa en [29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000].

### 5.2.2.1 Materias primas

#### 5.2.2.1.1 Roca de fosfato

[31, EFMA, 2000]

La Tabla 5.2 y la Tabla 5.3 proporcionan una visión general de las rocas de fosfato de distintos orígenes.

Los minerales de fosfato proceden de dos fuentes geológicas principales: rocas ígneas y rocas sedimentarias. En ambos tipos de mineral, los minerales de fosfato pueden pertenecer al grupo apatito, cuyas variantes más frecuentes son la fluorapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$  y la francolita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$ . La fluorapatita es el mineral que predomina en las rocas de fosfato ígneas, mientras que la francolita prevalece en las rocas de fosfato sedimentarias.

Los depósitos de fosfato más fáciles de extraer se encuentran en las grandes cuencas sedimentarias. Estos depósitos de sedimentos suelen estar mezclados con materia derivada de seres vivos y, por lo tanto, contiene compuestos orgánicos. Los fosfatos que se encuentran en estos depósitos se interponen con estratos sedimentarios de los demás materiales interpenetrados por minerales de ganga. Por este motivo, los minerales de fosfato sedimentarios pueden presentar distintas composiciones, incluso cuando proceden de la misma fuente.

La mayor parte de minerales de fosfato se deben concentrar o preparar antes de poder utilizarlos o venderlos en el mercado internacional de fosfato. Existen distintas técnicas para la etapa de preparación que permiten tratar el mineral y eliminar la ganga y las impurezas que pueda contener. Este paso puede causar más variaciones en el producto acabado. de mineral concentrado. La tecnología de ácido fosfórico se basa en materias primas de consistencia variable y, por lo tanto, la tecnología se debe adaptar continuamente para ajustarla a estas variaciones.

Según la IFA, en 2004, la roca de fosfato suministrada a la UE procedía de Marruecos (47,5 %), Rusia (24,3 %), Jordania (8,1 %), Siria (6,2 %), Túnez (4,9 %), Israel (4,2 %), Algeria (3,8 %) y otros países (1,0 %) [2, IFA, 2005].

### **5.2.2.1.2 Ácido sulfúrico**

[29, RIZA, 2000]

Los tipos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que se utilizan principalmente como materia prima para la producción de ácido fosfórico son el ácido producido a partir de azufre elemental, el ácido sintetizado (procedente de la producción de metales no ferreos) y el ácido gastado, agotado.

La cantidad de impurezas que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  introduce en el proceso suele ser baja o despreciable en comparación con la cantidad de impurezas que aporta la roca de fosfato. Sólo en el caso del mercurio y, en algunas ocasiones, el plomo, el uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puede aportar una cantidad significativa de impurezas especialmente cuando el tipo principal de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizado es ácido sintetizado. Los contenidos típicos de mercurio son:

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  producido con azufre elemental: < 0,01 ppm;
- ácido sintetizado: 0,1 – 1 ppm.

Tabla 5.2: Composición original y típica de distintas rocas de fosfato (la columna coloreada hace referencia al contenido de  $P_2O_5$ ) según análisis realizados en el pasado [9, Austrian UBA, 2002, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000] y las referencias que se incluyen en el documento, [154, GT en LVIC-AAF]

Origen	Mina/región	Producción Mt <sup>a</sup>	Reservas (2) Mt <sup>a</sup>	Grado (nominal) % BPL	Composición % peso									
					CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl	SO <sub>3</sub>	Carbón orgánico
China														
Israel	Nahal Zin	4,0	180											
Jordania	El-Hassa													
Marruecos	Khouribga	22,0	5700											
	Youssoufia													
Rusia	Kola <sup>(1)</sup>	10,5	200	84	38,9	50,5	1,1	3,3	0,2	0,4	0,3	0,1	0,4	0,5
	Kovdor <sup>(1)</sup>				37,0	52,5	2,0	0,8	0,1	0,2	2,1			
Senegal	Taiba	2,0	50	80	36,7	50	5	3,7	1,8	1,1	0,9	0,1	0,3	0,1
Suráfrica	Pharolaborwa <sup>(1)</sup>	2,8	1500	80	36,8	52,1	2,6	2,2	3,5	0,2	0,3	1,1	0,1	0,1
Siria		2,1	100											
Togo		0,8	30	80	36,7	51,2	4,5	3,8	1,6	1	1	0,1	0,2	0,1
Túnez	Gafsa	8,1	100											
EEUU	Florida	34,2	1000	75	34,3	49,8	3,7	3,9	3,1	1,1	1,1	0,3	0,5	0,1
	Carolina del Norte													
Otros		16,2	1240											
Todo el mundo		128,2	12 000											

<sup>(1)</sup> Igneos

<sup>(2)</sup> Cantidad que podía extraer o producir de manera rentable en el momento del análisis [9, Austrian UBA, 2002]

## MTDs Industria química inorgánica de gran volumen de producción

Tabla 5.3: Elementos traza en roca de fosfato de distintos orígenes (la columna coloreada hace referencia al Cd). Tabla basada en [31, EFMA, 2000]

Origen	Mina/región	Metales	Tierras	$U_3O_8$	As	Cr	Hg	Pb	Ni	Zn	Cu	Cadmio <sup>(2)</sup>
		Metálicos	raras									
<b>Elementos traza ppm</b>												
China												
Israel	Nahal Zin											22
Jordania	El-Hassa											6
Marruecos	Khouribga	900	185	13	200	0,1	10	35	200 - 400	40	15	
	Youssoufia											
	Bu-Cra											
Rusia	Kola <sup>(1)</sup>	6200	11	0,5	19	< 0,1	2		20	37	1,2	
	Kovdor <sup>(1)(3)</sup>	1400			2	3	0,001	3	2	5	30	< 0,4
Senegal	Taiba		124	18	6	0,2	5					53
Suráfrica	Pharlaborwa <sup>(1)</sup>	4800	134	13	1	0,1	11	2	6	102	1,3	
Siria												8
Togo					12		0,6					53
Túnez	Gafsa											62
EEUU	Florida	600	101	11	60	0,02	17	28	70	13	9	
	Carolina del Norte											
Otros												
Todo el mundo												

<sup>(1)</sup> Ígneos

<sup>(2)</sup> Parcialmente [32, Comisión Europea, 2001]

<sup>(3)</sup> [29, RIZA, 2000]

Tabla 5.4: Radioactividad de distintas rocas de fosfato [29, RIZA, 2000] y las referencias que se incluyen en el documento

Origen	Mina/región	U-238	Th-232	Ra-226	Po-210	Pb-210
		Radioactividad Bq/kg				
China						
Israel	Nahal Zin	1325	92	1325	1325	1325
Jordania	El-Hassa					
Marruecos	Khouribga					
	Youssoufia					
	Bu-Cra	750	16	750	750	750
Rusia	Kola <sup>(1)</sup>	35	90	35	35	35
	Kovdor <sup>(1)</sup>	30	30	12	13	8
Senegal	Taiba					
Suráfrica	Pharlaborwa <sup>(1)</sup>	110	360	110	110	110
Siria						
Togo						
Túnez	Gafsa					
EEUU	Florida	1500	37	1300	1300	1300
	Carolina del Norte					

<sup>(1)</sup> Ígneos

### 5.2.2.2 Trituración

Dependiendo de las propiedades de la roca de fosfato y del proceso que se aplique, puede resultar necesario triturar la roca. Normalmente, este proceso se realiza en molinos de bolas o de cilindros barras. Estos dos tipos de molino pueden triturar tanto roca seca como húmeda. Algunas clases de roca comercial no requieren trituración, ya que la distribución del tamaño de partículas ya es aceptable para la sección de reacción de dihidrato. Sin embargo, la mayoría de tipos de roca de fosfato sí requieren una reducción del tamaño de las partículas. El consumo energético para la trituración depende del tipo de roca y oscila entre 15 y 18 kWh por tonelada de roca de fosfato [9, Austrian UBA, 2002].

### 5.2.2.3 Recristalización

La recristalización se aplica para mejorar la producción global de  $P_2O_5$  (eficiencia de  $P_2O_5$ ). En los apartados 5.4.3, 5.4.4 y 5.4.5 se incluyen algunas descripciones de distintos procesos de recristalización.

### 5.2.2.4 Evaporación

**Actualmente, casi todos los evaporadores son de circulación forzada (véase la Figura 5.2).** Este tipo de evaporadores están formados por un intercambiador de calor, una cámara de vapor o de evaporación inmediata (flash), una bomba de vacío, una bomba de circulación de ácido y las tuberías que vinculan todo el proceso. Además, en el sistema se suele incluir un lavador de ácido fluosilícico.

Todos los evaporadores de este servicio suelen ser de efecto único, dada la naturaleza corrosiva del ácido fosfórico y el elevado punto de ebullición del proceso. Los intercambiadores de calor se fabrican con grafito o acero inoxidable, mientras que el resto del equipo está hecho de acero con forro interior de caucho. El diseño de todo el equipo se debe realizar utilizando las mejores prácticas disponibles en ingeniería. Dependiendo de la concentración necesaria, se puede utilizar un sistema de evaporación de efecto múltiple.

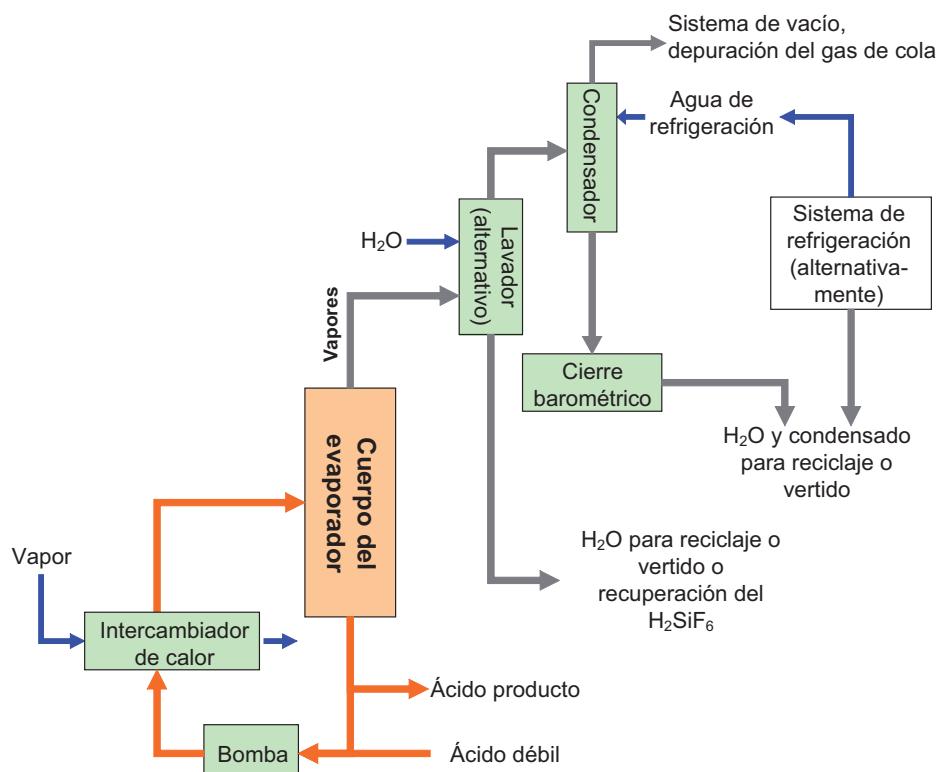


Figura 5.2: Evaporador de circulación forzada para la concentración de  $H_3PO_4$ . Esta figura se basa en [15, Ullmanns, 2001, 31, EFMA, 2000]

### 5.2.2.5 Coproducto de fosfoyeso

El yeso (sulfato de calcio) es un coproducto inevitable en la producción de ácido fosfórico húmedo («fosfoyeso»). Por cada tonelada de ácido fosfórico ( $P_2O_5$ ) se generan entre 4 y 5 toneladas de yeso. La roca de fosfato contiene varias impurezas que se distribuyen entre el ácido producto y el sulfato de calcio. Debido al volumen de la producción de yeso y al tipo y nivel de las impurezas en el yeso, este coproducto supone un reto para la producción respetuosa con el medio ambiente.

### 5.2.2.6 Coproducto de ácido fluosilícico

La mayoría de rocas de fosfato contienen entre un 2 % y un 4 % peso de fluoruro. Este fluoruro se libera durante la acidulación acidificación en forma de ácido fluorhídrico, pero reacciona rápidamente con el exceso de sílice y genera ácido fluosilícico ( $H_2SiF_6$ ). Los compuestos de magnesio y aluminio también reaccionan con el HF y forman  $MgSiF_6$  y  $H_3AlF_6$ . Parte del fluoruro se libera junto con el vapor (la cantidad depende de las condiciones de reacción), mientras que el resto permanece en la solución ácida. Parte de esta cantidad residual se puede combinar con otras impurezas hasta alcanzar un porcentaje suficiente para emplear un proceso de filtración para eliminarlo. La cantidad restante aparecerá como lodos en el ácido producto. Los compuestos de flúor volátiles también pueden estar presentes en los vertidos procedentes del evaporador.

## 5.3 Niveles actuales de emisión y consumo

Los datos que se presentan a continuación hacen referencia al proceso por vía húmeda basado en el uso de  $H_2SO_4$ . Para obtener más información sobre los niveles de emisión y consumo del proceso térmico, consulte el apartado 5.4.15. En la Tabla 5.5 se incluyen los niveles de consumo registrados en la producción de ácido fosfórico. La Tabla 5.6 muestra los niveles de las emisiones a la atmósfera y la Tabla 5.7, los niveles de emisiones al agua. La Tabla 5.8 proporciona información sobre las emisiones procedentes del vertido de sólidos al agua.

Tabla 5.5: Niveles de consumo registrados en la producción de ácido fosfórico

Consumo	Por tonelada de $P_2O_5$	Observaciones	Fuente
Roca de fosfato	2,6-3,5 t	Dependiendo de la composición de la roca	[31, EFMA, 2000]
	2,6-3,3 t	Planta: Nilefos. Los niveles dependen de la composición de la roca	[33, VITO, 2005]
	3,1 t	Hydro Agri, proceso HDH-2	
	2,8 t	Planta: Kemira, proceso HDH-1	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
$H_2SO_4$	2,6 t	Planta: Kemira, proceso HDH-1	
	2,4 – 2,9 t	Planta: Nilefos. Los niveles dependen de la composición de la roca	[33, VITO, 2005]
	2,6 t	Hydro Agri, proceso HDH-2	
Agua de proceso	51 $m^3$	Planta: Kemira, proceso HDH-1	Incluyendo el agua del lavador
	52 $m^3$	Hydro Agri, proceso HDH-2	Incluyendo el agua del lavador
	3,6 – 4 $m^3$	Planta: Nilefos. Dependiendo de la concentración de ácido obtenida en el filtro	Sin incluir el agua del lavador
	4-7 $m^3$	Dependiendo de la concentración de ácido débil obtenida en el filtro y de si el agua condensada en el circuito de evaporación se recicla	Sin incluir el agua del lavador
	100-150 $m^3$	Dependiendo del proceso	
Agua de refrigeración	110-120 $m^3$	Planta: Nilefos	Agua del refrigerador y el condensador
	40-50 $m^3$	Hydro Agri, proceso HDH-2	Agua del refrigerador y el condensador
	101 $m^3$	Planta: Kemira, proceso HDH-1	Agua del refrigerador y el condensador
	173 kWh 167 kWh	Hydro Agri, proceso HDH-2	
Energía eléctrica	170-180 kWh	Planta: Nilefos	[33, VITO, 2005]
	120-180 kWh	Depende de si latitución se lleva a cabo o no	
Vapor de agua	0,5-2,2 t	Principalmente utilizado para la evaporación	[31, EFMA, 2000]
	1,0 tonelada	Hydro Agri, proceso HDH-2	
	2,2 t	Planta: Kemira, proceso HDH-1	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
	1,9-2,4 t	Planta: Nilefos. dependiendo de la fracción que se deba concentrar	[33, VITO, 2005]

<sup>x</sup> Plantas cerradas por verter fosfato al mar

Tabla 5.6: Emisiones a la atmósfera registradas en la producción de ácido fosfórico

Emisión de	mg/Nm <sup>3</sup>	g/t de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Observaciones	Fuente
Fluoruro	5	40	Instalaciones nuevas	[31, EFMA, 2000]
	30		Instalaciones existentes	
	< 1	6,1	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] *
		2,8	Hydro Agri, proceso HDH-2 1996/97	
	10 – 15	90 – 135	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Polvo	50		Instalaciones nuevas	[31, EFMA, 2000]
	150		Instalaciones existentes	
	30	10 – 15	Nilefos, estimado	[33, VITO, 2005]
		12	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] *
		19	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97	
	10		Kemira Chemicals Oy	[17, segunda reunión del GT, 2004]

\* Plantas cerradas por verter fosfato al mar

Tabla 5.7: Emisiones al agua registradas en la producción de ácido fosfórico

Emisión de	mg/l	g/t de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Observaciones	Fuente
Fosfato (P)		1300	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] *
		700	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97	
		1000	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Flúor (F)		15 000	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] *
		31 000	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97	
		2000	Nilefos, recuperación del ácido fluosilícico	[33, VITO, 2005]
Cadmio		0,03	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97, valor estimado basado en el cálculo de aporte/producción	[29, RIZA, 2000] *
		0	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97, todos los valores calculados son el límite de detección	
		0 – 0,01	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Mercurio		0	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97, valor estimado basado en el cálculo de aporte/producción	[29, RIZA, 2000] *
		0,01	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97	
		< 0,002	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Arsénico		0,02	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97, valor estimado basado en el cálculo de aporte/producción	[29, RIZA, 2000] *
		1,9	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97	
		< 0,3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Metales pesados		1,9	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97, valor estimado basado en el cálculo de aporte/producción	[29, RIZA, 2000] *
		2,8	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97	
		< 3	Nilefos	[33, VITO, 2005]

\* Plantas cerradas por verter fosfato al mar

Tabla 5.8: Niveles de emisión registrados de los vertidos de fosfato al agua en la producción de ácido fosfórico

Emisión de	Unidad	Por tonelada de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Observaciones	Fuente	
Yeso	T	4	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] <sup>(3)</sup>	
		4,7	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97		
Fosfato (P)	kg	8,1	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97		
		5,8	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97		
Flúor (F)	kg	33	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97		
		45	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97		
Cadmio	g	0,5	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97		
Mercurio		1,4	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97		
Arsénico		0,2	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97		
		0,5	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97		
Metales pesados <sup>(1)</sup>		0,7	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97		
		0	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97, todos los valores calculados son el límite de detección		
Tierras raras <sup>(2)</sup>		53	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97		
		27	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97		
Radio-226	mBq	2200	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97		
Polonio-210		360	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97		
Plomo-210		1,4	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97		
		2,3	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97		
Radio-226		1,4	Kemira, proceso HDH-1, 1996/97		
		2,3	Hydro Agri, proceso HDH-2, 1996/97		

<sup>(1)</sup> Plomo, cobre, zinc, níquel y cromo<sup>(2)</sup> Principalmente, lantano, cerio, praseodimio, neodimio<sup>(3)</sup> Plantas cerradas por verter fosfato al mar

## 5.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD

### 5.4.1. Proceso dihidrato (DH)

#### Descripción

El proceso dihidrato se desarrolla en cuatro etapas: trituración, reacción, filtración y concentración. La Figura 5.3 presenta una visión general del proceso. El proceso dihidrato ofrece un amplio abanico de opciones y proporciona las siguientes ventajas:

- Sin limitación de calidad de la roca de fosfato;
- Aumento del tiempo en línea;
- Bajas temperaturas de funcionamiento;
- Arranques y paradas sencillos;
- Se puede utilizar roca húmeda y, de este modo, reducir los costes de secado.

Las condiciones óptimas de funcionamiento para la precipitación de dihidrato son entre un 26 % y un 32 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 70 – 80 °C. La temperatura de la solución acuosa (slurry) se controla utilizando un refrigerador instantáneo (flash). De este modo, también se eliminan los gases de la solución acuosa (slurry) y se facilita el bombeo. La temperatura también se puede controlar, por ejemplo, utilizando un refrigerador con circulación de aire.

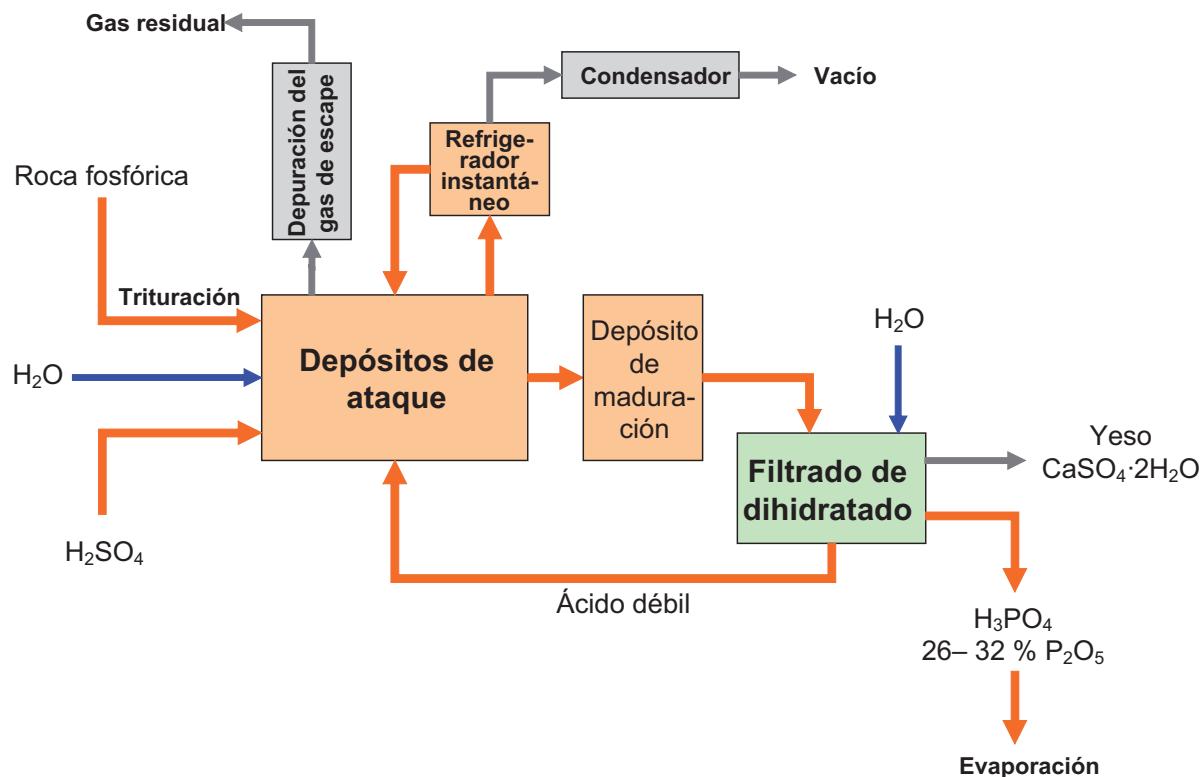


Figura 5.3: Visión general del proceso dihidratado. [31, EFMA, 2000]

### Beneficios ambientales obtenidos

- Bajas temperaturas de funcionamiento;
- Ahorro de la energía destinada al secado de la roca.

### Efectos cruzados

- El ácido producto es relativamente débil (26 – 32 % de  $P_2O_5$ ) y, por lo tanto, la etapa de concentración del ácido consume una gran cantidad de energía;
- Baja eficiencia del  $P_2O_5$ : 94 – 96 %. Las pérdidas se producen principalmente en forma de cocrystalización con el sulfato de calcio;
- Produce dihidrato impuro con un 0,75 % de  $P_2O_5$ ;
- Puede ser necesario triturar la roca.

### Información operativa

Véase el apartado «Descripción».

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

[33, VITO, 2005] ha aportado información sobre un proceso DH modificado que permite alcanzar un nivel de producción superior. Las modificaciones incluyen:

- Sistema de doble ataque (primera etapa, 70 % de la roca; segunda etapa, 30 % con  $H_2SO_4$  nuevo);
- Tiempo de reacción prolongado;
- Recuperación del  $P_2O_5$  procedente del lavado de fosfoyeso durante el bombo a la pila y del agua pluvial.

El proceso DH modificado permite alcanzar una eficiencia media de  $P_2O_5 > 97,5 \%$ . El dihidrato contiene 0,58 % de  $P_2O_5$ . Cuando se dispone de calor residual en el mismo emplazamiento que no se puede utilizar en

ningún otro lugar, la concentración de  $H_3PO_4$  del DH no se considera un efecto cruzado. Para llevar a cabo esta modificación, es necesario realizar una inversión considerable para aumentar el tiempo de residencia. Reciclar el agua de la pila, apilado es una práctica habitual en el sector.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información específica.

### Motivo principal para su aplicación

No existen limitaciones en cuanto a la roca de fosfato, el tiempo en línea es mayor, se puede utilizar roca húmeda, los procesos de arranque y parada son sencillos.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000, 33, VITO, 2005], Nilefos Chemie.

## 5.4.2 Proceso hemihidrato (HH)

### Descripción

Las condiciones de funcionamiento del proceso se ajustan para que el sulfato de calcio se pueda precipitar como hemihidrato. Con este proceso se puede producir entre un 40 % y un 46 % de ácido de  $P_2O_5$  directamente, con unos ahorros significativos en el consumo de energía. La Figura 5.4 proporciona una visión general del proceso hemihidrato.

El ácido que se genera del proceso hemihidrato suele contener una cantidad mucho menor de sulfato libre y sólidos suspendidos, y unos niveles más bajos de aluminio y flúor que los ácidos de la misma fortaleza evaporados procedentes del proceso dihidrato. Además, se puede alcanzar un porcentaje de reacción satisfactorio con roca mucho más gruesa que con el proceso dihidrato, ya que las condiciones de reacción del proceso hemihidrato son más severas.

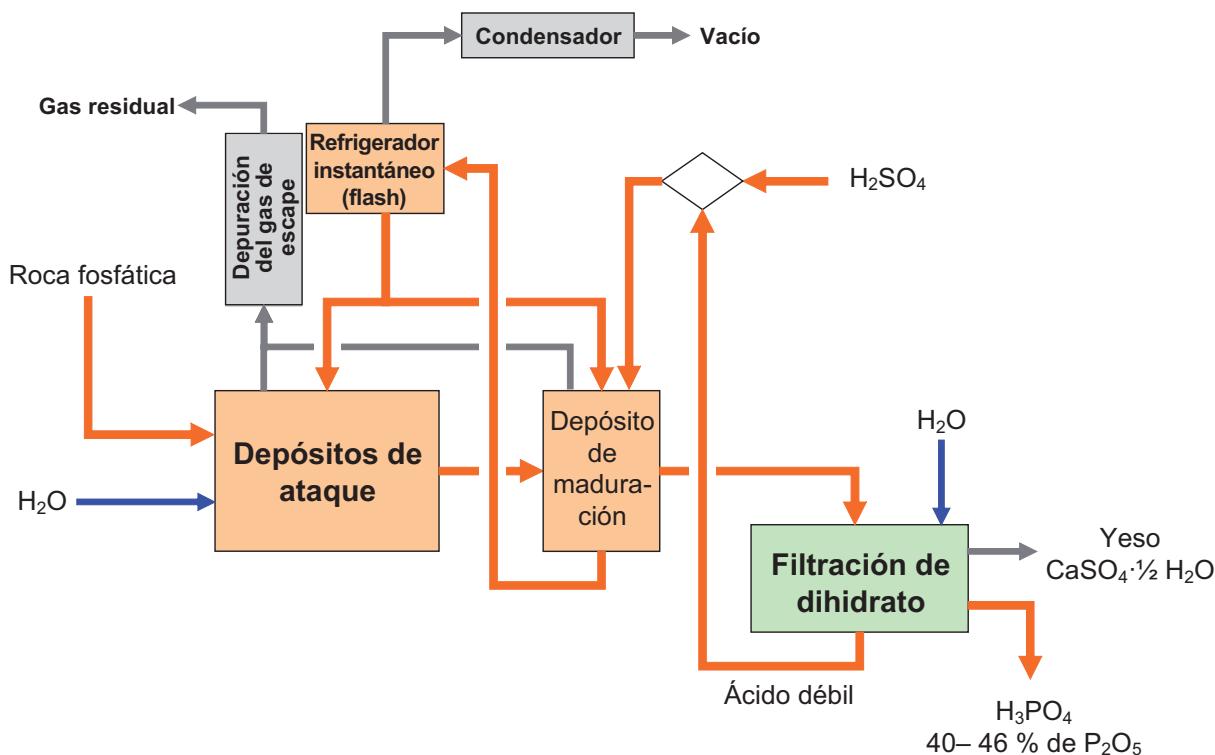


Figura 5.4: Visión general del proceso hemihidrato. [31, EFMA, 2000]

Los cristales de hemihidrato suelen ser más pequeños y suelen estar peor formados que los cristales de dihidrato. Por lo tanto, las soluciones acuosas de hemihidrato suelen ser más difíciles de filtrar que las de dihidrato, a no ser que se empleen modificadores de la forma del cristal para eliminar la nucleación excesiva. Sin embargo, con un buen proceso hemihidrato, los modificadores no resultan necesarios.

La cantidad de agua de lavado que se puede utilizar queda limitada por las necesidades de balance hidrológico. Por otra parte, a causa de la elevada concentración de  $P_2O_5$  de la solución acuosa (slurry) que se filtra, las cantidades de  $P_2O_5$  soluble e insoluble que permanecen en la torta de filtración son mayores. Sin embargo, a pesar de estas pérdidas, la simplicidad de la instalación de hemihidrato y la ausencia de incrustaciones de silicofluoruro y chucrovita (un compuesto mineral cristalizado) en el filtro de hemihidrato pueden compensar unas pérdidas superiores de  $P_2O_5$  insoluble a través de la torta de hemihidrato.

El hemihidrato no es una forma estable del sulfato de calcio y, por lo tanto, tiene cierta tendencia a volver a convertirse en yeso, incluso antes de que el ácido se haya filtrado. Las condiciones durante el lavado son todavía más favorables para la rehidratación. En una planta de hemihidrato que funcione correctamente, no se produce ninguna conversión en el tren de reactores. Sin embargo, en una planta de hemihidrato de una sola etapa, puede ser necesario aplicar una pequeña cantidad de agente antiincrustante en el filtro para minimizar las incrustaciones.

Debido a las pérdidas adicionales de  $P_2O_5$ , esta torta es más ácida que la torta del filtro de yeso. Además, también contiene más fluoruro y más cadmio.

La temperatura (100 °C) y la concentración de acidez (40 – 50 % de  $P_2O_5$ ) son más elevadas que en las plantas de dihidrato y, por lo tanto, las demandas de las partes más vulnerables de la maquinaria, especialmente los agitadores y las bombas de solución acuosa (slurry), también alcanzan mayores proporciones.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Ahorros energéticos gracias a la reducción o eliminación de la etapa de evaporación;
- Ahorros energéticos gracias a unos requisitos menores de trituración de la roca (se puede utilizar roca más gruesa).

### **Efectos cruzados**

- Reducción de la eficiencia de  $P_2O_5$ ; 90 – 94 %;
- Produce hemihidrato impuro (1,1 % de  $P_2O_5$ ).

### **Información operativa**

Véase el apartado «Descripción».

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. Número limitado de rocas procesadas a escala industrial. La eficiencia general depende del tipo de roca utilizado.

### **Aspectos económicos**

Requiere aleaciones de mayor calidad, en comparación con procesos con una temperatura más baja.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Chemicals Oy, Finlandia.

### 5.4.3 Proceso de recristalización de hemi-dihidrato con filtración en una sola etapa

#### Descripción

La Figura 5.5. proporciona una visión general del proceso de recristalización de hemihidrato (HRC o HDH-1). El reactor de disolución funciona bajo condiciones de hemidihidrato y los reactores siguientes, bajo condiciones que favorecen la rehidratación del hemihidrato en yeso. Los cristales de dihidrato en la solución acuosa (slurry) reciclada de la alimentación del filtro inician esta rehidratación. El ácido producto presenta una concentración similar a la del proceso dihidrato, pero el yeso obtenido es mucho más puro.

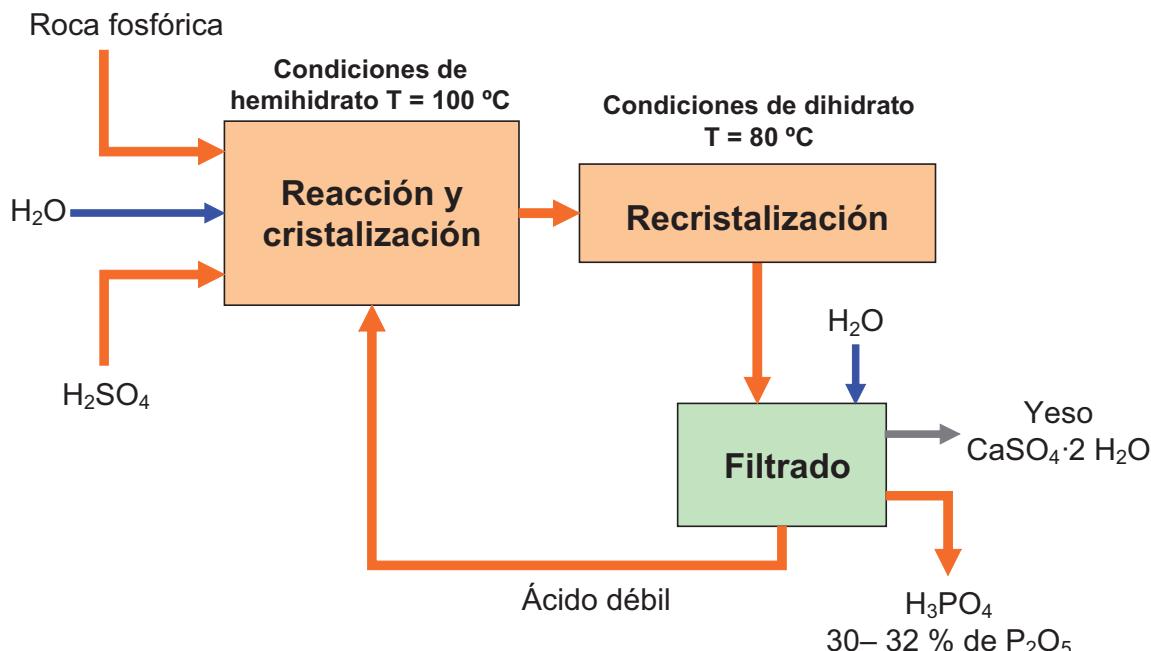


Figura 5.5: Visión general del proceso de recristalización de hemihidrato . [29, RIZA, 2000].

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Produce dihidrato relativamente puro;
- Alta eficiencia de  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 97 %;
- Menor consumo de ácido sulfúrico.

#### Efectos cruzados

- Requiere una trituración fina de la roca;
- Requiere la dilución del ácido sulfúrico;
- Puede disolver más impurezas parcialmente solubles;
- Requiere la evaporación del ácido.

#### Información operativa

Véase el apartado «Descripción».

#### Aplicabilidad

Se puede aplicar en instalaciones nuevas [154, GT en LVIC-AAF].

#### Aspectos económicos

Requiere materiales de construcción sofisticados.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Pernis (Países Bajos, cerrada), no hay ninguna instalación de este tipo en funcionamiento en la UE.

### 5.4.4 Proceso de recristalización de hemi-dihidrato con filtración de doble etapa

#### Descripción

La Figura 5.6 proporciona una visión general del proceso de recristalización de hemi-dihidrato con filtración de doble etapa (HDH-2). Con este proceso se puede obtener entre un 40 % y un 52 % de ácido de  $P_2O_5$  directamente, acidulando, acidificando bajo condiciones de hemihidrato y separando el hemihidrato antes de la recristalización. El filtro adicional y el resto de maquinaria necesaria suponen un coste de inversión añadido para la planta pero, al mismo tiempo, permiten ahorrar en la evaporación.

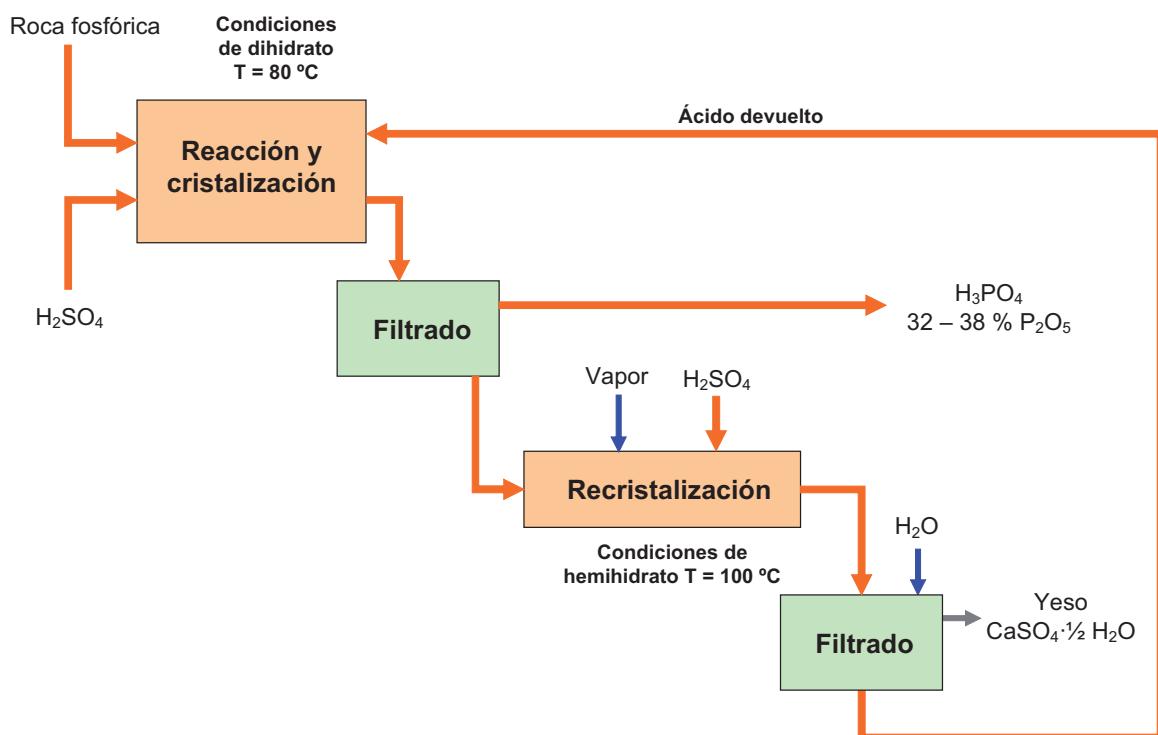


Figura 5.6: Visión general del proceso de recristalización de hemihidrato con filtración de doble etapa [29, RIZA, 2000]

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Ahorros energéticos gracias a la reducción o eliminación de la necesidad de utilizar equipos para la evaporación si el ácido concentrado se puede aprovechar en procesos posteriores;
- Produce un ácido más puro (bajo contenido de  $SO_4$ , Al, F);
- Ahorros energéticos gracias a la eliminación de la etapa de trituración de la roca (se puede utilizar roca más gruesa);
- Bajo consumo de ácido sulfúrico;
- Mayor eficiencia de  $P_2O_5$ : 98,5 %;
- Produce dihidrato relativamente puro (0,19 % de  $P_2O_5$ ).

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

Véase el apartado «Descripción».

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. Sin embargo, el número de rocas procesadas a escala industrial es limitado.

### **Aspectos económicos**

- Mayor eficiencia de  $P_2O_5$ ;
- Ahorros en equipos de evaporación;
- Filtración en dos etapas, menor utilización;
- Elevado volumen de recristalización necesario;
- Aumento del coste de inversión;
- Requiere unos materiales de construcción más sofisticados.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Hydro Agri Rotterdam (Países Bajos, cerrada). Actualmente, no hay ninguna instalación que utilice este proceso en la UE.

## **5.4.5 Proceso de recristalización de di-hemihidrato con filtración de doble etapa**

### **Descripción**

La Figura 5.7 proporciona una visión general del proceso de recristalización de di-hemihidrato con filtración de doble etapa (DH/HH o DHH). En este proceso, a pesar de que la reacción se produce bajo condiciones de dihidrato, no resulta necesario alcanzar un alto grado de recuperación del  $P_2O_5$  durante la desorción del ácido del dihidrato. La siguiente etapa de deshidratación produce entre un 20 % y un 30 % de  $P_2O_5$  y entre un 10 % y un 20 % de ácido sulfúrico. La fortaleza, fuerza del ácido producto es de 32 – 38 % de  $P_2O_5$ .

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Produce hemihidrato relativamente puro;
- El yeso se puede utilizar directamente como placas de yeso laminado, yeso calcinado o retardador de cemento, después de añadir cal y tras un proceso de rehidratación natural en una pila de almacenamiento;
- Alta eficiencia de  $P_2O_5$ : 98 %.

### **Efectos cruzados**

- A pesar de que se produce un ácido más fuerte, la evaporación del ácido resulta necesaria;
- Requiere vapor para la conversión del dihidrato en hemihidrato;
- Normalmente requiere una etapa de trituración de la roca.

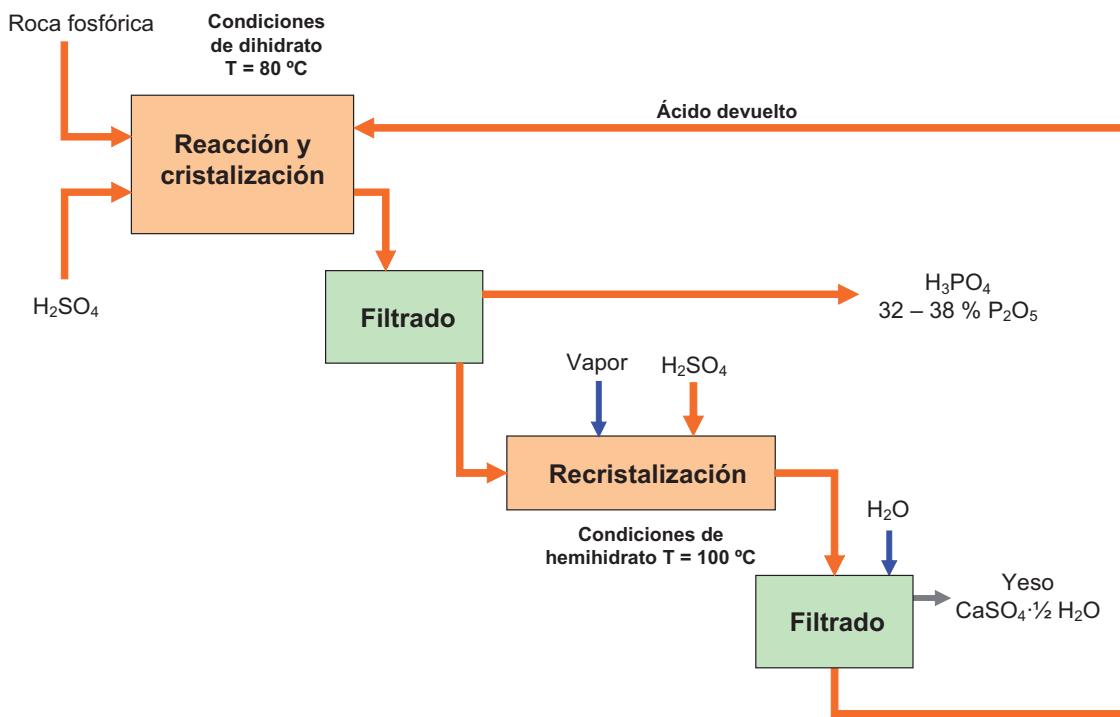


Figura 5.7: Proceso de recristalización de di-hemihidrato con filtración de doble etapa. [29, RIZA, 2000, 154, GT en LVIC-AAF]

### Información operativa

Véase el apartado «Descripción».

### Aplicabilidad

Se puede aplicar en instalaciones nuevas. Se pueden utilizar roca de distintos orígenes. Véase también el apartado «Motivo principal para su aplicación».

### Aspectos económicos

- Filtración de doble etapa, menor utilización;
- Mayor coste de inversión;
- Requiere unos materiales de construcción más sofisticados.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes, principalmente debido a la comercialización del fosfoyeso que se obtiene con este proceso.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Prayon, S. A.

### 5.4.6 Purificación

#### Descripción

La Figura 5.8 proporciona una visión general del proceso de extracción de ácido, que permite optimizar el proceso de recristalización hemihidrato (HRC o HDH-1). Para ello, se vuelve a introducir el yeso en una solución acuosa (slurry) y se repite el proceso de lavado. A continuación, se lleva a cabo una segunda etapa de filtración en el «proceso de extracción de ácido». La mayor parte del ácido libre que no se elimina en la primera etapa de filtración se puede eliminar en este proceso y la eficiencia puede aumentar hasta un 1 % (dependiendo de la cantidad de ácido libre).

El yeso procedente del primer filtro se vuelve a introducir en un depósito con solución acuosa y, a continuación, se bombea a un segundo filtro donde se extrae el agua. Más adelante, este yeso se lava con agua potable que se suministra a la planta. El líquido que se obtiene después del segundo filtro se usa para lavar el yeso en el primer filtro. En realidad, el proceso de desaceitado es una etapa adicional en el lavado a contracorriente del yeso en el cual se emplea el agua que entra en la planta.

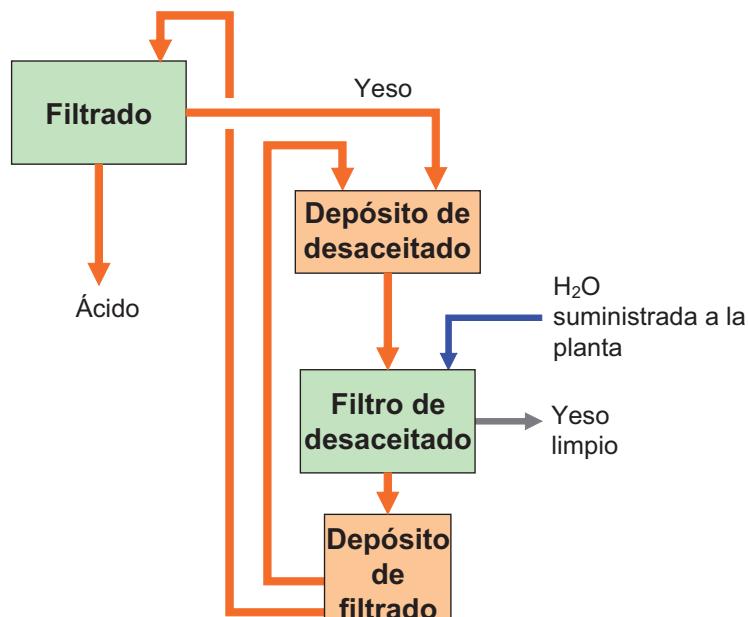


Figura 5.8: Visión general de un proceso de extracción de ácido. [29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000].

#### Beneficios ambientales obtenidos

- yeso más puro;
- mayor eficiencia.

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.

#### Información operativa

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Se puede aplicar en plantas de hemihidrato.

**Aspectos económicos**

Elevados costes de inversión.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], actualmente este proceso no se emplea en ninguna instalación de la UE.

### 5.4.7 Recuperación y eliminación del fluoruro

**Descripción**

El fluoruro es un elemento presente en la mayoría de rocas de fosfato, con un nivel que oscila entre un 2 % y un 4 %, es decir, de 20 a 40 kg/t de roca, o aproximadamente, de 60 a 120 kg/t de  $P_2O_5$ . El fluoruro está distribuido entre el ácido producto, el yeso y los gases generados en el reactor y la sección de concentración de ácido durante el proceso. Inicialmente, durante la reacción el fluoruro se libera en forma de fluoruro de hidrógeno (HF), pero en presencia de sílice, reacciona rápidamente y forma ácido fluosilícico ( $H_2SiF_6$ ) y distintos compuestos, como  $MgSiF_6$  y  $H_3AlF_6$ . El ácido fluosilícico se puede descomponer por calentamiento, generando tetrafluoruro de silicio volátil y fluoruro de hidrógeno.

En un proceso dihidrato (DH), la temperatura suele ser demasiado baja para provocar la descomposición del ácido fluosilícico. La mayoría de compuestos de flúor se generan con los gases del evaporador durante la concentración del ácido fosfórico débil. En el proceso hemihidrato (HH), la mayor parte del fluoruro se libera durante la reacción. El fluoruro abandona el reactor junto con el agua de condensación del refrigerador de vacío o con el aire de refrigeración, dependiendo del sistema de refrigeración que se utilice (refrigerador instantáneo o refrigerador con circulación de aire). Para prevenir las emisiones de fluoruro en el agua del condensador, se puede aplicar un sistema de condensación indirecto en lugar de un condensador de contacto directo y, de este modo, evitar que el agua del condensador se contamine con fluoruro. La Tabla 5.9 presenta una distribución típica de fluoruro en el proceso dihidrato y el proceso hemihidrato.

**Tabla 5.9: Distribución típica del fluoruro en procesos DH y HH. [31, EFMA, 2000]**

	Proceso DH (%)	Proceso HH (%)
Ácido	15	12
Yeso	43	50
Efluentes gaseosos del reactor	5	8
Gases del refrigerador instantáneo (flash)	3	30
Gas del concentrador	35	- <sup>x</sup>

<sup>x</sup> Sin concentración

El fluoruro se puede eliminar con distintos sistemas de depuración (véase también el apartado 6.4.6). Los gases de los refrigeradores instantáneos de vacío y los evaporadores de vacío atraviesan un separador que elimina las gotitas de ácido fosfórico que son arrastradas con estos gases para así minimizar la contaminación del ácido fluosilícico con  $P_2O_5$  y minimizar la contaminación del efluente del lavador.

Si el flúor no se recupera, el efluente del lavador se vierte al medio. Este efluente se puede neutralizar con cal o caliza para precipitar el flúor como fluoruro de calcio sólido antes de verterlo (véase también el apartado 6.4.9).

Muchas empresas recuperan el flúor en forma de ácido fluosilícico ( $H_2SiF_6$ ), que se puede utilizar para la producción de fluoruro de aluminio, y otros compuestos de flúor, como los fluosilicatos de sodio y/o potasio. En este caso, se emplea una solución diluida de ácido fluosilícico como líquido de depuración. La reacción con ácido fluosilícico genera sílice libre. Si se verifica correctamente la fortaleza del ácido fluosilícico se puede controlar la deposición de sílice. A continuación, el sílice se elimina con un proceso de filtración. Normalmente, el sistema de recuperación de fluoruro permite recuperar un producto con un contenido en de ácido fluosilícico entre un 20 % y un 25 %.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Si se emplean dos o más absorbdores, se puede alcanzar una eficiencia de recuperación del 99 % o más. Según [31, EFMA, 2000], el nivel de emisión de fluoruro que se puede alcanzar en las plantas nuevas es de 5 mg/Nm<sup>3</sup> (40 g/t de  $P_2O_5$ ). En una planta de los Países Bajos, se han registrado unos niveles de emisión de 1 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> [29, RIZA, 2000];
- Recuperación del ácido fluosilícico ( $H_2SiF_6$ ), con posible comercialización (véase el apartado 6.4.4); para la producción de HF a partir de ácido fluosilícico, consulte el apartado 6.4.10.

### **Efectos cruzados**

Consumo de agua, energía y productos químicos para la depuración.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. El ácido fluosilícico se puede comercializar si existe un mercado disponible.

### **Aspectos económicos**

Para obtener más información sobre los costes estimados, consulte la Tabla 6.10.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los niveles de emisión de fluoruro.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000].

**5.4.8 Recuperación y eliminación del polvo procedente de la trituración de la roca****Descripción**

Las emisiones de polvo se producen con la descarga, el manejo y la trituración de la roca de fosfato. Esta roca, que se suele transportar en barcos, se descarga con grúas y se transfiere a las secciones de almacenamiento y trituración con cintas transportadores o camiones. Para evitar que el polvo de roca de fosfato se disperse, la roca se transporta en cintas transportadoras cubiertas y se almacena en lugares cerrados. Además, para prevenir que la roca de fosfato se esparza por otros motivos (a causa del viento o la lluvia), se pueden aplicar otras medidas de mantenimiento, como la limpieza/barrido frecuente de los suelos de la planta y el muelle. El polvo de roca de fosfato procedente del proceso de trituración se puede recuperar encauzando el aire con polvo hacia filtros de tela. En general, si se utilizan este tipo de filtros, se pueden obtener unos niveles de emisión de 2 – 10 mg/Nm<sup>3</sup> [11, Comisión Europea, 2003]. Sin embargo, las partículas de roca son bastante adherentes y, por lo tanto, pueden obstruir fácilmente la tela del filtro, factor que podría reducir la eficiencia de recuperación de un filtro de tela. Según [31, EFMA, 2000], el nivel de emisión de polvo alcanzable con filtros de tela en instalaciones nuevas de producción de ácido fosfórico es de 50 mg/Nm<sup>3</sup>. Sin embargo, en una instalación de los Países Bajos se han registrado unos niveles de emisión de polvo inferiores a 30 mg/Nm<sup>3</sup> utilizando filtros de tela. En las plantas de SSP/TSP se pueden alcanzar emisiones inferiores a 10 mg/m<sup>3</sup> utilizando filtros de tela. Por otra parte, el polvo de los procesos de trituración se puede reducir con filtros de cerámica, hasta alcanzar unos niveles de < 2,5 – 8 mg/Nm<sup>3</sup>.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Recuperación de materia prima;
- Las emisiones de polvo no alcanzan los 10 mg/m<sup>3</sup> [17, segunda reunión del GT, 2004].

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. La necesidad de triturar la roca depende del tipo de roca y del proceso. [33, VITO, 2005] ha proporcionado información sobre una instalación que tritura la roca de fosfato ocasionalmente. El edificio no tiene respiraderos y sólo se producen emisiones difusas.

**Aspectos económicos**

Véase [11, Comisión Europea, 2003].

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los niveles de emisión de polvo.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[11, Comisión Europea, 2003, 17, segunda reunión del TWG, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000].

### 5.4.9 Selección de la roca de fosfato (1)

#### Descripción

La fuente ideal de roca de fosfato es una roca formada totalmente por fosfato tricálcico  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Las impurezas de la roca de fosfato son naturales pero normalmente no son aconsejables por motivos tanto económicos como técnicos y ambientales.

La roca de fosfato puede ser de origen ígneo/volcánico o proceder de minerales sedimentarios. Las rocas ígneas (Suráfrica, Rusia) contienen un porcentaje mayor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , aunque no suelen estar disponibles en el mercado. Los minerales sedimentarios (EEUU, Marruecos, Algeria) están formados por unas cantidades mayores de compuestos de calcio y, por lo tanto, el contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  es menor y la proporción de  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  es más elevada. En muchos casos, los minerales sedimentarios se concentran y se preparan en la mina para aumentar el contenido de fosfato y eliminar las impurezas, como la arena y las piedras insolubles. Para la preparación por flotación, se suelen utilizar aditivos orgánicos, una parte de los cuales permanece en la roca de fosfato. El número de países que suministran este tipo de roca es limitado. Algunos países han dejado de exportar roca de fosfato (EEUU), mientras que otros han limitado su exportación (Rusia). Este fenómeno influye en los precios de la roca de fosfato. Para seleccionar la fuente de roca de fosfato, no sólo se debe tener en cuenta la disponibilidad del producto, sino también la logística, el diseño de la planta donde se procesará, y el tipo y la cantidad de los demás componentes ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc.), así como varios factores locales, entre los cuales figuran:

- El contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  para determinar el coste logístico;
- La proporción de  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  para determinar la cantidad de ácido y productos secundarios (yeso, carbonato cálcico);
- La calidad física de la roca (formación de polvo durante el manejo);
- La presencia de carbón orgánico que interfiera en la disolución o el proceso, y produzca, por ejemplo, cantidades excesivas de  $\text{NO}_x$  y malos olores;
- La presencia de otros componentes, como  $\text{F}$ ,  $\text{Fe}$  o  $\text{Al}$ , que interfieran en el proceso y produzcan, por ejemplo, unas cantidades excesivas de  $\text{NO}_x$  o emisiones de fluoruro o generen soluciones acuosas tixotrópicas (debido a los compuestos de  $\text{Fe}$  y  $\text{Al}$ ) que no se puedan gestionar fácilmente; estos componentes pueden favorecer la aparición de incrustaciones en el equipo, en especial en los intercambiadores de calor y las tuberías de efluentes gaseosos; la capacidad de filtración puede quedar reducida; para algunas clases de producto, la presencia de cantidades limitadas de estos componentes puede resultar positiva;
- La presencia de otros componentes, como  $\text{Si}$ ,  $\text{As}$  o  $\text{Cd}$ , que pueden ser desaconsejables por distintos motivos. Además, algunos elementos traza sirven de micronutrientes y su presencia es positiva;
- La capacidad de procesar una roca de fosfato (o una combinación de rocas de fosfato) no se puede evaluar solamente a partir de los análisis de la roca. Es necesario realizar pruebas en las instalaciones y contar siempre con una experiencia a largo plazo para combinar y optimizar el diseño del proceso, los parámetros de funcionamiento y la calidad de la roca.

#### Beneficios ambientales obtenidos

La selección correcta de la roca de fosfato para un diseño concreto de planta permite:

- minimizar el ácido necesario;
- optimizar el tipo y las cantidades de coproductos;
- minimizar las emisiones al medio ambiente.

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.

#### Información operativa

No se ha obtenido información.

## Aplicabilidad

En general, se puede aplicar a todo tipo de instalaciones, aunque la aplicabilidad puede estar limitada por la disponibilidad de roca de fosfato de la clase adecuada.

## Aspectos económicos

Se estima que los precios de la roca con bajo contenido de impurezas aumentarán con la demanda [49, ERM, 2001].

## Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes si la eficiencia del proceso se puede incrementar.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001].

## 5.4.10 Selección de la roca de fosfato (2)

### Descripción

Para producir yeso limpio es necesario emplear una roca de fosfato con un bajo nivel de impurezas. Actualmente, en los materiales de construcción o la pavimentación de carreteras se emplean cantidades limitadas de yeso. Sin embargo, teniendo en cuenta la magnitud y los aspectos económicos, los materiales de construcción y, en particular, los productos de construcción de interiores representan un ámbito de posible aplicación del subproducto yeso. Para poder utilizarlo en este mercado, es importante que el contenido de componentes radioactivos del yeso sea bajo.

### Beneficios ambientales obtenidos

- Facilitación de la valorización del fosfoyeso;
- Reducción de la contaminación potencial causada por la dispersión en el medio ambiente.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

La selección de una roca de fosfato con un bajo contenido en impurezas también es un aspecto relevante si se tiene en consideración la acumulación de cadmio en los suelos agrícolas [49, ERM, 2001]. Sin embargo, el principal obstáculo para la valorización del fosfoyeso es encontrar un mercado para comercializarlo.

## Aspectos económicos

Se estima que los precios de la roca con bajo contenido en impurezas aumentarán con la demanda.

## Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes si el fosfoyeso se puede valorizar.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001].

### 5.4.11 Eliminación del cadmio del $H_3PO_4$ mediante extracción reactiva

#### Descripción

El proceso de eliminación de cadmio se instaló en la planta de ejemplo en 1973, y se aplicaba después de una descomposición húmeda de los minerales con ácido sulfúrico. Una versión más antigua de este proceso incluía varias etapas de extracción a contracorriente, utilizando isopropanol como disolvente. La intención inicial era eliminar los componentes orgánicos del ácido fosfórico crudo. A principios de los noventa, los estándares de calidad en cuanto a los contenidos metálicos, especialmente el cadmio, aumentaron. Por este motivo, la instalación de ejemplo desarrolló un proceso para aplicarlo antes de las etapas de extracción que ya se habían instalado.

El proceso de eliminación de cadmio se puede describir de la siguiente manera:

- El cadmio se elimina del ácido fosfórico crudo en una etapa de extracción utilizando un disolvente orgánico formado por una mezcla de disolvente inerte/aminas o compuestos de amonio con un clorocomplejo como contra-ión;
- La fase orgánica se separa;
- El cadmio se elimina de la fase orgánica con un proceso de reextracción con una fase acuosa (que contiene ácido clorhídrico y un clorocomplejo de, por ejemplo, Zn o Fe. El mecanismo consiste en el intercambio del clorocomplejo y el cadmio entre las dos fases);
- Las fases se separan;
- El cadmio se elimina de la fase acuosa.

La temperatura de proceso ideal es de 15 °C a 25 °C. El proceso se puede aplicar de modo continuo o discontinuo. Una condición previa para aplicar este proceso es que el ácido fosfórico se produzca utilizando  $H_2SO_4$  de roca fosfática, y no HCl o  $HNO_3$ . Si el proceso se aplica a un ácido fosfórico con un contenido de  $P_2O_5$  de 28 % a 58 % peso, el cadmio se puede reducir en un 95 %.

El cadmio se separa de la fase acuosa con una etapa final de precipitación que se aplica después del proceso de eliminación de cadmio. Esta etapa incluye:

- Separación física de la fase acuosa y la fase orgánica;
- Destilación de la solución de ácido clorhídrico diluido;
- Refrigeración de la solución concentrada que provoca la precipitación de compuestos de cadmio con una fina modificación cristalina;
- Decantación de los compuestos de cadmio precipitados.

El producto filtrado que queda, tras eliminar el ácido clorhídrico y el cadmio, se vuelve a introducir en el ácido fosfórico crudo inicial y el ácido clorhídrico se recicla en la etapa de extracción. De este modo, los líquidos se mantienen en un circuito cerrado.

#### Beneficios ambientales obtenidos

Eficiencia de eliminación de cadmio de 95 %.

#### Efectos cruzados

Gran consumo energético.

#### Información operativa

Véase el apartado «Descripción».

**Aplicabilidad**

Esta técnica se recomienda para aplicaciones específicas, por ejemplo, fosfatos alimenticios o aplicaciones farmacéuticas, [50, German UBA, 2002].

Para separar el arsénico, se añade una solución de  $\text{Na}_2\text{S}$  al ácido crudo y el sulfuro de arsénico precipitado se elimina con un proceso de filtración.

La separación del cadmio con un agente complejante, como éster aquílico de ácido alquilditiosfórico, también se puede clasificar como una reacción de precipitación, ya que el complejo de cadmio precipitado se separa en forma sólida directamente o después de añadir un coayudante de la filtración o un absorbente. En la instalación de Tessenderlo Chemie (Bélgica) se aplica este tipo de proceso a escala comercial.

El ácido fosfórico húmedo se puede continuar purificando mediante la precipitación de las impurezas catiónicas, especialmente Fe, Al, Mg, y Ca, que se puede realizar neutralizando el ácido con sosa cáustica. Los fosfatos metálicos precipitados de la solución de fosfato de sodio resultante, que contiene entre un 18 % y un 20 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , se filtran a presión. Para reducir las pérdidas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en la torta de filtración de > 10 % a < 5 %, la torta se mezcla con más sosa cáustica y se forma una solución de fosfato trisódico e hidróxidos metálicos precipitables. En este proceso de neutralización el ácido fosfórico se convierte en una solución de sal de fosfato y, por lo tanto, sus usos son limitados. Por ejemplo, en la UE, el ácido fosfórico húmedo producido con este método se utiliza para obtener fosfatos para detergente (trifosfato de pentasodio) [15, Ullmanns, 2001].

**Aspectos económicos**

Elevados costes adicionales.

**Motivo principal para su aplicación**

Estándares de calidad para productos que no sean fertilizantes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[50, German UBA, 2002], Chemische Fabrik Budenheim (CFB), el proceso ya no está en funcionamiento.

**5.4.12 Uso de separadores por arrastre****Descripción**

Para minimizar la contaminación del efluente del lavador con  $\text{P}_2\text{O}_5$ , los gases de los refrigeradores instantáneos (flash) de vacío y los evaporadores de vacío se suelen hacer pasar primero hacia un separador que elimina las gotitas de ácido fosfórico que arrastran dichos gases.

Incluso utilizando un separador, los efluentes del lavador de gas y el condensador pueden contener bajos niveles de ácido fosfórico. El fosfato se puede eliminar añadiendo fosfato de amonio-magnesio (estrurita) o aplicando un proceso de precipitación de fosfato cálcico. A pesar de que existen varias plantas de recuperación de fósforo, la eliminación del fosfato todavía no se ha llevado a cabo en plantas de ácido fosfórico.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Incremento de la eficiencia de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y reducción de las emisiones de fosfato al agua.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

## **Aplicabilidad**

Generalmente, se puede aplicar en las plantas que disponen de refrigeración instantánea (flash) o evaporación de vacío.

Se puede conseguir un efecto similar utilizando bombas de anillo líquido o con un lavado y reciclando líquido del anillo o el líquido de lavado.

## **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica. Puede ser un requisito para la recuperación del ácido fluosilícico.

## **Motivo principal para su aplicación**

Prevención de las emisiones.

## **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000].

## **5.4.13 Opciones de eliminación y valorización del fosfoyeso**

### **Descripción**

Hoy en día, todas las plantas de la UE depositan los residuos en vertederos [154, GT en LVIC-AAF], puesto que los vertidos al mar han dejado de ser aceptables.

Muchas de las consideraciones importantes para el diseño y la construcción de zonas de vertido de yeso se basan en la necesidad de mantener el yeso y los productos de combustión ácidos en un sistema cerrado. Para evitar la contaminación del suelo y las aguas subterráneas con lixiviado y escorrentía de fosfoyeso ácido y contaminado (agua de proceso y agua pluvial), es necesario aplicar rigurosas medidas preventivas, como colectores de filtración, pozos de interceptación, barreras naturales y sistemas de revestimiento. Además, para prevenir o minimizar la contaminación de la zona y los sistemas acuáticos circundantes, es necesario prever el posible desbordamiento de los efluentes. Los efluentes requieren un tratamiento adecuado, como la inmovilización del  $P_2O_5$  soluble y los elementos traza mediante neutralización, antes de ser liberados del sistema. Además de controlar la acumulación del yeso, la escorrentía de las pilas de yeso se deberá tratar durante muchos años después de que la planta de producción de ácido haya cesado su actividad.

Una tercera vía interesante de afrontar el problema de la eliminación del fosfoyeso consiste en mejorar la calidad del yeso para poder utilizarlo como recurso, como yeso natural y yeso de desulfuración del gas de combustión. El fosfoyeso se puede emplear en muchos ámbitos distintos. La Tabla presenta una visión general de diferentes aplicaciones del fosfoyeso. Hay que tener en cuenta que las distintas aplicaciones comerciales requieren distintos tipos de yeso.

No todos los esfuerzos que se han realizado hasta ahora para utilizar el yeso han llegado a buen fin, principalmente, a causa de distintas consideraciones de calidad. En la mayoría de casos, los aspectos relacionados con la radioactividad del yeso han representado un problema importante. Además, la acidez residual o el contenido de  $P_2O_5$  del yeso también son factores relevantes. Para poder utilizar el fosfoyeso en aplicaciones comerciales, se debe producir un yeso limpio y puro.

Tabla 5.10: Visión general de las aplicaciones del fosfoyeso [29, RIZA, 2000]

	Anhidrita $\text{CaSO}_4$	Dihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hemihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Construcción	Cemento de revestimiento para suelos (como regulador de endurecimiento)	Cemento (como regulador de endurecimiento)	Yeso calcinado (estuco), placas de yeso laminado, placas para techos, bloques de yeso, revestimiento para suelos
Agricultura	Acondicionador de terrenos, como fuente de calcio y portador de azufre y carga en insecticidas y como carga en la producción de fertilizante	Portador de acondicionador de terrenos y carga en insecticidas y como carga en la producción de fertilizante	Como fuente de calcio y azufre
Usos industriales/ otros	Carga/pigmento en varias aplicaciones	Carga/pigmento en varias aplicaciones, producción de sulfato de amonio y ácido sulfúrico	Carga/pigmento en varias aplicaciones

### Beneficios ambientales obtenidos

- La valorización del fosfoyeso sería la solución deseable.

### Efectos cruzados

- Vertidos al mar: el fosfoyeso suele contener una gran variedad de impurezas, algunas de las cuales se consideran potencialmente peligrosas para el medio ambiente y la salud pública.

### Información operativa

No se ha obtenido información.

### Aplicabilidad

La valorización suele ser viable si existe un mercado. Actualmente, en Europa el único fosfoyeso que se usa a escala comercial es el que produce Prayon, S. A. (Bélgica) (80 % de la producción total), donde el yeso se utiliza como yeso calcinado. En Finlandia (Kemira), parte del fosfoyeso producido se utiliza en el sector del papel. En los Países Bajos (Kemira), la aplicación de fosfoyeso en distintos productos de construcción de yeso (yeso calcinado, bloques de construcción, placas de yeso laminado) ha obtenido unos resultados positivos en distintos proyectos piloto.

Según [33, VITO, 2005], el obstáculo principal para valorizar el fosfoyeso es el transporte de un producto de bajo precio.

### Aspectos económicos

Reducción de los costes en caso de valorizar el fosfoyeso.

### Motivo principal para su aplicación

Necesidad de eliminar o valorizar (mejor) el gran volumen del subproducto fosfoyeso como producto secundario.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000, 33, VITO, 2005].

### 5.4.14 Mejora de la calidad del fosfoso

#### Descripción

Muchas de las impurezas presentes en el fosfoso están presentes en las partículas de yeso más pequeñas. Entre estas impurezas, se incluyen el mercurio, los metales pesados comunes, los radionucleido y los lantánidos. Por lo tanto, si se separa la fracción granulométrica con las partículas más pequeñas, la calidad del yeso restante puede mejorar sustancialmente. La separación se puede realizar haciendo pasar al yeso a través de un hidrociclón, como se ha demostrado en un proyecto piloto que llevaron a cabo Kemira y Hydro Agri en los Países Bajos [29, RIZA, 2000]. En este caso, sólo el 4 % de la cantidad total de yeso se separó en partículas finas. La aplicación de esta técnica a escala comercial no requiere el uso de hidrociclos más grandes que los que se utilizaron en el proyecto piloto, pero sí sería necesario contar con varios hidrociclos y, por lo tanto, la reproducción no debería representar ningún problema.

Una ventaja adicional de la separación de las partículas más pequeñas de la solución (slurry) de yeso es la optimización de las características de lavado y filtración del yeso. Las pruebas realizadas en la planta piloto en Kemira y Hydro Agri, en los Países Bajos, demuestran que después del lavado y filtración de la solución acuosa (slurry) obtenida tras la separación granulométrica con un hidrociclón, todavía se podría eliminar una cantidad sustancial de  $P_2O_5$ , a pesar de que Kemira utiliza un filtro de purificación en el proceso habitual. Por lo tanto, debería ser técnicamente posible devolver estos valores de  $P_2O_5$  al proceso y, de este modo, aumentar la eficiencia general de  $P_2O_5$ . Despues de la filtración a vacío, se obtiene una torta de yeso con un contenido en humedad que no alcanza el 10 %, que es el porcentaje que requiere el sector del yeso para continuar procesándolo y obtener distintos productos.

Las partículas finas separadas en el hidrociclón se liberan en forma de fango (slurry) diluida (0,5 – 1 % peso). Resulta difícil encontrar una aplicación útil para esta fracción, debido al contenido de impurezas relativamente alto de las partículas finas. Por lo tanto, en este punto se puede elegir una de las dos opciones básicas mencionadas en los párrafos anteriores, es decir, el vertido al mar o el almacenamiento en vertederos. Si se escoge esta última opción, las partículas finas se deberán recuperar del fango (slurry), por ejemplo, con un proceso de filtración.

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Un fosfoso más limpio para su reutilización o su eliminación;
- Potencial para aumentar la eficiencia de  $P_2O_5$  del proceso de producción.

#### Efectos cruzados

- Consumo de electricidad;
- La fracción resultante, con un elevado porcentaje de impurezas, se debe tener en consideración.

#### Información operativa

No se ha obtenido información.

#### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. Sin embargo, no se ha demostrado a escala comercial.

#### Aspectos económicos

Reducción de los costes si el fosfoso se puede valorizar.

#### Motivo principal para su aplicación

Beneficios ambientales y reducción de los costes.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[29, RIZA, 2000]. Kemira Agro Pernis llevó a cabo pruebas piloto antes de cerrar. El objetivo principal de estas pruebas era conseguir un yeso que se pudiera utilizar, por ejemplo, en la construcción.

### 5.4.15 Proceso térmico

#### Descripción

Para obtener más información sobre el proceso térmico, consulte también [155, Comisión Europea, 2006].

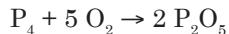
La producción de ácido fosfórico térmico se realiza en dos etapas. En primer lugar, se produce fósforo elemental a partir de roca de fosfato. A continuación, este fósforo elemental se oxida con aire para formar  $P_2O_5$ , que posteriormente se hidrata para obtener ácido fosfórico.

El fósforo elemental se obtiene de la roca de fosfato. La instalación de ejemplo emplea una mezcla de roca sedimentaria y roca ígnea. El proceso empieza con la trituración de la roca de fosfato que, a continuación, se mezcla con una solución (slurry) formada por agua, arcilla y varias corrientes residuales que contienen fósforo y se introduce en un granulador. Los gránulos que se obtienen se sinterizan en un horno a una temperatura aproximada de 800 °C. Para extraer el fósforo, los gránulos sinterizados se introducen en un horno de resistencia eléctrica a unos 1500 °C, junto con coques (para proporcionar un medio reductor) y grava (formación de escoria). La reacción global se puede resumir con la siguiente ecuación:



Con este proceso se obtiene principalmente fósforo gas, monóxido de carbono y una escoria líquida. La fase gaseosa atraviesa un electrofiltro, para que se elimina el polvo (polvo Cottrell). A continuación, el fósforo gaseoso se recupera completamente con un proceso de condensación. La fase gaseosa restante está formada principalmente por monóxido de carbono. Este gas se utiliza como gas de combustión en el mismo emplazamiento (por ejemplo, en los hornos de sinterización, sinterizado) y se vende a una central eléctrica cercana. El gas sobrante, en caso de que exista, se quema. La escoria líquida se extrae del horno de manera discontinua y produce un subproducto de escoria de fósforo (la mayor parte) y escoria de ferrofósforo (una cantidad menor). La escoria de fósforo se continúa procesando para utilizarla como material de cimentación de obras de construcción de grandes dimensiones, mientras que la escoria de ferrofósforo se usa como aditivo de acero en la industria del hierro y el acero. La eficiencia de recuperación de fósforo del proceso puede alcanzar aproximadamente un 94 %. El fósforo restante suele terminar en la escoria del horno (como fosfato sin reaccionar), y un porcentaje más reducido queda atrapado en el ferrofósforo (como aleación) y el polvo Cottrell.

Para producir ácido fosfórico a partir de fósforo elemental, el fósforo se debe introducir en un reactor con aire para oxidarlo a  $P_2O_5$ . El calor que produce esta reacción se utiliza para generar vapor de alta presión. Posteriormente, el  $P_2O_5$  entra en contacto con ácido fosfórico diluido, reacciona con el agua presente en el ácido y forma ácido fosfórico. Actualmente, para este proceso se utilizan dos configuraciones distintas. En una de ellas, el  $P_2O_5$  es absorbido por el ácido fosfórico diluido en la misma unidad de reacción en la cual se produce la oxidación del fósforo. En la otra configuración, que se emplea con mayor frecuencia, la reacción del  $P_2O_5$  en ácido fosfórico tiene lugar en una torre de absorción separada, que permite recuperar la energía en forma de vapor de alta presión. La producción de ácido fosfórico a partir de fósforo elemental sigue las siguientes reacciones:



#### Beneficios ambientales obtenidos

- Producción de ácido más puro.

## Efectos cruzados

En la Tabla 5.11 se incluye un ejemplo de los niveles de emisión y cogeneración del proceso. La Tabla 5.12 muestra los niveles de consumo típicos de la producción de  $H_3PO_4$  con un proceso térmico. Las principales fuentes de emisiones y residuos en la producción fósforo y ácido fosfórico a partir de fósforo elemental son las siguientes:

1. Sinterizado de los gránulos de roca de fosfato y secado de los coques en el horno de sinterización.

El gas residual del horno de sinterización contiene una gran variedad de contaminantes, como polvo, fluoruro, fosfato, metales pesados, radionucleidos,  $SO_2$  y  $NO_x$ . Los gases residuales de los hornos se depuran en sistemas de depuración de dos etapas y con circuitos de agua cerrados antes de ser liberados a la atmósfera. Para evitar la acumulación, los contaminantes se eliminan del flujo de agua de lavado circulante mediante un proceso de neutralización y consiguiente floculación y separación de los sólidos. Los sólidos obtenidos se devuelven al proceso a través de la estación de fangos (slurry) o de la roca de fosfato (después de secarlos).

2. Calcinación del polvo Cottrell, quemado del gas de combustión y drenado de la escoria líquida del horno de fósforo.

La fase gaseosa producida en el horno de fósforo contiene una cantidad considerable de polvo (llamado polvo Cottrell), que se elimina con un electrofiltro. Dado que en el proceso se emplean circuitos cerrados (reutilización de los flujos residuales), el polvo está enriquecido con metales pesados (principalmente zinc) y radionucleidos (como 210-Po y 210-Pb). El polvo se mezcla con agua y se recicla en la estación de fangos (slurry). Sin embargo, a causa del alto contenido en zinc, para evitar la acumulación excesiva se debe eliminar parte del polvo. Este polvo se calcina (emisión de polvo, F y  $P_2O_5$  a la atmósfera) y se almacena. En el futuro próximo, la unidad de almacenamiento quedará sustituida por una instalación de almacenamiento especial para todo tipo de residuos radioactivos.

Tras la recuperación del fósforo, el gas restante está compuesto principalmente por monóxido de carbono. Este gas se utiliza como gas de combustión en las mismas instalaciones (por ejemplo, en los hornos de sinterización) y se vende a una central eléctrica cercana. El gas sobrante, en caso de que exista, se quema y genera emisiones de  $SO_2$  y  $NO_x$  a la atmósfera.

Los gases que se producen durante el drenaje de las escorias líquidas del horno de fósforo se eliminan y se depuran con agua en un lavador Venturi antes de ser liberadas a la atmósfera.

Los efluentes del proceso que han estado en contacto con el fósforo se envían a la unidad de aguas residuales.

Después de la depuración (sedimentación, neutralización, floculación y separación de los sólidos formados), entre un 70 % y un 90 % del agua se recicla en el proceso. El porcentaje restante se depura con cal para eliminar el  $P_2O_5$  residual y, a continuación, se introduce en una planta de depuración biológica. Después de esta etapa de depuración, el agua se vierte al mar. Todos los sólidos se reciclan en el proceso.

3. Oxidación del fósforo en la planta de producción de ácido y eliminación del arsénico del ácido.

Los gases residuales de las torres de ácido están contaminados con trazas de  $P_2O_5$  y ácido fosfórico. Para minimizar las emisiones, estos efluentes se enfrián y se lavan con ácido y agua en circulación y, posteriormente, se depuran en un lavador Venturi (ácido diluido) y un separador de partículas. La purga del sistema de recuperación se reutiliza en la planta de purificación de ácido fosfórico húmedo o en la unidad de depuración de fangos (slurry). Los niveles de las emisiones de la planta de producción de ácido son bajos en comparación con las emisiones de la unidad de sinterización y la unidad de fósforo.

Según los campos de aplicación específicos a los que se destine el producto (por ejemplo, aditivos para alimentos y bebidas), las trazas de arsénico presentes en el ácido fosfórico se deben eliminar. Para ello, se añade sulfuro de hidrógeno sódico (NaHS) al ácido, que provoca la precipitación del arsénico como sulfuro de arsénico ( $As_2S_3$ ). Después de la separación y posterior tratamiento, se obtiene sulfuro de arsénico en forma concentrada, que se almacena como residuo químico peligroso.

Tabla 5.11: Niveles de emisión y cogeneración de la producción de  $H_3PO_4$  térmico. [29, RIZA, 2000]

Emisión o generación de		Por tonelada de $P_2O_5$	
		Nivel	Unidad
A la atmósfera	Fosfato (P)	0,6	kg
	Flúor (F)	0,1	
	Polvo	0,4	
	Cadmio	1,0	
	Plomo	6,0	g
	Zinc	5,9	
	Po-210	3,5	
	Pb-210	0,3	MBq
Al agua	Fosfato (P)	0,7	
	Flúor (F)	0,7	
	Cadmio	0,2	
	Mercurio	< 0,01	
	Arsénico	< 0,07	
	Metales pesados	14	
	Po-210	0,05	
	Pb-210	0,06	
Coproducto	Gas de combustión <sup>(1)</sup>	1500 – 1600	Nm <sup>3</sup>
	Escoria del horno de fósforo	3,2	t
Residuo	Polvo Cottrell	3,2	kg
	Torta de filtración de sulfuro de arsénico	0,1	

<sup>(1)</sup> En 1998 en torno a un 20 % de este gas se quemaba en antorchas

## Información operativa

En la Tabla 5.12 se indican los niveles de consumo típicos de la producción de  $H_3PO_4$  térmico.

Tabla 5.12: Niveles de consumo típicos de la producción de  $H_3PO_4$  térmico. [29, RIZA, 2000]

Consumo de	Por tonelada de $P_2O_5$	
	Nivel	Unidad
Roca de fósforo	3,0 – 3,4	t
	0,2 – 0,3	
	0,5 – 0,6	
Agua de proceso	40	m <sup>3</sup>
Refrigeración	120	
Electricidad	5700 – 6000	kWh
Gas natural	n.d.	
Vapor	n.d.	
n.d. = no disponible		

## Aplicabilidad

Actualmente, sólo un 20 % del fósforo producido se convierte en ácido fosfórico. En el pasado, una proporción considerable del ácido fosfórico térmico se destinaba a la producción de sales de fosfato de sodio. Sin embargo, cada vez más, el ácido fosfórico se está sustituyendo (por motivos económicos) por ácido fosfórico húmedo purificado. El ácido fosfórico térmico se produce casi exclusivamente para aplicaciones específicas que exigen un ácido con una pureza muy elevada, como el tratamiento de superficies metálicas en la industria de la microelectrónica y la acidulación de bebidas.

## Aspectos económicos

Mayores costes de producción por tonelada de  $H_3PO_4$  en comparación con los procesos por vía húmeda.

### Motivo principal para su aplicación

Requisitos de pureza del producto.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[29, RIZA, 2000], Thermphos International, Vlissingen.

## 5.5 MTD para el ácido fosfórico

Se considera MTD aplicar las MTD que se especifican en el apartado 1.5.

Se considera MTD para el almacenamiento aplicar las MTD que se especifican en [5, Comisión Europea, 2005].

En las instalaciones existentes que utilizan un proceso por vía húmeda, se considera MTD conseguir eficiencias de reducción de  $P_2O_5$  de entre el 94,0 y el 98,5 %, por ejemplo, aplicando una o varias de las técnicas siguientes:

- Proceso dihidrato o proceso dihidrato mejorado (véase el apartado 5.4.1);
- Aumento del tiempo de residencia (véase el apartado 5.4.1);
- Proceso de recristalización (véanse los apartados 5.4.3, 5.4.4 y 5.4.5);
- Purificación? (véase el apartado 5.4.6);
- Filtración de doble etapa (véanse los apartados 5.4.4 y 5.4.5);
- Reciclado del agua procedente de las pilas de fosfato (véase el apartado 5.4.1);
- Selección de la roca de fosfato (véanse los apartados 5.4.9 y 5.4.10).

Se considera MTD para las instalaciones nuevas alcanzar unas eficiencias de reducción de  $P_2O_5$  de 98,0 % o superior, por ejemplo, aplicando un proceso de recristalización del hemihidrato con doble filtración (véanse los apartados 5.4.4 y 5.4.5).

En los procesos por vía húmeda, es una MTD minimizar las emisiones de  $P_2O_5$  aplicando una o una combinación de las siguientes técnicas (véase el apartado 5.4.12):

- Separadores por arrastre (en caso de que se utilicen refrigeradores instantáneos (flash) a vacío o evaporadores de vacío);
- Bombas de anillo líquido con reciclaje del líquido del anillo al proceso;
- Lavado con reciclado del líquido de lavado.

Se considera MTD reducir las emisiones de polvo de la etapa de trituración de la roca, por ejemplo, aplicando filtros de tela o filtros de cerámica y alcanzar unos niveles de emisión de polvo de 2,5 – 10 mg/Nm<sup>3</sup> (véase el apartado 5.4.8).

Se considera MTD prevenir la dispersión del polvo de roca de fosfato utilizando cintas transportadoras cubiertas, instalaciones de almacenamiento interiores y limpiando/barriendo periódicamente los suelos de la planta y el muelle (véase el apartado 5.4.8).

Se considera MTD reducir las emisiones de fluoruros utilizando lavadores que funcionen con los líquidos adecuados y obtener niveles de emisión de entre 1 y 5 mg/Nm<sup>3</sup> (expresados como HF) (véase el apartado 5.4.7).

En los procesos por vía húmeda, es una MTD comercializar el fosfato y el ácido fluosilícico generados y, de no existir tal mercado, eliminarlos. Para obtener más información sobre las medidas preventivas y el reciclaje del agua de estas pilas, consulte el apartado 5.4.13).

En los procesos por vía húmeda se considera MTD impedir las emisiones de fluoruros al agua, por ejemplo utilizando un sistema de condensación indirecta o lavado con reciclado o comercializando el líquido de lavado (véase el apartado 5.4.7).

Se considera MTD depurar el agua residual aplicando una combinación de las siguientes técnicas (véase el apartado 5.4.7).

- Neutralización con cal;
- Filtración y, eventualmente, sedimentación;
- Reciclado de los sólidos en las pilas de fosfato yeso.

# Capítulo 6. Ácido Fluorhídrico

## 6.1 Información general

En la UE, la capacidad de producción se sitúa en torno a las 300.000 toneladas de HF por año. Cerca de un 80 % de la producción se genera en forma anhidra y el resto, en forma acuosa. La mitad de esta producción se utiliza internamente, como producto intermedio en las empresas productoras, mientras que la otra mitad se comercializa en el mercado libre. Las principales aplicaciones del ácido fluorhídrico, además de su uso como materia prima para fabricar fluorocarbonados, son los procesos de acero, cristal y alquilación en sectores industriales. El mercado se ha mantenido bastante estático en los últimos años. El HF también se emplea como materia prima para producir sales inorgánicas, hidroclorofluorocarbonados, perfluorocarbonados y fluoropolímeros.

En el mercado se comercializan clases de HF de distintas calidades, que pueden requerir diferentes medidas de purificación según los requisitos finales.

Durante los últimos 25 años, los productores han elaborado conjuntamente directrices y recomendaciones sobre la gestión y la producción seguras de HF, teniendo en consideración la naturaleza corrosiva y tóxica de esta sustancia.

Las instalaciones de la UE están ubicadas en la República Checa, Reino Unido, Alemania, Francia, Italia, España y Grecia. En la Tabla 6.1 se pueden consultar las distintas plantas de producción que existen en Europa. La mayoría se construyeron entre 1917 y 1989, pero en todas ellas se han realizado reformas significativas durante los últimos 12 años. El tamaño de las plantas varía entre menos de 5000 y más de 40 000 t/a. En Europa, hay unas 400 personas empleadas directamente en la fabricación de HF.

**Tabla 6.1: Plantas de producción de HF en Europa**  
[6, German UBA, 2000, 22, CEFIC, 2000, 24, Dreveton, 2000]

Empresa
Arkema, S. A., (antiguamente Atofina, S. A.), Pierre-Bénite
LANXESS, (antiguamente Bayer AG), Leverkusen
Derivados del flúor, S. A., Ontón
Fluorchemie Dohna GmbH, Dohna
Fluorchemie Stulln GmbH, Stulln
Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH
INEOS fluor Limited, Runcorn
Chemical Works Lubon, S. A., Lubon
Phosphoric Fertilizers Industry, S. A., Salónica
Solvay fluor GmbH, Bad Wimpfen
Solvay fluor Italia, Porto Marghera
Spolchemie AS, Ústi nad Labem

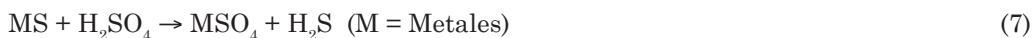
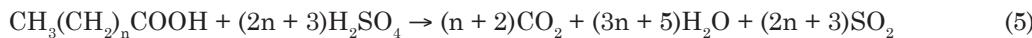
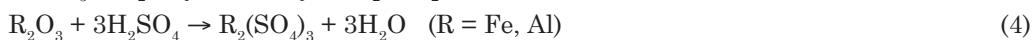
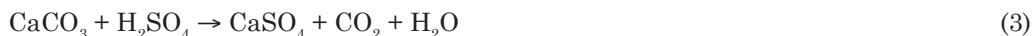
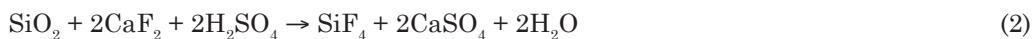
## 6.2 Procesos y técnicas aplicadas

### 6.2.1 Visión general

El fluoruro de hidrógeno y el ácido fluorhídrico se producen mediante un proceso de conversión de fluorita seca con ácido sulfúrico concentrado a elevadas temperaturas, de acuerdo con la siguiente reacción:



A causa de las impurezas que contiene la fluorita, se producen algunas reacciones secundarias, que se producen al mismo tiempo que la reacción principal y forman, por ejemplo, tetrafluoruro de silicio, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, agua y azufre elemental, siguiendo estas ecuaciones de reacción:



El  $\text{H}_2\text{S}$  que se forma con la reacción (7) se convierte en azufre con la reacción (8). El agua que generan estas reacciones se elimina de los gases de reacción por absorción en ácido sulfúrico. El óleum se añade para proporcionar el  $\text{SO}_3$  que reacciona según la ecuación (9) y mantener a un nivel constante la concentración de ácido sulfúrico que se alimenta al reactor.



Asimismo, también se puede producir HF a partir de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (véase el apartado 6.4.10).

## 6.2.2 Fluorita

[22, CEFIC, 2000]

La materia prima que se utiliza para la producción de HF es la fluorita, que se extrae con un contenido másico de  $\text{CaF}_2$  de entre un 30 % y un 60 % en el mineral crudo. Este mineral crudo se Tritura y el  $\text{CaF}_2$  se separa de los demás minerales mediante un proceso de flotación física en la mina. Los productos químicos de flotación que se utilizan en la actualidad son, principalmente, ácidos grasos vegetales saturados e insaturados. Estos productos permanecen en la fluorita, que debería contener, como mínimo, un 97 % de  $\text{CaF}_2$  para poderla utilizar como «espato ácido».

En la Tabla 6.3 se enumeran los componentes del espato ácido. Este producto, que no debería contener ninguna fracción de más de 0,2 mm de diámetro, se suministra al usuario como material a granel, con un contenido de agua aproximado del 10 % para minimizar la generación de polvo.

La fluorita se debe secar antes de introducirla en la planta de producción de fluoruro de hidrógeno. Este proceso se suele realizar en secadores de gas de combustión calentados directamente a unos 120 °C. También hay plantas que no utilizan ningún equipo de secado, sino que adquieren el espato directamente seco.

Tabla 6.2: Componentes del espato ácido [22, CEFIC, 2000]

Componente	Porción (contenido másico en %) Valores máximos aceptables
$\text{CaF}_2$	> 97,0
$\text{SiO}_2$	< 2,0
$\text{CaCO}_3$	< 2,0
Óxidos residuales (Fe y Al)	< 2,0
$\text{MgCO}_3$	< 1,0
$\text{BaSO}_4$	< 1,0
Sulfuros como S	< 0,05
Fosfatos como $\text{P}_2\text{O}_5$	< 0,2
Productos químicos de flotación (ácidos grasos saturados e insaturados)	< 0,3

### 6.2.3 Etapa de reacción y opciones para aumentar la capacidad

La Figura 6.1 proporciona una visión general de la producción de HF. Los procesos de HF que se utilizan actualmente suelen ser de funcionamiento continuo, con hornos rotatorios de gas de combustión calentados de forma indirecta. El  $\text{SO}_3$  se suministra en forma de óleum, que se mezcla con ácido sulfúrico concentrado nuevo (entre un 95 % y un 99 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), agua y sólidos que contienen ácido sulfúrico, que se reciclan después de ser utilizados como medio de depuración en el lavado de los gases de proceso y la sección de condensación de la planta. A partir de este punto, la mezcla se denomina «ácido sulfúrico de alimentación» y posee una concentración de entre un 90 % y un 95 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La energía de la reacción endotérmica se proporciona calentando la estructura de acero del horno hasta unos 450 °C.

Toda la planta de HF se mantiene bajo succión para minimizar las emisiones de HF. Los reactores deben estar correctamente precintados para evitar que se introduzca aire y, de este modo, minimizar el volumen del gas residual [22, CEFIC, 2000].

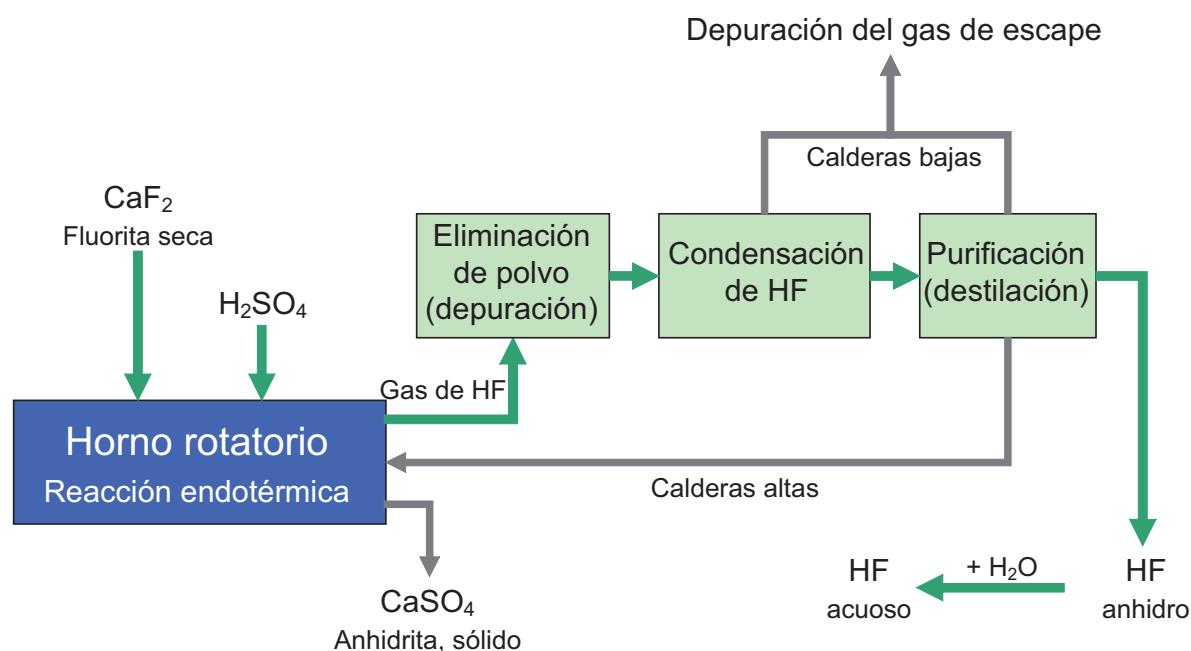


Figura 6.1: Visión general de la producción de HF.  
La figura se basa en [22, CEFIC, 2000] y [20, Eurofluor, 2005]

Con esta configuración, para producir una tonelada de HF por día, se deben calentar entre 5 y 10 m<sup>2</sup> de la superficie del horno. La fluorita seca no se mezcla fácilmente con el ácido sulfúrico a causa de los productos químicos de flotación que contiene. En la Tabla 6.3 se muestran las opciones que permiten alcanzar una capacidad de producción de HF más elevada con un horno determinado, y en la Figura 6.2 se pueden observar las distintas opciones, incluido el suministro de energía y la recuperación de calor. En la mayoría de instalaciones, el consumo energético se reduce con un proceso de recuperación de calor, precalentando el aire que se suministra al quemador principal en un recuperador y utilizando el gas de combustión del horno de rotación como fuente de calor. La producción de la solución de HF aumenta el consumo de combustible, debido al mayor nivel de  $\text{H}_2\text{O}$  presente en el horno.

Tabla 6.3: Opciones para alcanzar una mayor capacidad de producción en un horno determinado

Precalentado del $\text{H}_2\text{SO}_4$	
Prereactor (mezcladora)	Mezcla de la fluorita y el ácido sulfúrico de alimentación en un prereactor calentado de forma indirecta antes de introducir la masa parcialmente reaccionada en el horno rotativo. En el prereactor, la mezcla de reacción en estado líquido adquiere una consistencia pastosa y pegajosa, extremadamente corrosiva y abrasiva. Para reducir la corrosión, es necesario poseer conocimientos específicos sobre los materiales de construcción. El uso de prereactores puede reducir considerablemente la zona de la superficie del horno que se debe calentar, normalmente, hasta un 30 %
Calcinación	Calcinación de la fluorita seca con un proceso de calentamiento directo con gases de combustión que contengan oxígeno a 400 – 450 °C. El espate calcinado no contiene elementos orgánicos; el 95 % se queman y generan $\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}$ , y el 5 % se emiten como productos de craqueo, que se pueden alimentar fácilmente con el ácido sulfúrico. Con este proceso se evita la formación de $\text{SO}_2$ y la superficie calentada del horno necesaria para producir una tonelada de HF/d se reduce a 2,5 – 3 $\text{m}^2$

Los gases de proceso se pueden liberar en la entrada del horno o en el punto donde se libera la anhidrita. En el primer caso, la temperatura de los gases de proceso que salen del reactor se sitúa en torno a los 150 °C y, en el segundo caso, en torno a los 220 °C, donde la temperatura de la anhidrita oscila entre 200 °C y 220 °C.

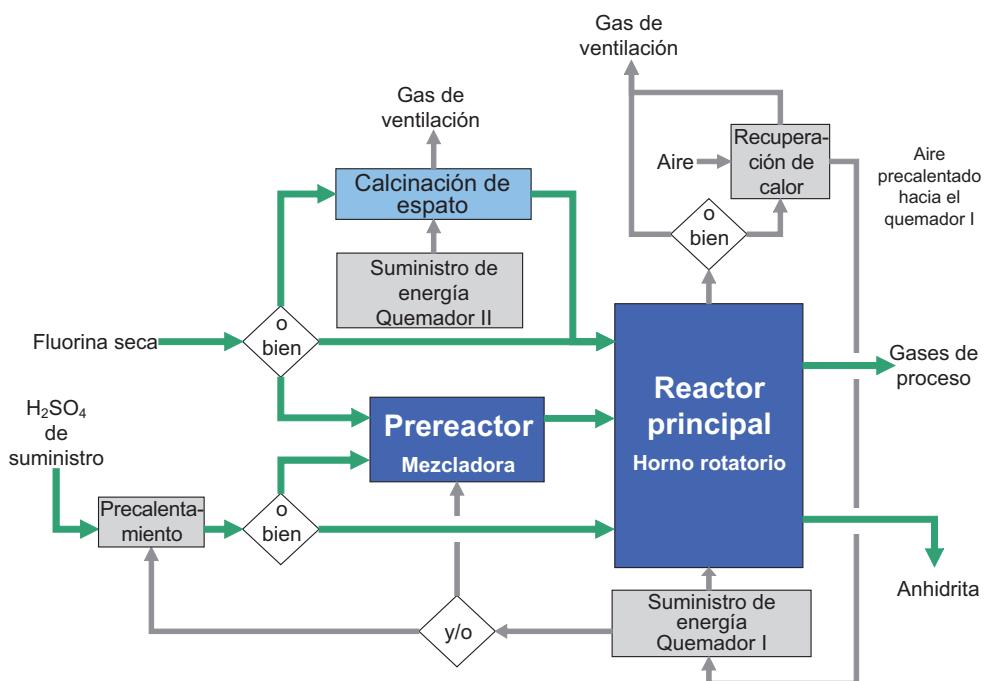


Figura 6.2: Aumento de la capacidad de producción de un horno determinado y suministro/recuperación de energía [22, CEFIC, 2000]

#### 6.2.4 Depuración del gas de proceso

Los gases de proceso que salen del reactor contienen, además de polvo y aire,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , gas sulfúrico,  $\text{SiF}_4$  y otros, y las cantidades dependen de la calidad de la fluorita utilizada. Las funciones principales de esta sección de la planta de HF son:

- Eliminar el polvo de  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$ ;
- Condensar el HF;
- Eliminar las impurezas del HF crudo de puntos de ebullición bajos y altos.

Existen posibilidades diferentes para alcanzar estos objetivos, como se puede observar en la Figura 6.3.

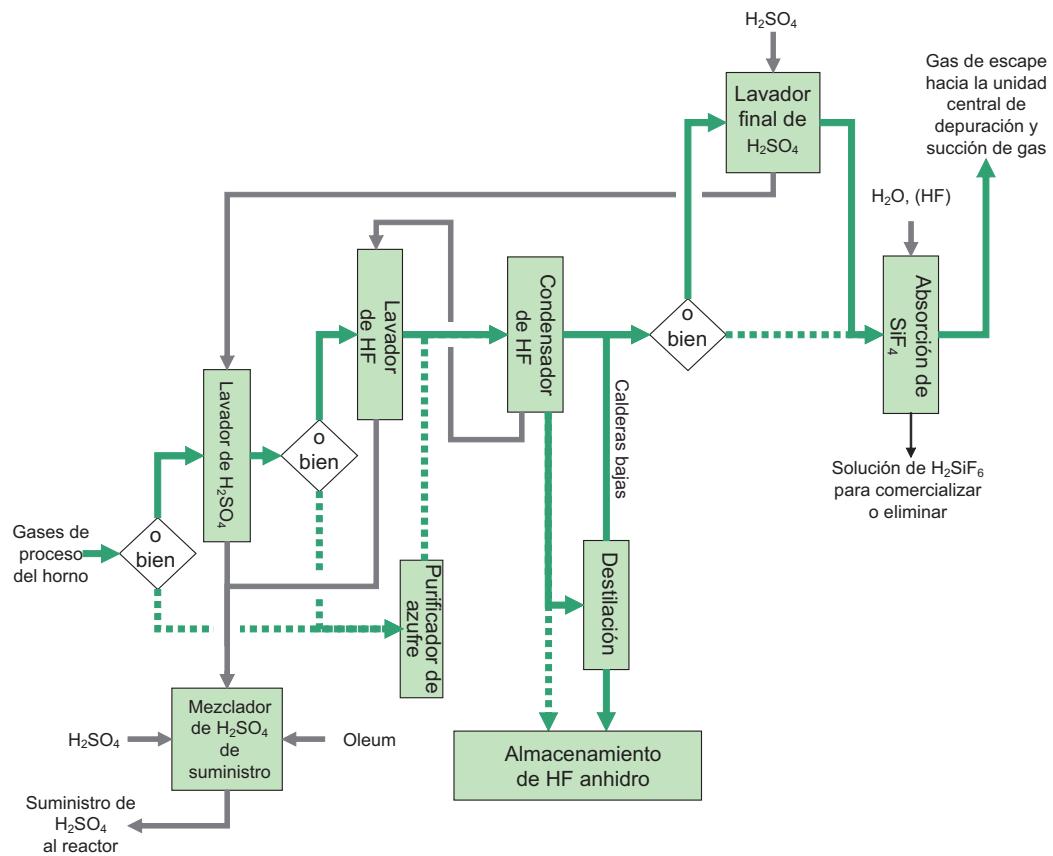


Figura 6.3: Opciones de depuración del gas de proceso [22, CEFIC, 2000]

En la mayoría de plantas, los gases de proceso se depuran primero en una columna de prepurificación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para eliminar el polvo y el agua y enfriar el gas por debajo de 100 °C. La depuración secundaria y la refrigeración se realizan con HF líquido para eliminar el polvo, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el agua residuales, y enfriar el gas hasta unos 20 °C. En este lavador de HF, el gas sulfúrico se desublima parcialmente. Como alternativa, también se puede evitar el uso de los dos lavadores o bien utilizar sólo el segundo lavador y encauzar los gases a través de un purificador de azufre refrigerado. El lavador de HF y el purificador de azufre se deben limpiar periódicamente para eliminar cualquier rastro de azufre desublimado. La frecuencia de limpieza dependerá de la calidad de la materia prima.

A continuación, los gases purificados y refrigerados se introducen en condensadores utilizando agua fría o salmuera como medio de refrigeración. En este punto, la mayor parte del HF se licua. Una parte del líquido de HF se introduce en el lavador de HF, mientras que el porcentaje restante, que representa la producción de HF, se conduce hasta la zona de almacenamiento o la columna de destilación para eliminar las sustancias disueltas de baja ebullición, principalmente  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$ . Cuando estas sustancias salen de la columna se mezclan con los gases residuales de los condensadores y atraviesan el lavador final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , donde se recupera la mayoría del HF. Posteriormente, los gases residuales se introducen en un absorbedor de  $\text{SiF}_4$ , que permite obtener  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  en forma de solución acuosa. En las plantas que no disponen de lavador final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se produce ácido de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  con un contenido de HF relativamente alto.

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  refrigerado procedente del lavador final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que contiene HF disuelto, se introduce en el primer lavador de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (columna de prepurificación), donde se calienta al entrar en contacto con los gases de proceso del horno. El ácido del lavador se mezcla en un recipiente que contiene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nuevo y óleum, y se genera  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de alimentación para el proceso de reacción.

Dependiendo de la calidad del HF después de la destilación de las sustancias de baja ebullición y de la calidad necesaria para el uso final, puede resultar necesario aplicar un segundo proceso de destilación para

eliminar las sustancias de alta ebullición, principalmente  $H_2O$  y  $H_2SO_4$ . Puesto que el HF se debe evaporar en su totalidad, esta destilación requiere una cantidad de energía considerable, que se estima en 350 kg de vapor por tonelada de HF (0,6 GJ/t de HF). La cantidad correspondiente de energía de refrigeración necesaria para condensar el HF también se debe tener en cuenta. El HF líquido que sale del condensador superior es HF puro. Una parte de este HF se mezcla con agua para producir HF de distintas condensaciones: 85 %, 73 %, 60 % y 40 %. Puesto que la mezcla es muy exotérmica, es necesario disponer de los sistemas de refrigeración suficientes para evitar las pérdidas de HF por evaporación. Para producir HF de calidad electrónica de alta pureza a partir del HF de calidad técnica, es necesario disponer de instalaciones especiales y aplicar técnicas analíticas sofisticadas.

### **6.2.5 Depuración del gas de cola**

La cantidad de gases de cola que se deben depurar depende de la composición de la fluorita. El tratamiento de absorción con agua y/o absorción cáustica de los gases de cola produce un efluente acuoso neutralizado que contiene sulfatos y fluoruros, por ejemplo, impurezas de sílice en la fluorita, que permanecerán en la anhidrita o se liberarán en forma de  $SiF_4$  en los gases de cola. Para reducir las concentraciones de  $SO_4^{2-}$  y  $F^-$ , se aplican técnicas de precipitación con compuestos de calcio y separación sólido/líquido, que permiten obtener un residuo sólido ( $CaSO_4$ ,  $CaF_2$ ) que se puede combinar con el flujo principal de coproducto de anhidrita. La absorción con agua del  $SiF_4$  produce  $H_2SiF_6$  acuoso, que en algunos casos se puede comercializar o utilizar como material de alimentación para fabricar fluoruros o silicofluoruros. El  $H_2SiF_6$  también se puede combinar químicamente para producir  $CaF_2$  y sílice.

### **6.2.6 Coproducto de anhidrita**

El proceso genera anhidrita,  $CaSO_4$ , que se puede utilizar posteriormente como producto comercial en la industria del cemento o como aglutinante para revestimientos de suelo después de recibir un tratamiento de distintas complejidades y efectos cruzados (después de la neutralización). Gracias a este aprovechamiento, se reduce la cantidad de residuos a eliminar [6, German UBA, 2000]. Si no se puede comercializar, la anhidrita se debe eliminar.

### **6.2.7 Almacenamiento y gestión del producto**

El HF anhídrico es un líquido con una temperatura de ebullición de 19,5 °C. El HF se puede mantener líquido conservándolo a bajas temperaturas, preferiblemente a menos de 15 °C, refrigerándolo o instalando condensadores en las tuberías de ventilación del almacenamiento, que condensen el HF evaporado. El HF líquido se suele almacenar en depósitos de acero al carbono a presión atmosférica. Una delgada capa protectora de  $FeF_2$  se forma rápidamente y previene la corrosión. Para evitar la erosión de esta capa de  $FeF_2$ , la velocidad del líquido en las tuberías no debe superar 1 m/s.

El HF ácido con una concentración de, como mínimo, un 70 % se almacena en depósitos de acero al carbono. El ácido con unas concentraciones inferiores al 70 % se almacena en depósitos de acero revestido o bien en depósitos de polietileno.

## **6.3 Niveles de emisión y consumo actuales**

### **6.3.1 Niveles de consumo**

En la Tabla 6.4 se pueden observar los niveles de consumo registrados en la producción de HF.

Tabla 6.4: Niveles de consumo registrados en la producción de HF

Consumo de		Por tonelada de HF	Observaciones	Referencias	
Materias primas	Fluorita (CaF <sub>2</sub> )	2100 – 2200 kg	Of CaF <sub>2</sub>	[22, CEFIC, 2000]	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2600 – 2700 kg	De H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 100 % equivalente		
Productos químicos auxiliares	NaOH		Para la depuración alcalina	[22, CEFIC, 2000]	
	Ca(OH) <sub>2</sub> , CaO		Para la neutralización		
Recursos	Vapor	150 – 800 kg	Para la destilación, el calentamiento del horno, la refrigeración/condensación del HF.	[22, CEFIC, 2000]	
	Agua de proceso	0,5 – 25 m <sup>3</sup>			
	Agua de refrigeración	30 – 100 m <sup>3</sup>	Según un conjunto de datos recogidos en 1999 en 11 empresas en relación con el consumo de combustible:		
	Electricidad	150 – 300 kWh			
	Refrigeración	2 – 3 GJ	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 7 plantas con unos niveles de 4,5 y 6,5 GJ/t de HF</li> <li>• 2 plantas con unos niveles de &lt; 4,5 GJ/t de HF</li> <li>• 2 plantas con unos niveles de &gt; 7 GJ/t de HF</li> </ul>		
		Combustible	4 – 10 GJ		

### 6.3.2 Niveles de emisión a la atmósfera

En la Tabla 6.5 se incluyen los niveles de emisión de polvo registrados en la producción de HF. La Tabla 6.6. muestra los niveles de emisión de SO<sub>2</sub> y HF registrados.

Tabla 6.5: Niveles registrados de emisión de polvo en la producción de HF

Emisión de	kg/t de HF	Observaciones	Referencias
Polvo	CaF <sub>2</sub>	0,05 – 0,1 Emisiones medias de los gases de combustión de los secadores calentados de forma directa y/o de los gases transportados neumáticamente, depurados con ciclones y filtros. Los máximos valores medios son de 0,50 kg/t de HF, dependiendo de la extensión de las cintas transportadoras y el número de silos de almacenamiento (concentraciones medias anuales de 24 – 45 mg/Nm <sup>3</sup> )	[22, CEFIC, 2000]
		0,01 – 0,05 Planta sin sección de secado, donde la fluorita ha recibido un secado previo. El valor máximo es de 0,15 kg/t de HF (concentraciones medias anuales de 10 – 20 mg/Nm <sup>3</sup> )	
		Si se calcina el espato, que requiere una ventilación adicional, aumentan las emisiones de polvo (normalmente 0,005 kg/t de HF) y las emisiones de compuestos de carbón orgánico (aproximadamente 0,1 kg/t de HF)	
	< 0,07	Filtración de polvo de CaF <sub>2</sub>	[6, German UBA, 2000]
	CaSO <sub>4</sub>	0,05 – 0,1 De un proceso de neutralización de la anhidrita y tratamientos adicionales, que se deben aplicar incluso cuando el producto se deposita en vertederos o se vierte a los ríos o al agua del mar. El tratamiento de eliminación de contaminantes incluye ciclones, filtros y/o lavadores húmedos.	[22, CEFIC, 2000]
		Máximo: 0,25 kg/t de HF, dependiendo del tipo de tratamiento	
	CaO y/o Ca(OH) <sub>2</sub>	< 0,001 Para reducir las emisiones de polvo generado durante el manejo del CaO y/o Ca(OH) <sub>2</sub> , necesarios para la neutralización de la anhidrita, se emplea un equipo de filtración	
	CaF <sub>2</sub>	Valores medios: 25,6 mg/Nm <sup>3</sup> (2000), 13 mg/Nm <sup>3</sup> (2004). Se alcanzaron: 3,4 – 4,2 mg/Nm <sup>3</sup> (muestreo oficial en 2004)	Solvay, Bad Wimpfen
		Valores medios: 35 mg/Nm <sup>3</sup> (2001), 15 mg/Nm <sup>3</sup> (2004)	Fluorchemie, Stulln
		Valores medios: 15,9 mg/Nm <sup>3</sup> (2000), 18,8 mg/Nm <sup>3</sup> (2003)	Fluorchemie, Dohna

Tabla 6.6: Emisiones registradas de SO<sub>2</sub> y fluoruros

Emisión de	kg/t de HF	Observaciones	Referencias
SO <sub>2</sub>	0,010	Media anual, depuración alcalina, concentración < 20 mg/m <sup>3</sup> , otros parámetros de esta planta: (por tonelada de HF) NO: 0,325 kg, NO <sub>2</sub> : 0,056 kg, CO: 0,054 kg	[6, German UBA, 2000]
	0,007	Medias anuales, depuración alcalina, concentración < 20 mg/m <sup>3</sup>	
	0,017	Nuevos datos: < 0,020 kg SO <sub>2</sub> /t de HF con concentraciones < 10 mg/m <sup>3</sup>	[28, Comentarios sobre D2, 2004]
	0,3-0,5	Depuración con agua, máximo: 1 kg/t de HF	[22, CEFIC, 2000]
	0,001- 0,01	Depuración alcalina, máximo: 0,065 kg/t de HF	
Fluoruros como HF	0,002	Medias anuales, depuración alcalina, concentración < 5 mg/m <sup>3</sup>	[6, German UBA, 2000]
	0,005		
	0,002	Nuevos datos: < 0,002 kg de HF/t de HF con unas concentraciones < 0,6 mg/m <sup>3</sup>	[28, Comentarios sobre D2, 2004]
	0,005 – 0,015	Máximo: 0,1 kg/t de HF. Los niveles de emisión dependen de la efectividad y la complejidad de la absorción y el tratamiento de la anhidrita	[22, CEFIC, 2000]

### 6.3.3 Efluentes líquidos y residuos sólidos

En la Tabla 6.7 se incluyen los niveles registrados de emisión de efluentes líquidos de la producción de HF. En la Tabla 6.8 se muestran los niveles registrados de residuos sólidos.

**Tabla 6.7: Niveles registrados de emisión de efluentes líquidos de la producción HF**

Parámetro	kg/t de HF	Observaciones	Referencias
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,7 – 20	La cantidad de gases de cola que se deben tratar depende de la composición de la fluorita.	
Fluoruro	0,07 – 1		
SS	0,1 – 1	El tratamiento de absorción con agua y/o absorción cáustica de los gases de cola produce un efluente acuoso neutralizado. Neutralización con cal, adición de agentes de coagulación, sedimentación, filtración [6, German UBA, 2000]	[22, CEFIC, 2000]

**Tabla 6.8: Niveles registrados de emisión de residuos sólidos de la producción de HF**

Parámetro	kg/t de HF	Observaciones	Referencias
CaSO <sub>4</sub>	en torno a 3700	Si no se puede comercializar como coproducto de desecho. El CaSO <sub>4</sub> contiene H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sin reaccionar	[22, CEFIC, 2000]
	5 – 50	Sólidos de la precipitación de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y F <sup>-</sup> de los efluentes del lavador. Esta cantidad se puede combinar con el flujo principal de coproducto de anhidrita	
CaF <sub>2</sub>	6 – 70		

## 6.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD

### 6.4.1 Diseño de la transferencia de calor

#### Descripción

Unos de los problemas principales de la transferencia de calor en la producción de HF proviene de la limitación de suministrar energía suficiente para la reacción principal. Esta limitación se debe a:

- Las propiedades de los productos en polvo, que adquieren un estado viscoso y adherente, y los productos corrosivos, que limitan la selección de los materiales;
- La amplia zona superficial del equipo, que comporta unas pérdidas notables de calor, junto con las limitaciones de temperatura de la pared a causa de la corrosión y la resistencia mecánica de la maquinaria.

La Tabla 6.9 muestra cuatro opciones para mejorar la transferencia de energía. Véase también la Figura 6.2.

Tabla 6.9: Opciones para mejorar la transferencia energética a la reacción principal

	Proceso	Descripción
0	<b>Proceso básico</b>	En el proceso básico, la fluorita seca y el ácido sulfúrico de alimentación se introducen directamente, con una proporción determinada, en un horno rotatorio. Toda la energía necesaria para la reacción endotérmica se suministra calentando la estructura del horno. Este calentamiento indirecto aumenta la temperatura del gas de calentamiento generado por los niveles de producción necesarios expresados en t de HF/m <sup>2</sup> de la zona superficial del horno. Como consecuencia, en algunos casos, se pueden obtener unos niveles de corrosión del horno más elevados y unas calidades de anhidrita y HF crudo más bajas.
1	<b>Camisas dobles y control optimizado del perfil de temperatura</b>	La primera mejora de este proceso básico consiste en instalar varias camisas dobles alrededor del horno rotatorio e introducir los gases de calentamiento en el horno a unas temperaturas descendientes, desde la entrada a la salida del horno. De este modo, se puede ejercer un mejor control del perfil de la temperatura dentro del horno, además de optimizar el consumo energético. Esta mejora sólo resulta rentable en las plantas nuevas, ya que la inversión que requiere modificar la camisa y las tuberías vinculadas a ella en una unidad existente no resulta viable económicamente.
2	<b>Precalentamiento del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	La segunda mejora se consigue precalentando el H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> antes de introducirlo en el horno. El precalentamiento del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> suele ser sencillo, pero si contiene HF se deberán utilizar materiales de construcción especiales.
3	<b>Precalentamiento de la fluorita</b>	Para el precalentamiento indirecto de la fluorita en polvo es necesario disponer de un equipo más complejo. El porcentaje de polvo arrastrado (del precalentador o del horno) aumenta considerablemente cuando se incrementa la temperatura de la fluorita, debido a la mayor reactividad de los reactivos calientes, que a su vez limita la temperatura máxima. El precalentamiento directo se puede realizar calcinando la fluorita calentándola directamente con gases que contengan oxígeno a una temperatura aproximada de 400 °C a 450 °C. Esta opción ofrece la ventaja de eliminar la mayoría de productos químicos de flotación y, de este modo, el producto resultante se mezcla más fácilmente con el ácido sulfúrico de alimentación y aumenta el índice de reacción. Como consecuencia, la carga de trabajo del horno se reduce considerablemente. El inconveniente es que la maquinaria necesaria para calcinar la fluorita requiere una inversión significativa.
4	<b>Prereactor</b>	Otra mejora consiste en introducir las materias primas en un prereactor antes de depositarlas en el horno. El equipo rotativo, que está diseñado para mezclar y calentar los reactivos para conseguir un porcentaje de conversión del CaF <sub>2</sub> de aproximadamente un 50 %, tiene un precio elevado, ya que es un equipo complejo y está fabricado con aleaciones especiales resistentes a la corrosión. En este equipo se introducen reactivos adherentes, corrosivos y calientes y, por lo tanto, está sujeto a un elevado nivel de corrosión. La sustancial conversión de CaF <sub>2</sub> en el prereactor produce dos consecuencias positivas importantes: reduce la carga de trabajo del horno y elimina casi por completo el estado pastoso y adherente en el horno, lo cual permite mejorar la transferencia de calor y evitar problemas de incrustación. Si se utiliza un prereactor, se pueden reducir las temperaturas del gas de calentamiento y, con ello, los riesgos de corrosión en el horno para conseguir una reacción más estable.

### Beneficios ambientales obtenidos

Aumento de la eficiencia.

### Efectos cruzados

La siguiente numeración hace referencia a la Tabla 6.9.

3) El punto débil de este proceso es la emisión a la atmósfera de entre un 2 % y un 5 % de los productos químicos de flotación como carbono orgánico en forma de productos de craqueo.

### Información operativa

No se ha obtenido información.

## **Aplicabilidad**

La numeración de la siguiente lista hace referencia a la Tabla 6.9.

- 1) aplicable en instalaciones nuevas y existentes;
- 2) aplicabilidad general;
- 3) aplicabilidad general;
- 4) aplicabilidad general.

## **Aspectos económicos**

La numeración de la siguiente lista hace referencia a la Tabla 6.9.

- 1) costes de inversión muy elevados para las instalaciones existentes;
- 2) costes de inversión relativamente bajos;
- 3) costes de inversión elevados;
- 4) inversión considerable, elevados costes de mantenimiento.

## **Motivo principal para su aplicación**

Optimización del proceso e incremento de la capacidad de la planta con un horno determinado. Reducción de los riesgos de corrosión y mayor estabilidad de reacción.

## **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[22, CEFIC, 2000], Lanxess (precalentamiento de la fluorita), Arkema (mezclado para un horno), Derivados del flúor, S. A. (precalentamiento del  $H_2SO_4$ ).

## **6.4.2 Recuperación energética del calentamiento del horno**

### **Descripción**

La temperatura del gas de salida de la estructura del horno asciende a unos 400 °C, dependiendo del índice de producción de HF (expresado en t de HF/m<sup>2</sup> de superficie de la estructura del horno). Existen varios sistemas de recuperación de calor para eliminar el exceso de calor y reducir la temperatura del gas a 200/250°C. El calor recuperado se utiliza para precalentar los reactivos de entrada, el aire de combustión u otros fluidos en la unidad de producción.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Ahorros energéticos. Se estima que la energía recuperada en toda las instalación representa aproximadamente un 20 % del total de energía utilizada.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

## **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general en instalaciones nuevas.

La instalación de un sistema de recuperación en una planta existente puede quedar restringida por limitaciones técnicas en algunos casos concretos. Aún cuando resulta factible instalar un sistema de recuperación, los costes asociados y las modificaciones pertinentes suelen ser desproporcionados en comparación con los ahorros reales de energía.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

### **Motivo principal para su aplicación**

Ahorros energéticos y reducción de los costes.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[22, CEFIC, 2000].

## **6.4.3 Valorización de la anhidrita**

### **Descripción**

Junto con el fluoruro de hidrógeno, se produce una cantidad sustancial de sulfato de calcio en forma de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$  sin cristalización del agua). Normalmente, este producto se utiliza como materia prima, aunque existen múltiples usos potenciales para la anhidrita sintética: yeso calcinado, aglutinante para revestimiento de suelos, aditivos para la industria del cemento, agricultura, rellenos para plásticos, ladrillos porosos, etc. La anhidrita es el material más utilizado en algunas de estas aplicaciones, pero por varios motivos, como la competencia de las materias primas, el miedo al cambio y la calidad, la producción de anhidrita siempre supera la demanda. El método más común para eliminar la cantidad sobrante de anhidrita es depositarla en vertederos. Sin embargo, en tres plantas europeas, la anhidrita se dispersa en aguas superficiales o en el mar.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Si se utiliza anhidrita como materia prima, disminuye la necesidad de eliminarla vertiéndola al medio.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. Los coproductos de sulfato de calcio deben competir en mercados libres con la anhidrita natural y sintética y el cemento. Por lo tanto, la recuperación resulta más sencilla en los países donde la anhidrita natural o el yeso son escasos. En algunos casos, la calidad de la anhidrita no alcanza la calidad de otros productos. Las condiciones para la reutilización de la anhidrita como materia prima dependen de las propiedades físicas y de la estructura de las concentraciones de impurezas del producto. En muchos casos, es necesario mejorar la calidad de la anhidrita, factor que aumenta los costes del material. La anhidrita compite con los materiales naturales. Por ejemplo, a pesar de que la anhidrita presenta algunas ventajas como aglutinante para revestimientos de suelos frente al cemento, que se utiliza con mayor frecuencia, las costumbres y prácticas locales dificultan la creación de un mercado y, por lo tanto, el mercado se resiente.

### **Aspectos económicos**

Reducción de los costes.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[22, CEFIC, 2000].

#### 6.4.4 Valorización del ácido fluosilícico

##### Descripción

La absorción de  $\text{SiF}_4$  en soluciones de ácido fluorhídrico produce entre un 25 % y un 35 % de solución de calidad técnica de ácido fluosilícico. Los posibles usos de este producto son:

- Uso directo en la fluoración de agua potable;
- Producción de hexafluorosilicatos de sodio, potasio, magnesio, plomo, cobre, zinc, amonio;
- Producción de fluoruro sódico;
- Producción de criolita (hexafluoroaluminato de sodio), hexafluoroaluminato de potasio y fluoruro de aluminio, para la producción de aluminio;
- Dependiendo de la magnitud que se pretenda alcanzar, producción de HF.

##### Beneficios ambientales obtenidos

No es necesario verter el subproducto al medio.

##### Efectos cruzados

No se consideran probables.

##### Información operativa

No se ha obtenido información.

##### Aplicabilidad

Puesto que compite con los subproductos procedentes del grabado de cristal con producción de HF y ácido fosfórico, y que la demanda es limitada, el exceso de producción se neutraliza con cal para generar  $\text{CaF}_2$  y  $\text{SiO}_2$  antes de depositarlos en vertederos.

Para obtener más información sobre la producción de HF a partir de ácido fluosilícico, consulte el apartado 6.4.10.

##### Aspectos económicos

Reducción de los costes.

##### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes.

##### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[22, CEFIC, 2000, 24, Dreveton, 2000, 25, Davy, 2005].

#### 6.4.5 Calcinación del espato

##### Descripción

Un 25 % del combustible total se utiliza en un quemador separado para calcinar la fluorita de alimentación. El espato entra en contacto a contracorriente con los gases de combustión, que se encuentran a unos 900 °C, y se calienta hasta alcanzar aproximadamente 400 °C. Los gases salen del calcinador a una temperatura aproximada de 110 °C. Debido al elevado aporte energético de la alimentación del horno rotatorio, las dimensiones del horno pueden ser relativamente pequeñas.

**Beneficios ambientales obtenidos**

La reacción entre los productos químicos de flotación y el ácido sulfúrico no produce SO<sub>2</sub>.

**Efectos cruzados**

Emisión de entre un 2 % y un 5 % de los productos químicos de flotación como carbono orgánico en forma de productos de craqueo.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Dada la elevada reactividad del espato a altas temperaturas, los reactivos se deben enviar directamente al horno, sin pasar por un prereactor. Por lo tanto, no se obtienen las ventajas que proporciona un prereactor; por ejemplo, el proceso es bastante sensible a las variaciones de la proporción de alimentación y las concentraciones de ácido, que pueden producir un nivel significativo de incrustaciones en el horno.

**Aspectos económicos**

El coste de inversión de un proceso de calcinación de espato es entre un 50 % y un 100 % mayor que el coste de inversión de un prereactor. Esta diferencia puede quedar parcialmente compensada gracias a la reducción del consumo de combustible y los costes de mantenimiento en comparación con los del prereactor.

**Motivo principal para su aplicación**

Aumento de la capacidad de la planta con un horno existente.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[22, CEFIC, 2000].

**6.4.6 Depuración de los gases de cola: fluoruros****Descripción**

El HF gaseoso se absorbe fácilmente en agua o soluciones alcalinas. La absorción es exotérmica. Con agua pura, se produce una solución ácida que se puede reutilizar en el mismo emplazamiento. La depuración de un gas de ventilación que contenga HF se puede realizar con un absorbedor con agua a contracorriente de un sólo paso. Normalmente, la concentración y el flujo del gas de ventilación son variables y, por lo tanto, el equipo de absorción (con frecuencia, una torre de relleno fijo) debe estar diseñado para trabajar con unas condiciones máximas de flujo de gas y una cantidad mínima de flujo líquido, para garantizar que el relleno se humedece correctamente. Como consecuencia, se generan grandes flujos de efluente líquido sin que sea posible valorizar el HF absorbido.

El flujo líquido también se puede aumentar recirculando una parte del líquido pulverizado, que permite obtener una concentración más elevada del HF en el líquido y recuperar parte de la producción. En este caso, la concentración del HF en el gas en el punto de salida del equipo es un valor distinto de cero, mientras que la concentración de HF en el gas de salida obedece al equilibrio termodinámico, que depende de la composición y la temperatura del líquido. Además de la concentración de HF correspondiente al equilibrio termodinámico, se pueden producir otras fuentes de emisiones ácidas. Estas emisiones pueden proceder de la canalización del gas en el equipo, cuando el gas no absorbido sale de la unidad de absorción, o de gotitas ácidas líquidas presentes en el flujo de gas. Estos últimos problemas no suelen ocurrir si se emplea una solución alcalina para el proceso de absorción, aunque no es posible recuperar el gas absorbido. También se puede emplear un separador de partículas después del lavador. Cuando las soluciones de HF se deban recuperar y se deba garantizar una emisión de gas muy reducida, se recomienda utilizar un sistema de absorción en dos etapas.

### Beneficios ambientales obtenidos

Para obtener más información sobre los niveles de emisión que se pueden alcanzar con distintas configuraciones de lavador, consulte la Tabla 6.10.

La depuración alcalina también reduce sustancialmente la emisión de SO<sub>2</sub> [6, German UBA, 2000].

**Tabla 6.10: Niveles de emisión de fluoruro que se pueden alcanzar con distintas configuraciones de lavador [22, CEFIC, 2000]**

Configuración del lavador	Nivel de emisión de fluoruro como HF en mg/Nm <sup>3</sup>	Coste estimado
Una sola etapa, absorción de una sola etapa con gran cantidad de pulverizadores de agua de repuesto o agua en varias etapas	5 – 10	La maquinaria necesaria es muy simple (no requiere ni recirculación ni control de temperatura). Los costes de inversión también son moderados
Agua, una sola etapa, circuito cerrado con producción de solución de HF	La concentración de HF en el gas de salida depende de la concentración de ácido en el circuito y, por lo tanto, suele ser necesario emplear un segundo lavador para depurar el gas residual	El ácido resultante se purga y se puede reutilizar para otros propósitos, con concentraciones de hasta un 20 %. Puede resultar necesario controlar la temperatura refrigerando la solución recirculada
Absorción con agua en dos etapas	Bajos niveles de emisión	
Absorción alcalina en fase líquida (una sola etapa)	Normalmente 1 – 5	
Combinación de absorción con agua y alcalina	Normalmente 1 – 5	Los costes de inversión son elevados (más del doble que la absorción con agua, debido a la instrumentación de control necesaria)
Absorción alcalina sólida	< 5 mg	Para pequeñas corrientes de efluente, resulta una opción económica

### Efectos cruzados

Consumo de energía, agua y, en el caso de la depuración alcalina, productos químicos.

### Información operativa

El equipo necesario para la absorción de HF suele estar fabricado con acero con forro interior de caucho o PVC macizo, polipropileno o polietileno (o bien fibra de vidrio reforzada).

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. La depuración con agua o con una solución alcalina es una técnica consolidada y probada.

La *absorción alcalina en fase líquida* (una sola etapa) resulta suficiente para flujos de HF limitados o intermitentes. Si se utiliza esta configuración, no se puede recuperar ni el HF ni el álcali. Además, las elevadas cantidades de NaF en el agua residual pueden representar un problema. Por lo tanto, esta solución no se recomienda para grandes cantidades HF continuas de. En este caso, se prefiere la combinación de absorción con agua y absorción alcalina.

La *absorción alcalina sólida* en un lecho fijo es una opción económica para pequeñas corrientes de efluente de gases húmedos que contengan HF.

### Aspectos económicos

Véase también la Tabla 6.10.

La inversión para la absorción en una sola etapa de un flujo de gas de 100 m<sup>3</sup>/h oscila entre 50.000 y 80.000 EUR (datos válidos para plantas nuevas).

Para los tratamientos en dos etapas, el coste de inversión varía entre 150.000 y 200.000 EUR (plantas nuevas), o entre 2.000 y 4.000 EUR por 1000 m<sup>3</sup>/h.

Si no se dispone de solución alcalina en el emplazamiento, el coste de inversión puede aumentar significativamente. En estos casos, puede resultar necesario instalar un depósito, una línea de transferencia y una estación de descarga. Los costes de funcionamiento surgen principalmente del consumo alcalino (si procede), el consumo energético, la neutralización del efluente líquido y los costes de mantenimiento. El consumo alcalino para la recuperación de la solución de HF es muy reducido (sin tener en cuenta la absorción de SO<sub>2</sub>). Cuando el HF no se puede recuperar, se consume un flujo alcalino equivalente, ya sea en la fase de absorción o en la fase de neutralización del efluente. Este paso no se produce si en otra unidad de producción se genera un efluente alcalino. En este caso, los dos flujos se mezclan y los efluentes se depuran en un proceso común. La energía consumida corresponde básicamente al bombeo de agua y la cantidad no suele ser demasiado elevada.

Los costes de mantenimiento suelen ascender a un 5 % de los costes de inversión por año de funcionamiento.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000]. En estos documentos de referencia aparecen tres instalaciones de ejemplo.

## 6.4.7 Depuración de los gases de cola: fluoruros con SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>

### Descripción

La absorción de SO<sub>2</sub> con agua es limitada y con el bajo pH resultante de la absorción de HF, la absorción de SO<sub>2</sub> es casi cero. Sin embargo, la eficiencia de absorción se puede mejorar utilizando una elevada cantidad de agua alcalina tamponada en un proceso de un solo paso. Este procedimiento resulta especialmente adecuado cuando se emplea agua marina para la depuración. El CO<sub>2</sub> no se puede absorber si los valores de pH son 8 o menos. En algunos casos, puede ser necesario someter el agua residual a un tratamiento oxidante para oxidar el SO<sub>2</sub> a sulfatos (con oxígeno, peróxido de hidrógeno). Para la absorción de HF, véase el apartado 6.4.6.

### Beneficios ambientales obtenidos

El SO<sub>2</sub> se convierte a sulfitos y, después de la absorción, se oxida de manera natural a sulfatos. Con esta conversión a sulfatos neutros se evitan los posibles problemas de niveles excesivos de COD en las aguas superficiales procedentes de los vertidos. En la Tabla 6.11 se incluyen los niveles de emisión que se pueden alcanzar.

La depuración combinada con agua y solución alcalina permite alcanzar unos niveles de SO<sub>2</sub> de < 20 mg/Nm<sup>3</sup> [6, German UBA, 2000].

Dependiendo del método utilizado, el tipo de líquido de depuración y si el proceso se realiza en una o dos etapas, se pueden alcanzar unos niveles de SO<sub>2</sub> de < 40 mg/Nm<sup>3</sup> [11, Comisión Europea, 2003].

En [28, Comentarios sobre D2, 2004] se incluyen los niveles que se presentan en la Tabla 6.12, registrados en una instalación de referencia ubicada en Alemania.

**Tabla 6.11: Niveles de emisión de SO<sub>2</sub> que se pueden alcanzar con distintas configuraciones de lavador [22, CEFIC, 2000]**

Configuración del lavador	Nivel de emisión de SO <sub>2</sub>	Coste estimado
Una sola etapa, absorción de una sola etapa con gran cantidad de pulverizadores de agua de repuesto o agua en varias etapas	Eficiencia de eliminación del SO <sub>2</sub> de 20 – casi 100 %, dependiendo de la cantidad y la alcalinidad del agua empleada	La maquinaria necesaria es muy simple (no requiere ni recirculación ni control de temperatura). Los costes de inversión también son moderados
Agua, una sola etapa, circuito cerrado con producción de solución de HF	El SO <sub>2</sub> prácticamente no se absorbe (pH bajo)	El ácido resultante se purga y se puede reutilizar para otros propósitos, con concentraciones de hasta un 20 %. Puede resultar necesario controlar la temperatura refrigerando la solución recirculada
Absorción con agua en dos etapas		
Absorción alcalina en fase líquida (una sola etapa)	La concentración de SO <sub>2</sub> suele oscilar entre 5 –100 mg/m <sup>3</sup>	
Combinación de absorción con agua y absorción alcalina	1 – 100 mg/m <sup>3</sup> , dependiendo del pH y el diseño	Los costes de inversión son elevados (más del doble que la absorción con agua, debido a la instrumentación de control necesaria)
Absorción alcalina sólida		

**Tabla 6.12: Niveles alcanzados de emisión de HF y SO<sub>2</sub> [28, Comentarios sobre D2, 2004]**

	kg/t de HF	mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	0,02	< 10
HF	0,002	< 0,6

### Efectos cruzados

Consumo adicional de agua y productos químicos.

### Información operativa

Absorción alcalina: pH 7 – 9.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. La depuración con agua o con una solución alcalina es una técnica consolidada y probada.

### Aspectos económicos

Véase el apartado 6.4.6.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000]. En estos documentos de referencia aparecen tres instalaciones de ejemplo.

**6.4.8 Reducción de las emisiones de polvo procedente de las etapas de secado, transferencia y almacenamiento****Descripción**

Las principales fuentes de emisión de polvo de la producción de HF son:

- Emisión de polvo de  $\text{CaF}_2$  procedente del secado (secadores calentados directamente), la transferencia (transporte neumático) y el almacenamiento de la fluorita;
- Emisión de polvo de  $\text{CaSO}_4$  procedente del tratamiento de la anhidrita;
- Emisión de polvo de  $\text{CaO}$  y/o  $\text{Ca(OH)}_2$  procedente de las etapas de transferencia y almacenamiento.

Entre las técnicas de reducción de las emisiones de polvo se incluyen ciclones, filtros y lavadores húmedos.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones de polvo.

Los niveles de emisión asociados a las MTD que se especifican en [11, Comisión Europea, 2003] se pueden consultar en la Tabla 6.13.

**Tabla 6.13: Técnicas seleccionadas de reducción de las emisiones y niveles alcanzables de emisión de polvo correspondientes [11, Comisión Europea, 2003]**

Técnica	Nivel de emisión mg/Nm <sup>3</sup>	Porcentaje de eliminación %
Filtro de tela	2 – 10	99 – 99,9
Ciclón seco o húmedo		20 – 99
Lavador húmedo		50 – 99

**Efectos cruzados**

La depuración húmeda genera una corriente de agua residual adicional.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica. Véase también [11, Comisión Europea, 2003].

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de polvo.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[6, German UBA, 2000, 11, Comisión Europea, 2003, 22, CEFIC, 2000].

#### 6.4.9 Depuración del agua residual

##### Descripción

El agua residual proviene de las distintas etapas de depuración del gas residual (depuración por vía húmeda) y contiene componentes inorgánicos. Los métodos más habituales de depuración del agua residual son:

- neutralización con cal;
- adición de agentes coagulantes;
- sedimentación;
- filtración.

##### Beneficios ambientales obtenidos

Reducción de las emisiones al agua.

##### Efectos cruzados

Consumo de productos químicos auxiliares.

##### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

##### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

##### Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

##### Motivo principal para su aplicación

Reducción de las emisiones al agua.

##### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[6, German UBA, 2000, 28, Comentarios sobre D2, 2004].

#### 6.4.10 Proceso de ácido fluosilícico

##### Descripción

El fluoruro de hidrógeno se produce mediante la descomposición de una solución acuosa de  $H_2SiF_6$  en un reactor en presencia de ácido sulfúrico fuerte. Esta descomposición produce  $SiF_4$  y HF. El HF abandona el reactor junto con la solución de ácido sulfúrico. A continuación, el HF se evapora y se purifica para obtener la calidad de producto deseada. El gas de  $SiF_4$  que sale del reactor es absorbido en la solución de  $H_2SiF_6$  de alimentación y se obtiene  $H_2SiF_6$  adicional y sílice. Para obtener una visión general del proceso, consulte la Figura 6.4.

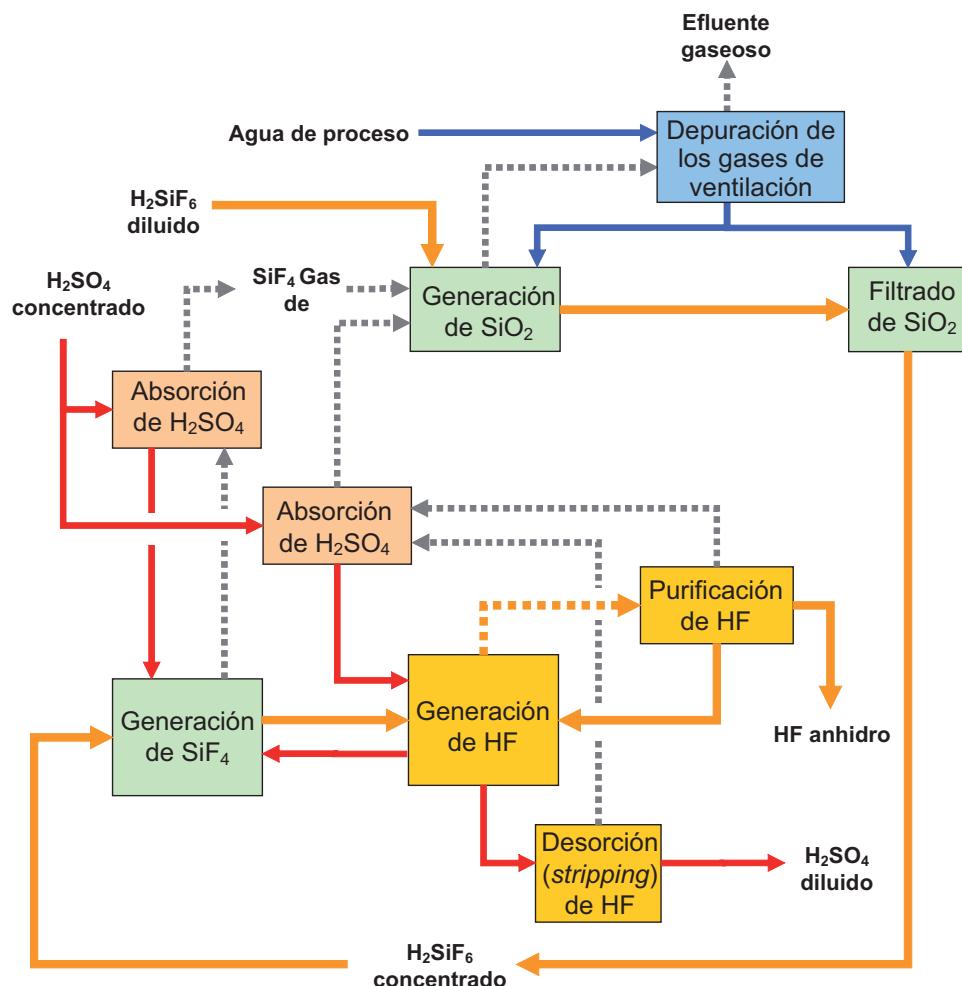


Figura 6.4: Visión general de un proceso de ácido fluosilícico [25, Davy, 2005]

## Beneficios ambientales obtenidos

- Reciclaje de gran cantidad de subproducto de  $H_2SiF_6$ , eliminando el consumo de recursos naturales;
  - Si se lleva a cabo en un emplazamiento integrado con un proceso de producción de ácido fosfórico, el  $H_2SO_4$  diluido se puede reciclar.

## Efectos cruzados

El consumo de energía directa es entre 5 y 6 veces superior que en el proceso de fluorita.

## Información operativa

#### Especificaciones de los productos introducidos en el proceso:

- ácido fluosilícico, F como  $H_2SiF_6$  18 – 25 % peso
  - ácido sulfúrico 96 – 98 %.

### Especificaciones de los productos obtenidos:

- $\text{H}_2\text{SiF}_6$  99,98 %
  - ácido sulfúrico 70 – 75 %
  - sílice 1,35 – 1,8 t/t de HF  
(reciclado en la planta de ácido fosfórico).

**Consumos por tonelada de HF anhidro:**

• $\text{H}_2\text{SiF}_6$	1,5 t;
• ácido sulfúrico	28 – 30 t (reciclado en la planta de producción de ácido fosfórico);
• vapor de alta presión	5,5 t;
• vapor de baja presión	0,43 t;
• agua de proceso	4,5 t;
• electricidad	220 kWh.

**Aplicabilidad**

Sólo se puede aplicar en emplazamientos de producción integrados con una planta de producción de ácido fosfórico.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[24, Dreveton, 2000, 25, Davy, 2005], Chemical Works Lubon, S. A., Oswal (en proyecto).

**6.5 MTD para el ácido fluorhídrico**

Se considera MTD aplicar las MTD que se especifican en el apartado 1.5.

Se considera MTD para el almacenamiento aplicar las MTD que se especifican en [5, Comisión Europea, 2005].

Se considera MTD para el proceso de fluorita aplicar una combinación de las siguientes técnicas y alcanzar unos niveles de consumo de combustible similares a los que se especifican en la Tabla 6.14:

- Precalentamiento de la alimentación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (véase la Figura 6.2 y el apartado 6.4.1);
- Optimización del diseño del horno y del control de las temperaturas en el horno rotatorio (véase el apartado 6.4.1);
- Utilización de un prereactor (véase la Figura 6.2 y el apartado 6.4.1);
- Recuperación de energía a partir del calor del horno (véase el apartado 6.4.2);
- Calcinación del espato (véase la Figura 6.2 y el apartado 6.4.1 y 6.4.5).

**Tabla 6.14: Niveles alcanzables de consumo asociados con las MTD para la producción de HF**

	GJ/t de HF	Observaciones
Combustible para el calentamiento del horno	4 – 6,8	Instalaciones existentes
	4 – 5	Instalaciones nuevas, producción de HF anhidro
	4,5 – 6	Instalaciones nuevas, producción de HF anhidro y soluciones de HF

Se considera MTD para la depuración de los gases de cola procedentes del proceso de fluorita aplicar, por ejemplo, un lavado con agua o soluciones alcalinas y obtener los niveles de emisión indicados en la Tabla 6.15 (véanse los apartados 6.4.6 y 6.4.7).

Tabla 6.15: Niveles alcanzables de emisión asociados a las MTD para la producción de HF

	kg/t de HF	mg/Nm <sup>3</sup>	Observaciones
SO <sub>2</sub>	0,001 – 0,01		
Fluoruros como HF		0,6 – 5	Medias anuales

Se considera MTD reducir las emisiones de polvo procedentes del secado, la transferencia y el almacenamiento de la fluorita y alcanzar unos niveles de emisión de polvo de 3 – 19 mg/Nm<sup>3</sup> (véase el apartado 6.4.8).

**Opinión divergente:** una parte del sector afirma que los niveles de emisión de polvo no son factibles, ya que cambiar las mangas de los filtros de tela más de una vez al año no es una solución económicamente viable.

Se considera MTD depurar las aguas residuales procedentes de la depuración húmeda aplicando una combinación de las siguientes técnicas (véase el apartado 6.4.9):

- Neutralización con cal;
- Adición de agentes de coagulación;
- Filtración y, eventualmente, sedimentación.

Se considera MTD para el proceso de fluorita comercializar la anhidrita y el ácido fluosilícico generados y, si no existiera mercado, eliminarlos, por ejemplo, depositándolos en vertederos.

# Capítulo 7. NPK y CN

## 7.1 Información general

[154, GT en LVIC-AAF, 2006]

Para definir los fertilizantes compuestos, hay que tener en cuenta un gran número de proporciones de N/P/K, así como los numerosos procesos necesarios para su producción. Los tipos de producto existentes son: PK, NP (por ejemplo, DAP), NK y NPK. Estos productos pueden contener:

- Nitrógeno, expresado como porcentaje de N, en forma ureica, amoniacal, y/o de nitrato;
- Fósforo, normalmente expresado como porcentaje de  $P_2O_5$ , en forma soluble en agua y/o citrato de amoníaco neutro y/o ácidos minerales;
- Potasio, normalmente expresado como porcentaje de  $K_2O$ , en formas solubles en agua;
- Nutrientes secundarios, como calcio (CaO), magnesio (MgO), sodio (Na<sub>2</sub>O) y/o azufre (SO<sub>3</sub>);
- Microelementos (zinc, cobre, boro, etc.);
- Otros elementos.

Por ejemplo, el NPK(Mg-S) con boro -6-12(3-20) 0,1B indica que esta clase concreta contiene un 20 % de nitrógeno (N), un 6 % de fósforo ( $P_2O_5$ ), un 12 % de potasio ( $K_2O$ ), un 3 % de magnesio (MgO), un 20 % de azufre (SO<sub>3</sub>) y un 0,1 % de boro (B). El contenido típico de nutrientes (N +  $P_2O_5$  +  $K_2O$ ) oscilará entre un 30 % y un 60 %. En la Tabla 7.1 se muestran los niveles de consumo de los fertilizantes compuestos más habituales.

Para satisfacer la demanda de fertilizantes NPK en varias composiciones, se pueden utilizar básicamente dos tipos de instalaciones: plantas de producción por vía de mezcla ácida y plantas de producción por vía de nitrofósforo. A pesar de que el método de nitrofósforo requiere una inversión más elevada y la integración con otros procesos de producción de fertilizante, también ofrece la opción de aumentar el componente de P en el producto sin utilizar ácido fosfórico. En Europa, hay cinco plantas que emplean este proceso (BASF, Amberes, AMI, Linz, Lovochemie, Lovosice, YARA, Porsgrunn, YARA, Glomfjord).

El tamaño de la planta oscila entre algunos centenares hasta más de 3000 toneladas por día. Una planta de tamaño típico produce unas 50 toneladas por hora (1200 toneladas por día o 350 000 toneladas al año).

**Tabla 7.1: Consumo de los tipos de fertilizante compuesto más utilizados en Europa occidental [9, Austrian UBA, 2002]**

	Expresado en 1000 t de nutriente		
	N	$P_2O_5$	$K_2O$
<b>NPK</b>	2171	1739	2253
<b>NP</b>	461	807	0
<b>PK</b>	0	498	525

Tabla 7.2: Visión general de las principales plantas de producción de NPK en la UE-25 con una capacidad superior a las 150 000 toneladas anuales en febrero de 2006

País	Empresa	Ubicación	kt de producto
Austria	AMI	Linz	400
	Donauchemie	Pischeldorf	150
Bélgica	BASF	Amberes	1200
	Rosier	Moustier	300
Rep. Checa	Lovochemie	Lovosice	160
Finlandia	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	500
		Uusikaupunki	525
			425
Francia	Roullier Group	CFPR St Malo	250
		CFPR Tonnay-Charente	200
	Grande Paroisse	Grand-Quevilly/Rouen	400
			200
	CEDEST	Mont Notre Dame	150
	Yara Francia	Montoir	500
	Pec-Rhin	Ottmarsheim	200
	S.Engrais Chim.Orga.	Seco Ribecourt	300
	Roullier Group	Sète	200
Alemania	Compo	Krefeld	250
Grecia	PFI	Kavala	270
Hungría	Kemira GrowHow Kft	Veszprem	200
Italia	Yara Italia	Rávena	480
	Roullier Group	Ripalta	200
Lituania	Kemira GrowHow/Lifosa	Kedainiai	240
	Eurochem/Lifosa	Kedainiai	800
	Arvi & CO JSC	Marijampole	160
Países Bajos	Amfert	Ámsterdam	200
	DSM Agro	IJmuiden	230
	Zuid Chemie	Sas van Gent	260
Polonia	Fabryka Nawozow Fosforow	Gdansk	150
		Police	580
	Zaklady Police		550
Portugal	Adubos	Setúbal/Lisboa	250
España	Duslo	Sala Nad Vahom	290
	Fertiberia	Avilés	200
		Huelva	200
	Roullier Group	Lodosa	270
	Sader	Luchana	150
	Mirat, S. A.	Salamanca	150
	Agrimartin	Teruel	200
Suecia	Yara Suecia	Koeping	330
Reino Unido	Kemira Grow How	Ince	630

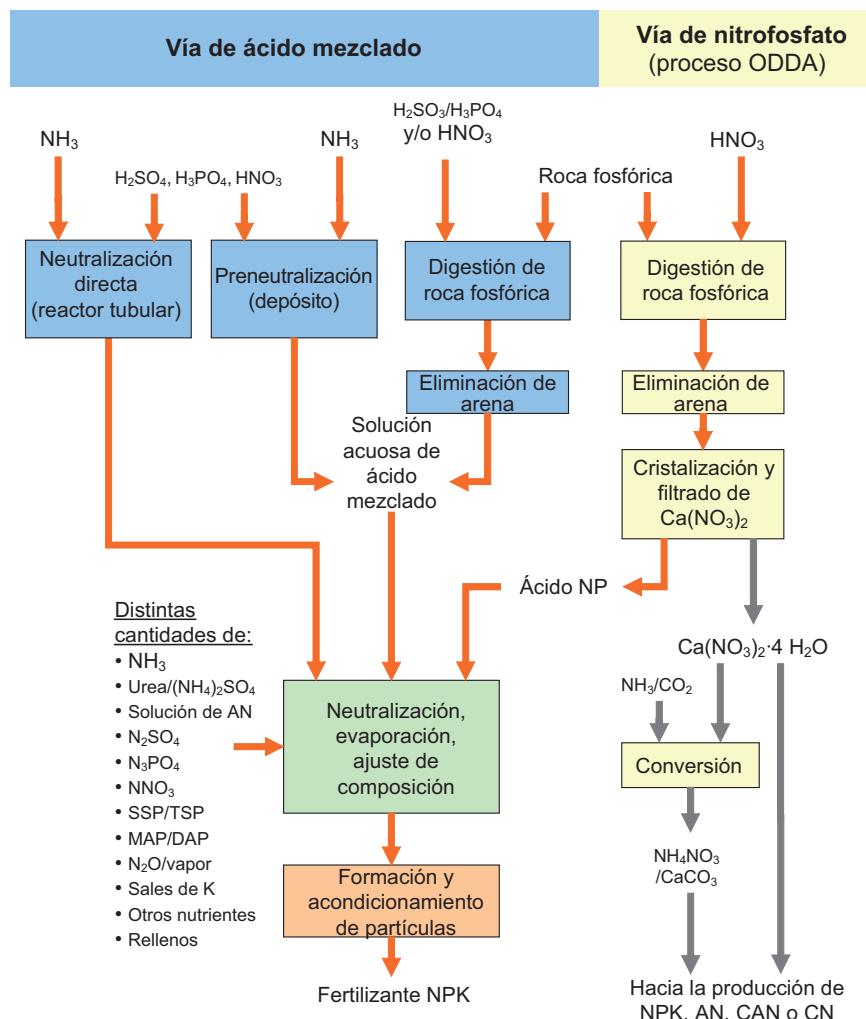
## 7.2 Procesos y técnicas aplicados

### 7.2.1 Visión general

La Figura 7.1 proporciona una visión general de la producción de fertilizantes NPK. Básicamente, los fertilizantes compuestos se pueden producir de cuatro maneras distintas:

- Producción por vía de mezcla ácida, sin digestión de la roca de fosfato;
- Producción por vía de mezcla ácida, con digestión de la roca de fosfato;
- Producción por la vía de los nitrofosfatos (proceso ODDA);

- Mezcla o compactación mecánica de componentes con un solo nutriente o multinutrientes (no se incluye en la figura).



**Figura 7.1: Visión general de la producción de fertilizantes NPK a partir de roca de fosfato o SSP/TSP [154, GT en LVIC-AAF, 2006]**

## 7.2.2 Digestión de la roca de fosfato

La digestión de la roca de fosfato se lleva a cabo con ácido nítrico (vía de nitrofosfato) o con una combinación de ácido nítrico, sulfúrico y/o fosfórico (vía de mezcla ácida).

Para obtener más información sobre la digestión de la roca de fosfato, consulte:

- Producción de ácido fosfórico, apartado 5.2.2. «Proceso por vía húmeda»;
- Apartado 7.2.2.1. «Vía de nitrofosfato»;
- Producción de SSP/TSP, apartado 10.2 «Procesos y técnicas aplicados».

A causa de los materiales de inicio necesarios y los coproductos que se forman con esta técnica, la vía de nitrofosfato (también llamada proceso «ODDA») se suele integrar en procesos de producción de amoníaco,  $\text{NO}_3$  y CAN. Además, el amoníaco líquido se puede utilizar económicamente para enfriar la sección de ácido nitrofosfórico (cristalización del CNTH).

### 7.2.2.1 Vía de nitrofosfato

Para obtener una visión general de la vía de nitrofosfato, consulte la Figura 7.2. El proceso de nitrofosfato para generar clases de NPK se caracteriza por el uso de ácido nítrico en la digestión de la roca de fosfato y la posterior refrigeración de la solución de digestión, que permite separar la mayor parte de iones de calcio de la solución en forma de cristales de nitrato cálcico. La diferencia principal respecto a los procesos a base de ácido sulfúrico es que este proceso no genera yeso. Después de la filtración de los cristales de nitrato cálcico, la solución de NP resultante se utiliza para los procesos de neutralización y particulación, igual que en otros procesos de NPK. La temperatura final de refrigeración influye en la variedad de formulaciones de NPK que se pueden obtener con este proceso. El subproducto de nitrato cálcico se convierte en nitrato de amonio y carbonato cálcico para producir CAN o, después de una etapa de purificación, se comercializa como fertilizante CN. A causa de los materiales de inicio necesarios, la vía de nitrofosfato se suele integrar en procesos de producción de amoníaco, ácido nítrico y CAN.

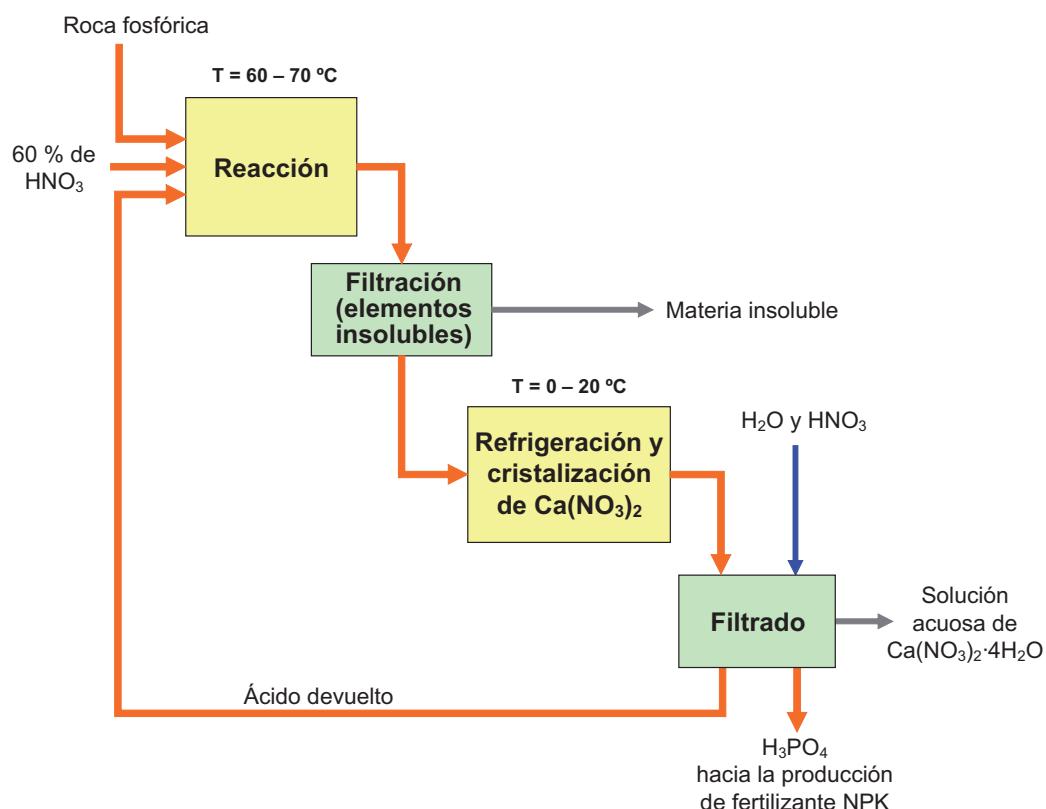


Figura 7.2: Visión general del proceso de ácido nitrofosfórico. Basado en [29, RIZA, 2000].

### 7.2.3 Neutralización directa (reactor tubular)

En los reactores tubulares se neutralizan distintas cantidades de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  con  $\text{NH}_3$  líquido o gaseoso. El reactor tubular suele estar instalado en el tambor de granulación, aunque también se puede utilizar otro en el secador.

Con esta técnica se puede producir una gran variedad de tipos de producto, incluidos fosfatos de amonio (DAP/MAP). El calor de la reacción se utiliza para evaporar el agua que contiene el ácido fosfórico, de manera que el proceso puede funcionar con porcentajes reducidos de reciclaje y, de este modo, consumir un bajo nivel de recursos.

## 7.2.4 Preneutralización

El proceso convencional con solución acuosa (slurry) se lleva a cabo en una serie de depósitos/reactores con la ayuda de un preneutralizador. Con esta técnica, se pueden neutralizar distintas cantidades de  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$  con  $NH_3$  y la solución (slurry) resultante se puede evaporar parcialmente hasta alcanzar el contenido en agua necesario para la posterior formación de partículas. Este proceso permite obtener NPK y fosfatos de amonio (DAP/MAP) con una elevada calidad en el producto final, pero también produce una solución acuosa (slurry) con un alto contenido en agua y, por lo tanto, el porcentaje de reciclaje es elevado y el consumo energético aumenta.

## 7.2.5 Granulación con tambor con amoniación

En este proceso se utilizan principalmente materias primas sólidas. Parte del  $NH_3$  reacciona con el  $H_2SO_4$ / $H_3PO_4$ / $HNO_3$  en el lecho de materia prima sólida y material reciclado del tambor de granulación. Este proceso es muy flexible y permite producir un amplio abanico de clases de producto, incluidos productos con un bajo contenido de nitrógeno.

## 7.2.6 Formación y acondicionamiento de partículas

Las opciones para la formación de partículas son:

- esferonizador, véase el apartado 7.4.2;
- tambor de granulación, véase el apartado 7.4.3;
- torre de perlado (*prilling*), véase el apartado 7.4.4;
- granulación con mezclador de paletas (también llamado agitador diluidor);
- granulación en cubetas (para la producción de CN, véase el apartado 7.4.8);
- compactación.

Las temperaturas necesarias para la formación de las partículas y el secado con el esferonizador o tambor de granulación depende de la composición del NPK producto. Por ejemplo, con un NPK 15-15-15, se suele aplicar una temperatura de entrada al secador de 320 °C, mientras que para un NPK 20-8-8, la temperatura no debe superar los 200 °C. Estas temperaturas también dependen del tipo de producto (por ejemplo, los productos con un elevado contenido de AN tienden a fundirse si se les somete a altas temperaturas). Además, puede ser necesario que las temperaturas del aire sean más bajas, a pesar de que el aporte total de calor sea similar, y, por lo tanto, los porcentajes de producción diarios pueden variar considerablemente en la misma planta.

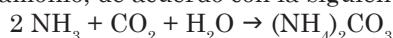
Después de la formación de las partículas, el producto se seca y se tamiza. Las partículas demasiado finas y el material triturado demasiado grueso se vuelven a introducir en el proceso. El producto comercial se enfriá y se recubre antes de almacenarlo para minimizar la aglomeración del material. Véase también:

- Para la refrigeración del producto, véase el apartado 7.4.5;
- Para el reciclaje de aire caliente, véanse los apartados 7.4.6 y 7.4.2;
- Relativo al reciclaje de la granulación, véase el apartado 7.4.7.

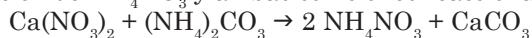
## 7.2.7 Conversión del $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ en AN y cal

La producción de fertilizantes NPK mediante la digestión de roca de fosfato con  $HNO_3$  en el proceso ODDA genera nitrato cálcico tetrahidrato ( $CNTH$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ ) como subproducto. Con la conversión del  $CNTH$  con  $NH_3$  y  $CO_2$  se obtiene nitrato de amonio y cal, que se pueden utilizar para producir CAN (véase también el apartado 9.2.1).

Para la conversión, el  $NH_3$  y el  $CO_2$  se disuelven en una solución de  $NH_4NO_3$ , que circula en una columna de carbonización y forma carbonato de amonio, de acuerdo con la siguiente reacción:



La reacción es exotérmica y el calor que genera se elimina con un sistema de refrigeración. Además, el CNTH se disuelve en una solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y ambas soluciones reaccionan de la siguiente manera:



Una vez terminado el proceso, el exceso de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  se neutraliza con  $\text{HNO}_3$ , y la solución, con un porcentaje de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (AN) aproximado de 65 %, se separa (filtro banda) de la  $\text{CaCO}_3$  (cal) y se concentra en un evaporador de dos etapas (por ejemplo, tipo capa/película descendente) utilizando vapor.

Asimismo, el CNTH también se puede convertir en fertilizante de nitrato cálcico comercial.

### **7.2.8 Producción de fosfatos de amonio**

Los fosfatos de amonio –DAP, MAP– son un caso especial dentro de la vía de mezcla ácida (los fosfatos de amonio no se pueden producir por la vía de nitrofosfato), y se suelen fabricar en una unidad específica de grandes dimensiones. En primer lugar, grandes cantidades de ácido fosfórico diluido se neutralizan con amoníaco en un preneutralizador, un reactor tubular, o una combinación de ambos. La solución acuosa (slurry) resultante se granula, se seca y se acondiciona en un circuito de granulación convencional. El gas de escape se depura con una combinación de ciclones de alto rendimiento y un sistema de depuración húmeda intensiva con licores de ácido fosfórico y agua ácida.

### **7.2.9 Fuentes de las emisiones a la atmósfera y depuración del gas de escape**

Los gases de escape proceden de distintas fuentes. Los principales contaminantes son:

**$\text{NO}_x$  (principalmente  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ )** con algo de ácido nítrico. La principal fuente de  $\text{NO}_x$  es la disolución de la roca de fosfato en ácido nítrico. La cantidad de  $\text{NO}_x$  que se genera durante la formación de partículas depende del tipo de producto (temperatura de reacción, porcentaje de secado, etc.) y del proceso de producción (cantidad de  $\text{HNO}_3$  utilizado). La naturaleza de la roca, por ejemplo, la materia orgánica y el contenido de hierro, y la temperatura de reacción también influyen en la cantidad de  $\text{NO}_x$  emitidos.

**$\text{NH}_3$**  procedente del proceso de neutralización (reactor tubular, depósito de preneutralización, amoniación en el tambor de granulación o depósitos de amoniación). La cantidad generada depende básicamente del tipo de producto (cantidad de amoníaco que debe reaccionar, pH, temperatura y viscosidad de la solución acuosa (slurry), porcentaje de secado) y del proceso de producción (cantidad de amoníaco que debe reaccionar, disponibilidad de los licores de lavado ácido, etc.). Parte del amoníaco se evapora en el esferonizador (si se utiliza) o en el tambor de secado, a causa de las temperaturas que se aplican en estos procesos.

En la vía de nitrofosfato, las emisiones de amoníaco proceden de la sección de conversión del CNTH y la sección de evaporación del AN.

**Compuestos de flúor** procedentes de la roca de fosfato. En la práctica, la mayor parte de los compuestos de flúor están presentes en el proceso y terminan en el fertilizante, mientras que el porcentaje restante se libera en la fase gaseosa.

Las principales fuentes de **polvo de fertilizante** son los tambores de secado y granulación, el esferonizador y/o las torres de perlado (*prilling*), aunque también se genera polvo en el tambor de refrigeración, los tamices, las trituradoras y las cintas transportadoras.

Para seleccionar el mejor sistema de depuración del gas de escape, hay que tener en cuenta las fuentes de las emisiones, la concentración de entrada de los contaminantes y la disponibilidad de licores de lavado óptimos, así como el proceso de producción que se emplee y el tipo de producto que se desee obtener.

**La depuración del gas de escape debe incluir:**

- Depuración húmeda de los gases de escape de la digestión de la roca de fosfato, véase el apartado 7.4.9;
- Condensación de los vapores de neutralización/evaporación;
- Depuración combinada de los gases de escape de la neutralización/evaporación y la formación y acondicionamiento de las partículas, véase el apartado 7.4.10;
- Ciclones y filtros de tela para eliminar el polvo en seco.

### 7.3 Niveles actuales de emisión y consumo

La Tabla 7.3 muestra los niveles de consumo energético registrados en la producción de fertilizantes NPK. En la Tabla 7.4 se pueden observar los niveles registrados de consumo de agua, en la Tabla 7.5, las emisiones a la atmósfera registradas, y en la Tabla 7.6, los niveles de emisión al agua registrados.

Tabla 7.3: Niveles de consumo energético de la producción de fertilizantes NPK

	Por tonelada de producto			Observaciones	Referencias
	kWh	Nm <sup>3</sup>	kg		
Gas natural	80,7	8		Tipos NPK, secado	
	100,8	10		Tipos PK, secado	Vía de mezcla ácida, a partir de SSP/TSP Donauchemie
	23			NP y NPK	AMI, Linz
Fuelóleo pesado	209			Granulación con vapor/ agua	Vía de mezcla ácida [52, infoMil, 2001]
	116			Granulación química	Vía de nitrofosfato
		10 – 35		Para el calentamiento del esferonizador	Un 50 % del contenido de S (1,8 %) per- manece en el producto, el resto se emite al medio Compo, Krefeld
Vapor	80			Tipos NPK, granulación	Vía de mezcla ácida, a partir de SSP/TSP Donauchemie
	60			Tipos PK, granulación	AMI, Linz
	170			NP y NPK	Vía de nitrofosfato BASF, Ludwigshafen
Aire comprimido			20 000 t/a	Vía de mezcla ácida	
	60			Granulación con vapor/ agua	Vía de mezcla ácida [52, infoMil, 2001]
	310			Granulación química	Vía de nitrofosfato AMI, Linz
	38			NP y NPK	Vía de nitrofosfato

Tabla 7.4: Niveles de consumo de agua de la producción de fertilizantes NPK  
[9, Austrian UBA, 2002]

	m <sup>3</sup> /t de producto	Observaciones		
Agua de refrigeración	17		Vía de nitrofosfato	AMI, Linz
Granulación y depuración del gas de escape	1,4	NPK	Reactor tubular, vía de mezcla ácida a partir de SSP/TSP	Donauchemie
	0,9		PK	

Tabla 7.5: Emisiones a la atmósfera de la producción de fertilizantes NPK

NO <sub>x</sub> como NO <sub>2</sub>	Nivel de emisión			Observaciones	Referencias
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppm	kg/h		
NO <sub>x</sub> como NO <sub>2</sub>	100		0,8 – 1,2	8.000 – 12.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape del proceso húmedo (digestión de la roca de fosfato), lavadores húmedos	Compo, Krefeld
	< 100		1,9	19.000 m <sup>3</sup> /h, gas de escape de la digestión de roca de fosfato Kola, lavador húmedo	BASF, Ludwigshafen
	425		8,1	19.000 m <sup>3</sup> /h, gas de escape de la digestión de roca de fosfato Florida, lavador húmedo	BASF, Ludwigshafen
	50		4,5	90.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape del proceso en seco, sólo ciclones	Compo, Krefeld
	206		5,15	25.000 m <sup>3</sup> /h, niveles de 2001, digestión de roca de fosfato, lavado en varias etapas (véase el apartado 7.4.9)	AMI, Linz
	245		6,12	25.000 m <sup>3</sup> /h, niveles de 2000, digestión de roca de fosfato, lavado en varias etapas (véase el apartado 7.4.9)	AMI, Linz
	22		5,6	250.000 m <sup>3</sup> /h, depuración combinada de los gases de escape de la neutralización/evaporación y la granulación (véase el apartado 7.4.10)	AMI, Linz
	500	250		Vía demezcla ácida, niveles indicativos	[77, EFMA, 2000]
NH <sub>3</sub>	500			Vía de nitrofosfato	[77, EFMA, 2000]
	16		1,4	90.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape del proceso en seco, sólo ciclones	Compo, Krefeld
	6		0,05	8.000 – 12.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape del proceso húmedo (digestión de la roca de fosfato), lavadores húmedos	Compo, Krefeld
	21 – 34			Vía de mezcla ácida reactor tubular, depuración de tres etapas	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	0 – 10		0 – 3,4	340.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape de la neutralización, granulación, secado, ciclones y lavador	BASF, Ludwigshafen
	4,6		0,74	160.000 m <sup>3</sup> /h, gas de escape de la granulación/ reactor tubular, secado, refrigeración y tamizado, ciclones y depuración de tres etapas	Donauchemie
	7,4		1,9	250.000 m <sup>3</sup> /h, depuración combinada de los gases de escape de la neutralización/evaporación y la granulación (véase el apartado 7.4.10)	AMI, Linz
	60	100		Vía de mezcla ácida, niveles indicativos	[77, EFMA, 2000]
	60			Vía de nitrofosfato, incluidas las unidades de conversión	[76, EFMA, 2000]

	Nivel de emisión			Observaciones	Referencias
	mg/ Nm <sup>3</sup>	ppm	kg/h		
Fluoruro como HF	6		0,05 – 0,07	8.000 – 12.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape de la parte húmeda del proceso (digestión de la roca de fosfato), lavadores húmedos	Compo, Krefeld
	1 – 3		0,02 – 0,06	19.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape de la digestión de roca de fosfato de Florida, lavador húmedo	BASF, Ludwigshafen
	1 – 2,7		0,34 – 0,92	340.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape de la neutralización, la granulación, el secado, el acondicionamiento, los ciclones y el lavador	BASF, Ludwigshafen
	3,2		0,51	160.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape de la granulación/ reactor tubular, el secado, la refrigeración y el tamizado, los ciclones y la depuración en tres etapas	Donauchemie
	1,65		0,4	250.000 m <sup>3</sup> /h, depuración combinada del gas de escape de la neutralización/evaporación y granulación (véase el apartado 7.4.10)	AMI, Linz
	0,34		0,008	25.000 m <sup>3</sup> /h, niveles de 2001, digestión de la roca de fosfato, lavado en varias etapas (véase el apartado 7.4.9)	AMI, Linz
	0,30		0,008	25.000 m <sup>3</sup> /h, niveles de 2000, digestión de la roca de fosfato, lavado en varias etapas (véase el apartado 7.4.9)	AMI, Linz
	1,4 – 2,0			Vía de mezcla ácida reactor tubular, depuración en tres etapas	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	5	6		Vía demezcla ácida, niveles indicativos	[77, EFMA, 2000]
Polvo	5			Vía de nitrofosfato y unidades de conversión	[76, EFMA, 2000]
	40 – 75		3,6 – 6,8	90.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape de la parte seca del proceso, sólo ciclones	Compo, Krefeld
	16,8			Tambor de granulación, tambor de secado, ciclones y lavador	AMFERT, Amsterdam
	10 – 35		3,4 – 11,9	340.000 m <sup>3</sup> /h, gases de escape de la neutralización, la granulación, el secado el acondicionamiento, los ciclones y el lavador	BASF, Ludwigshafen
	26,6		6,7	250.000 m <sup>3</sup> /h, depuración combinada del gas de escape de la neutralización/evaporación y la granulación (véase el apartado 7.4.10)	AMI, Linz
	70		11,2	160.000 m <sup>3</sup> /h, gas de escape de la granulación/ reactor tubular, el secado, la refrigeración y el tamizado, los ciclones y la depuración en tres etapas	Donauchemie
	30 – 40			Vía demezcla ácida, reactor tubular, depuración en tres etapas	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	5		2,5	500.000 m <sup>3</sup> /h, vía de nitrofosfato, emisión de la torre de perlado ( <i>prilling</i> ), sin reducción de las emisiones	[76, EFMA, 2000]
	20		7,4	370000 m <sup>3</sup> /h, producción de CN, emisiones de la torre de perlado ( <i>prilling</i> ), sin reducción de las emisiones	
	50			Polvo húmedo expresado como materia seca, vía de mezcla ácida	
HCl	23		3,7	160.000 m <sup>3</sup> /h, gas de escape de la granulación/ reactor tubular, el secado, la refrigeración y el tamizado, los ciclones y la depuración en tres etapas	Donauchemie
	3,7			Gas de escape del tambor de secado, los ciclones y el lavador	AMFERT
	15			Gas de escape del tambor de granulación y secado	Zuid-Chemie
	< 30			Eliminación del polvo del suelo de la planta, el transporte, los tamices y dos filtros textiles	
	< 30			Gas de escape del granulador con tambor, los ciclones y dos lavadores	
	19,1			Producción de PK, lavador	Amfert Ludwigshafen

Tabla 7.6: Emisiones al agua de la producción de fertilizantes NPK

m <sup>3</sup> /d	Parámetro	kg/día	kg/t de P	kg/t de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Observaciones	Referencias
2.400 – 4.000	P	237		1,12	Agua residual de la depuración del gas de escape (digestión de la roca con HNO <sub>3</sub> ), el lavado de la arena, la limpieza y el aclarado; producción de unas 210 t de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /d. Depuración biológica del agua residual	BASF, Ludwigshafen [78, German UBA, 2001]
	F	282		1,33		
	NO <sub>3</sub> -N = N <sub>total</sub>	901		4,26		
	pH = 6,8	--	--	--		
3.450	FS	215	1,47			
	PO <sub>4</sub>	77	0,53			
	NH <sub>4</sub> -N	100	0,68			
	NO <sub>3</sub> -N	124	0,85			
	NO <sub>2</sub> -N	2	0,01			
	Fluoruro	43	0,29			
	Cd	0,0014	0,00001			
	N <sub>total</sub>			1,2		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,4		Vía de nitrofosfato, digestión de la roca y conversión del CNTH	[76, EFMA, 2000]
	Fluoruro		0,7			
	N <sub>total</sub>		0,2 <sup>x</sup>		Vía de nitrofosfato, neutralización, granulación, secado, revestimiento	[76, EFMA, 2000]
	Fluoruro		0,03 <sup>x</sup>			
	N <sub>total</sub>		0,2 <sup>x</sup>			
	Fluoruro		0,03 <sup>x</sup>		Vía de mezcla ácida	[77, EFMA, 2000]

<sup>x</sup> Kg/t de NPK

## 7.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD

### 7.4.1 Minimización de la formación de NO<sub>x</sub>

#### Descripción

Las cargas de NO<sub>x</sub> en los gases de escape procedentes de la digestión de roca de fosfato se pueden minimizar seleccionando las condiciones de operación más adecuadas, por ejemplo, controlando la temperatura y aplicando una proporción correcta de roca de fosfato/ácido. Si la temperatura de la digestión es demasiado alta, se puede formar una cantidad excesiva de NO<sub>x</sub>. Por otro lado, la formación de NO<sub>x</sub> también se puede reducir utilizando roca de fosfato con un bajo contenido en compuestos orgánicos y sales ferrosas.

#### Beneficios ambientales obtenidos

Minimización de la formación de NO<sub>x</sub>. En [78, German UBA, 2001], se incluye un ejemplo con los siguientes valores:

Emisión de NO <sub>x</sub> utilizando roca de Florida (IMC):	en torno a 425 mg/m <sup>3</sup>
Emisión de NO <sub>x</sub> utilizando roca rusa (Kola):	< 100 mg/m <sup>3</sup> .

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.

#### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

#### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. Sin embargo, puede quedar limitada por la disponibilidad de clases de roca de fosfato de calidad. La importancia de la roca de Florida es mínima en el mercado europeo.

[52, infoMil, 2001]: el contenido orgánico de la roca de fosfato también puede ocasionar malos olores.

Véanse también los apartado 5.4.9 y 5.4.10 sobre la selección de la roca de fosfato.

#### Aspectos económicos

Es previsible que los precios de la roca con un nivel de impurezas reducido aumenten.

#### Motivo principal para su aplicación

No se ha obtenido información específica.

#### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001].

### 7.4.2 Formación de partículas (1): esferonizador

#### Descripción

La granulación de las soluciones acuosas (slurry) producidas por la digestión de la roca de fosfato se suele realizar en esferonizadores. El proceso de esferonización combina la granulación y el secado en una sola etapa y consiste en un tambor rotatorio inclinado dividido en una zona de granulación y una zona de secado.

Las partículas de material demasiado finas y las partículas demasiado gruesas y trituradas se reciclan en la zona de granulación (ciclo de granulación). Estas partículas recicladas forman un lecho móvil en el tambor sobre el cual se pulveriza una solución acuosa (slurry) con entre un 10 % y un 20 % de agua. El aire, que se precalienta con quemadores de gas a una temperatura de 400 °C y fluye en una corriente paralela a través del esferonizador, evapora el agua y acumula los gránulos secos con un contenido en agua de menos de 1,5 %.

Una parte del aire de granulación se puede extraer del gas de escape caliente en la siguiente etapa de refrigeración («Reciclaje del aire caliente», véase el apartado 7.4.6) y de los procesos de eliminación de polvo (caudales de las cintas transportadoras y los elevadores).

### Beneficios ambientales obtenidos

En la Tabla 7.7 se pueden consultar las propiedades del gas crudo del esferonizador.

**Tabla 7.7: Propiedades del gas crudo que sale del esferonizador [9, Austrian UBA, 2002]**

Gas crudo			
	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/h	Nm <sup>3</sup> /h
Polvo	150	37	En torno a 245 000
NH <sub>3</sub>	150	37	
NO <sub>x</sub>	25	6	

En la producción de por la vía de nitrofosfato, el gas crudo se depura junto con los gases de escape procedentes de la neutralización/evaporación (véase el apartado 7.4.10)

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

### Motivo principal para su aplicación

No se ha obtenido información específica.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (vía de nitrofosfato), Kompo, Krefeld (vía de mezcla ácida).

## 7.4.3 Formación de partículas (2): granulación con tambor

### Descripción

El licor de NP que se obtiene después de la neutralización, con una temperatura aproximada de 135 °C y un contenido de agua que oscila entre un 4 % y un 12 %, se mezcla con las sales y el producto reciclado necesaria-

rios y se bombea y se pulveriza en un granulador con tambor rotatorio. El agua que se evapora en el tambor se extrae junto con un flujo de aire paralelo. Los gránulos que se forman se secan con aire caliente en un tambor de secado rotativo. El contenido de agua de los gránulos no suele superar un 1,5 %. El aire que sale de los tambores –en torno a 100 000 Nm<sup>3</sup>/h si se producen 55 toneladas por hora de NPK 15-15-15– contiene vapor de agua, polvo, amoníaco y gases de combustión. El aire de los tambores de granulación y secado se depura en ciclones de alto rendimiento, hasta alcanzar unos niveles reducidos de polvo (< 50 mg/Nm<sup>3</sup>). Igual que sucede con la torre de perlado (*prilling*), la cantidad de amoníaco que se pierde en los tambores de granulación y secado dependerá de la temperatura de funcionamiento y del pH final de la solución (slurry) neutralizada. Bajo condiciones normales, el contenido medio de amoníaco no alcanza los 150 mg/Nm<sup>3</sup>, si el pH final se mantiene en torno a 5. Después del secado, el producto de NPK se selecciona y el material caliente seleccionado se envía a la sección de acondicionamiento. Los gránulos que resultan demasiado gruesos después de la trituración y los gránulos demasiado finos se vuelven a introducir en el granulador. A continuación, se elimina el polvo de los puntos de descarga de los tamices, trituradoras y cintas transportadoras en un modo de funcionamiento utilizando el aire que se introduce en los tambores.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Bajos niveles de polvo del gas de escape después de la depuración con ciclones: < 50 mg/Nm<sup>3</sup>, pero también hasta 75 mg/Nm<sup>3</sup> (vía de nitrofosfato);
- Contenido medio de amoníaco en los gases de escape con un pH 5 de < 150 mg/Nm<sup>3</sup> (vía de nitrofosfato);
- AMFERT Ámsterdam alcanza unos niveles de polvo de 16,8 mg/Nm<sup>3</sup> aplicando ciclones y lavadores para depurar los gases de escape del tambor de granulación y el tambor de secado con. AMFERT es una instalación multifuncional (vía de mezcla ácida);
- Zuid Chemie alcanza unos niveles de emisión de NH<sub>3</sub> < 100 mg/Nm<sup>3</sup> aplicando un ciclón y dos lavadores (ácido/agua) en serie para depurar los gases de escape de la línea 1 de la planta multifuncional;
- Zuid Chemie alcanza unos niveles de emisión de NH<sub>3</sub> < 30 mg/Nm<sup>3</sup> aplicando un ciclón y dos lavadores (ácido/agua) en serie para depurar los gases de escape de la línea 2 de la planta multifuncional.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

El volumen de gas de escape que se obtiene con una producción de 55 toneladas por hora de NPK 15-15-15 se sitúa en torno a 100 000 Nm<sup>3</sup>/h (vía de nitrofosfato).

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

### **Motivo principal para su aplicación**

No se ha obtenido información específica.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[76, EFMA, 2000].

#### 7.4.4 Formación de partículas (3): torre de perlado

##### Descripción

El licor de NP que se evapora durante la neutralización se mezcla con las sales y el producto reciclado necesarios. El contenido final en agua es de aproximadamente un 0,5 %. La mezcla rebosa en una cuba de perlado rotatoria. A continuación, esta solución acuosa (slurry) se pulveriza en la torre de perlado (*prilling*). Los ventiladores colocados en la parte inferior de la torre hacen circular el aire atmosférico a contracorriente con las gotitas que se forman por solidificación. Las perlas sólidas caen al fondo de la torre rotatoria, se extraen y se introducen en el sistema de tratamiento seco. El producto que sale de la torre de perlado (*prilling*) se tamiza para cumplir las especificaciones del producto. El material demasiado grueso o demasiado fino se vuelve a introducir en el proceso y el producto de NPK se envía a la sección de acondicionamiento.

##### Beneficios ambientales obtenidos

En la Tabla 7.8 se incluyen los niveles de emisión de las torres de perlado (*prilling*) en la producción de NPK y CN.

**Tabla 7.8: Niveles de emisión de las torres de perlado (*prilling*) en la producción de NPK y CN [76, EFMA, 2000]**

Emisión			
	mg/m <sup>3</sup>	kg/h	m <sup>3</sup> /h
Polvo	5	2,5	500 000
NH <sub>3</sub>	10 – 15	5 – 7,5	
Polvo de CN	20	7,4	370 000

Producción de NPK por la vía de nitrofosfato; niveles sin sistema de reducción de las emisiones (la emisión de polvo depende del contenido de AN, la emisión de NH<sub>3</sub> depende del pH, la temperatura y la proporción de NH<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> del ácido NP)

Producción de CN; los niveles proceden de una planta con una capacidad de 40 t/h

##### Efectos cruzados

No se consideran probables.

##### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

##### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. Actualmente, en Europa occidental, sólo existe una torre de perlado (*prilling*) de NPK operativa. Si no se lleva a cabo en un entorno con unas condiciones climáticas favorables, el perlado de NPK puede acarrear unos costes de inversión muy elevados.

##### Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

##### Motivo principal para su aplicación

No se ha obtenido información específica.

##### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[76, EFMA, 2000], YARA, Porsgrunn.

### 7.4.5 Refrigeración del producto con bancos de placas

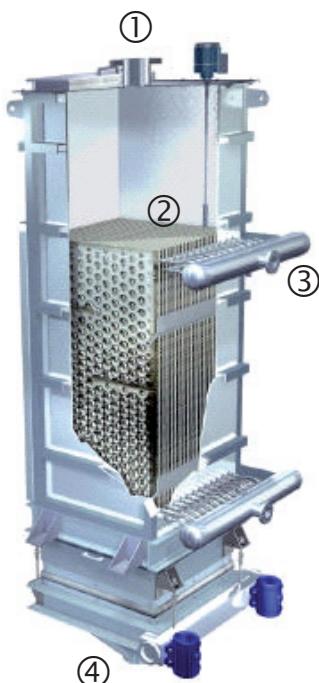
#### Descripción

Tras el secado y el tamizado, la mayoría de fertilizantes requieren una etapa adicional de refrigeración para evitar la aglomeración en los depósitos de almacenamiento. Los principales tipos de refrigeradores que se emplean con mayor frecuencia son los siguientes:

- tambor rotatorio;
- lecho fluidizado;
- intercambiador de calor con banco de placas (o de flujo global).

El tambor rotatorio utiliza aire atmosférico o aire frío como medio de refrigeración y, seguramente, es el sistema que más se usa en el sector. A pesar de que implica una inversión importante, tanto desde el punto de vista de los gastos de inversión como de funcionamiento, este método ha demostrado ser un método fiable. Los refrigeradores de lecho fluidizado también utilizan aire como medio de refrigeración y se suelen emplear fuera de Europa. Son unidades más pequeñas que los tambores rotativos y el coste de inversión que implican es menor. Sin embargo, los costes de funcionamiento aumentan considerablemente por la necesidad de disponer de más flujo de aire con una caída de presión mayor.

El intercambiador con banco de placas representa una opción adicional que ofrece unas ventajas significativas en cuanto a costes de inversión y de funcionamiento y se ha utilizado con éxito en varias aplicaciones recientes. El método que utiliza este intercambiador para enfriar un producto sólido es muy sencillo. La unidad está integrada por un banco vertical de placas huecas de acero inoxidable. Los sólidos a granel salen de la tolva de alimentación y pasan lentamente entre las placas, mientras se introduce agua de refrigeración a contracorriente en las mismas placas huecas. El espaciado entre las placas es un factor crucial para conseguir una refrigeración eficiente sin que el material sólido se obstruya. El material enfriado se descarga por una compuerta situada en la parte inferior del refrigerador. Esta unidad está diseñada para funcionar al máximo nivel, y el nivel de la tolva de alimentación controla la apertura de la compuerta. Para purgar la unidad de humedad y evitar la aglomeración del material, se utiliza una pequeña cantidad de aire seco. En la Figura 7.3 se puede observar una ilustración del proceso.



**Figura 7.3: Ejemplo de un refrigerador con banco de placas**

① Entrada de gránulos calientes, ② banco de placas, ③ colector del agua de refrigeración, ④ salida de los gránulos refrigerados. [55, Piché and Eng, 2005]

### Beneficios ambientales obtenidos

- Reducción de las emisiones a la atmósfera. El flujo de aire de purga es una fracción muy pequeña (en torno a un 1 %) del flujo de aire que se suele emplear en un refrigerador rotatorio o de lecho fluidizado;
- Para consultar los ahorros energéticos, véase la Tabla 7.9.

**Tabla 7.9: Comparación de las necesidades energéticas de los distintos sistemas de refrigeración del producto [54, Snyder, 2003]**

	Por tonelada de producto	
<b>Refrigerador rotativo</b>	3 kWh	Para accionar el refrigerador rotatorio, el ventilador de extracción y la bomba de circulación del lavador, es necesario disponer de unos motores bastante grandes
<b>Refrigerador de lecho fluidizado</b>	5 kWh	El refrigerador de lecho fluidizado requiere unos motores todavía más grandes para accionar el ventilador de extracción y la bomba de circulación del lavador
<b>Refrigerador con banco de placas</b>	0,6 kWh	Sólo requiere motores para accionar una pequeña bomba de agua de refrigeración, el ventilador y la cinta transportadora

### Efectos cruzados

Agua de refrigeración: 280 – 4200 l/min [52, infoMil, 2001]  
 200 – 300 m<sup>3</sup>/h (BASF, Amberes)  
 150 m<sup>3</sup>/h (AMI, Linz).

Parte del ahorro energético queda contrarrestado con las necesidades energéticas del sistema de refrigeración interno y el secado/compresión del aire de purga. Por ejemplo, BASF (Amberes) aplica 10 000 m<sup>3</sup>/h de aire de purga, y AMI (Linz), 300 m<sup>3</sup>/h [154, TWG en LVIC-AAF, 2006].

El refrigerador con bancos de placas no elimina las partículas finas que contiene el producto, mientras que los refrigeradores de tambor y lecho fluidizado sí tamizan las partículas [154, TWG en LVIC-AAF, 2006].

### Información operativa

[52, infoMil, 2001]:

Producción típica: 5 – 60 t/h  
 Capacidad térmica aproximada: 209 300 – 3 140 000 kJ/h  
 Aire de instrumentación: 10 l/min.

La temperatura de entrada de agua de refrigeración debería ser 10 °C más baja que la temperatura que se pretenda alcanzar en el material que se va a refrigerar.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. El diseño del refrigerador con banco de placas es compacto. Para una unidad que produzca 100 toneladas por hora, el refrigerador deberá contar aproximadamente con 1,8 m de superficie y 9 metros de altura.

La altura es necesaria para acomodar las dos pisos de bancos de placas, una inmediatamente encima de la otra. Además, este tipo de refrigerador requiere la misma cantidad de equipo auxiliar. El producto se trata

con suavidad; cae lentamente en la unidad sin que se genere ninguna cantidad cuantificable de polvo ni se degrade el producto. En [52, infoMil, 2001] se describe la técnica para la urea, aunque también se mencionan instalaciones de ejemplo que producen otro tipo de fertilizantes.

Los refrigeradores con banco de placas se han utilizado para enfriar una gran variedad de fertilizantes: gránulos y perlas de urea, nitrato de amonio, CAN, NPK, MAP, DAP, TSP y sulfato de amonio [55, Piché and Eng, 2005].

Este tipo de refrigeradores no siempre se pueden utilizar como refrigerador primario en procesos de producción de fertilizantes NPK con base de urea y fertilizantes AN/CAN. Asimismo, su uso en procesos de producción de fertilizantes SSP/TSP también está restringido [154, GT en LVIC-AAF, 2006].

### Aspectos económicos

Reducción de los costes de funcionamiento.

Costes de instalación reducidos: los elementos necesarios para un sistema de refrigeración de flujo global son los siguientes [54, Snyder, 2003]:

- Refrigerador del evaporador con placa de tubos exteriores;
- Bomba de agua de refrigeración;
- Paquete de aire de purga (ventilador y secado por aire);
- Refrigeración interna, por ejemplo, paquete de torres de refrigeración pequeñas (puede no resultar necesario);
- Puede ser necesario contar con un elevador adicional [154, GT en LVIC-AAF, 2006];
- El coste aproximado de instalación total para un sistema de 100 toneladas por hora oscila entre 1 400 000 y 1 800 000 de dólares americanos. Se estima que estas cifras son ligeramente inferiores a los costes de instalación de un refrigerador de lecho fluidizado, y considerablemente inferiores a los costes de instalación de un refrigerador rotativo, incluso sin tener en cuenta el coste del sistema de depuración que requieren este tipo de refrigeradores. La diferencia económica que implican los refrigeradores de flujo global se acentúa con plantas de tamaño reducido;
- Bajo coste de funcionamiento: los refrigeradores de flujo global consumen mucha menos energía eléctrica que los refrigeradores rotatorios o de lecho fluidizado. Los ahorros netos en consumo de energía que proporcionan los refrigeradores con banco de placas (en comparación con los demás tipos de refrigeradores) pueden variar entre 0,12 y 0,22 dólares por tonelada.

La justificación económica de esta opción aumenta notablemente cuando es necesario reparar, actualizar o sustituir el refrigerador (y/o lavador). Como se ha mencionado anteriormente, en un estudio de casos en el cual se utilizó un refrigerador de aire global, el menor flujo de aire permitió reducir las emisiones y, a su vez, eliminar la necesidad de renovar el lavador.

Si se deben aplicar unos volúmenes superiores de aire de purga seco, los costes pueden ser más elevados [154, GT en LVIC-AAF, 2006]. Consulte también el apartado «Efectos cruzados».

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[52, infoMil, 2001, 54, Snyder, 2003], BASF Amberes, AMI Linz, Yara, Porsgrunn, P.F.i., Kavala.

## 7.4.6 Reciclaje del aire caliente

### Descripción

La práctica habitual para tratar el aire de escape del refrigerador (y los respiraderos del equipo) ha sido enviarlo a un lavador. Sin embargo, utilizar un sistema de recuperación húmedo no es una práctica nece-

saria o eficiente. La opción más adecuada consiste en encauzar este aire caliente (entre 60 °C y 65 °C, y en torno a 40 000 m<sup>3</sup>/h) y utilizar un filtro textil o ciclones de alto rendimiento para recuperar el polvo. Una vez eliminado el polvo, el aire caliente se recicla como aire de dilución en el sistema de combustión del secador y sustituye el aire atmosférico. Este método ha proporcionado unos resultados satisfactorios en varias plantas que han incorporado este tipo de sistema. Esta técnica es viable tanto en climas secos (EEUU occidental) como húmedos (costa del golfo de los EEUU). Sin embargo, el contenido de humedad del aire reciclado es un factor delicado que se debe evaluar con precaución.

La Figura 7.4 proporciona una visión general del paso de una configuración convencional a una configuración optimizada. Los componentes principales de esta configuración revisada son:

- Eliminación de la maquinaria y sistema de tuberías antiguas;
- Nuevo filtro textil (o ciclones de alto rendimiento);
- Nuevo ventilador del «aire de reciclaje» (si el equipo existente no está disponible o no resulta suficiente);
- Sistema de tuberías revisado.

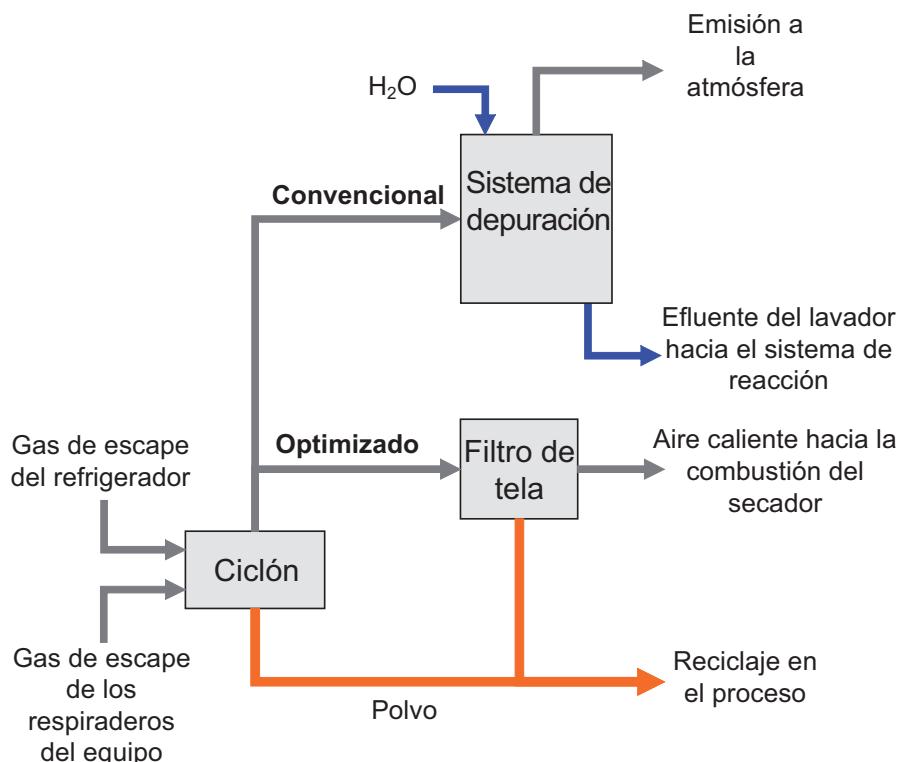


Figura 7.4: Visión general del reciclaje de aire caliente [54, Snyder, 2003]

### Beneficios ambientales obtenidos

En general, un sistema de recuperación seco es un sistema simplificado, con un funcionamiento más eficiente y menos obstrucción, corrosión y mantenimiento. Los beneficios específicos que comporta un sistema de reciclaje del aire caliente son:

- El calor recuperado del aire caliente permite ahorrar en combustible para el secador;
- Comporta varios beneficios, debido al menor volumen de flujo que se introduce en el lavador, entre ellos:
  - Reducción de la energía para el ventilador (menor caída de presión en el filtro textil o los ciclones);
  - Reducción de la energía para la bomba de circulación del lavador;

- Reducción de la cantidad de agua de repuesto necesaria (y evaporación pertinente);
- Reducción de las emisiones de fluoruro a la atmósfera relacionadas con el flujo de gas húmedo.

El ahorro total de combustible para el secador puede variar entre un 6 % y un 12 %, que equivale aproximadamente a 0,1 – 0,2 dólares americanos por tonelada. Los ahorros totales en energía se sitúan en torno a los 2 kWh por tonelada, o 0,1 dólares por tonelada.

### **Efectos cruzados**

Esta técnica requiere un quemador con un diseño específico, y las emisiones de  $\text{NO}_x$  pueden ser más elevadas (por debajo de los 200 mg/Nm<sup>3</sup> de  $\text{NO}_x$  con un 3 % de  $\text{O}_2$  [52, infoMil, 2001].

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Esta técnica se puede aplicar generalmente a todos los tipos de fertilizantes. En las plantas de Fertiberia (Huelva) y BASF (Ludwigshafen), la aplicación/uso de esta técnica ha causado algunos problemas, por lo que las instalaciones han vuelto a utilizar la configuración original. El motivo principal de estos problemas ha sido el aumento de las obstrucciones en la maquinaria y el incremento del coste de mantenimiento [154, GT en LVIC-AAF, 2006].

Cuando se recicle aire caliente en un proceso de producción de AN/CAN, habrá que tener en consideración la seguridad de la planta [154, GT en LVIC-AAF, 2006].

### **Aspectos económicos**

El coste total de instalación de un sistema de reciclaje de aire caliente para una planta de 100 toneladas por hora oscila entre 600 000 y 1 000 000 de dólares americanos. La justificación económica de esta opción aumenta notablemente cuando es necesario reparar, actualizar o sustituir el lavador.

En la instalación de ejemplo, se ahorran unos 61 000 de EUR anuales en combustible (utilizando como referencia un precio de 0,14 EUR/m<sup>3</sup> de gas natural).

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes gracias al ahorro en combustible.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[52, infoMil, 2001, 54, Snyder, 2003], AMFERT, Ámsterdam, AMI, Linz.

## **7.4.7 Optimización de la proporción de reciclaje para la granulación**

### **Descripción**

Otro método para maximizar la eficiencia de la planta consiste en controlar y minimizar la cantidad de material que se recicla de los tamices y molinos al granulador y el secador. Para ello, se pueden utilizar distintos métodos:

- Seleccionar la combinación adecuada de tamices y molinos;
- Gestionar la composición granulométrica en línea;
- Molinos, por ejemplo, molinos de cadena o de rodillos;
- Tolvas de compensación.

**Beneficios ambientales obtenidos**

El beneficio principal es la reducción del porcentaje de reciclaje, que permite aumentar la capacidad de la planta y la eficiencia de consumo energético.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica, pero seguramente comporta una reducción de los costes.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[54, Snyder, 2003, 154, GT en LVIC-AAF, 2006].

**7.4.8 Conversión del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  en CN**

**Descripción**

La Tabla 7.10 proporciona una visión general de la conversión del CNTH en CN.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Para obtener más información sobre los niveles alcanzables de emisión, consulte la Tabla 7.10.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

El volumen del aire de ventilación de un granulador en cubetas que produzca 50 t/h de fertilizante CN es de 170 000  $\text{Nm}^3/\text{h}$ .

Tabla 7.10: Conversión del CNTH en CN

Proceso	Descripción
Neutralización y evaporación	Los cristales de CNTH procedentes de la unidad de ácido nitrofosfórico se calientan para formar una mezcla que se bombea a un reactor atmosférico en dos etapas, donde se neutraliza con amoníaco gaseoso. La reacción entre el amoníaco y los ácidos restantes en la mezcla de CNTH es una reacción exotérmica. Los gases de ventilación de los dos reactores se depuran con agua antes de liberarlos a la atmósfera. El vertido total de los lavadores en una planta de 100 t/h es < 0,3 kg/h ( $\text{NO}_3\text{-N}$ y $\text{NH}_4\text{-N}$ ) y la concentración de los efluentes gaseosos es < 35mg N/Nm <sup>3</sup> . El 60 % de la mezcla de CNTH, que contiene pequeñas cantidades de nitrato de amonio, se evapora en una o dos etapas hasta alcanzar una concentración final del 85 %, y esta solución concentrada se trasfiere al proceso de perlado ( <i>prilling</i> ) o granulación en cubetas. El vapor de proceso, que contiene amoníaco, se depura con condensado y se comprime para recuperar la energía y utilizarla en los evaporadores. Parte del condensado se vierte al agua, mientras que el resto se vuelve a introducir en el proceso. Si se instala un colector de derrames en la parte húmeda del proceso, el vertido aproximado de $\text{NO}_3$ y $\text{NH}_4$ al agua de una planta de producción de CN es de 100 t/h es de 30 kg/h. Lo que se derrama se devuelve al proceso.
Granulación en cubetas	La mezcla concentrada del evaporador se pulveriza en el granulador en cubetas junto con las partículas finas recicladas. Los gránulos se alisan en un tambor de alisamiento y se refrigeran con aire en un lecho fluidizado. El producto refrigerado se tamiza en dos etapas y las partículas con el tamaño adecuado se trasfieren a un tambor para revestimientos y, finalmente, a un depósito de almacenamiento. Las partículas demasiado gruesas se trituran, se mezclan con las partículas finas y se reciclan en el granulador. Los gases de ventilación de la granulación y la parte seca del proceso se depuran con agua y el condensado de producto procedente de la sección húmeda del proceso en un separador de láminas antes de liberarlos a la atmósfera. La emisión a la atmósfera de aerosoles que contienen CN suele ser de < 4 mg de $\text{NO}_3\text{-N}/\text{Nm}^3$ de efluentes gaseosos. El volumen del aire de ventilación de un granulador en cubetas que produzca 50 t/h de fertilizante CN es de 170 000 Nm <sup>3</sup> /h. El condensado del separador de láminas, que contiene nitrato cálcico, se mezcla con el producto derramado recogido en la parte seca del proceso y se vuelve a introducir en la sección de neutralización. De la parte seca del proceso no se produce ningún vertido de $\text{NO}_3\text{-N}$ al agua .
Perlado ( <i>prilling</i> )	Para obtener más información sobre el perlado ( <i>prilling</i> ), consulte el apartado 7.4.4.

## Aplicabilidad

Aplicabilidad general. Este método se puede aplicar a la producción por vía de nitrofosfato.

## Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

## Motivo principal para su aplicación

No se ha obtenido información específica.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[76, EFMA, 2000].

#### 7.4.9 Lavado en varias etapas del gas de escape que contiene $\text{NO}_x$

##### Descripción

Los gases de escape de la producción de NPK que se depuran en varias etapas proceden de las siguientes fuentes:

- Digestión de la roca de fosfato;
- Separación/lavado de la arena;
- Filtrado/lavado del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (CNTH).

Una solución con un 10 % de AN se utiliza como medio de depuración y se recicla en el proceso de producción de NPK, con un nivel de concentración suficiente. Gracias a la secuencia de introducción que se aplica a los gases de escape en el lavador, los gases con una carga más elevada atraviesan un mayor número de etapas de lavado.

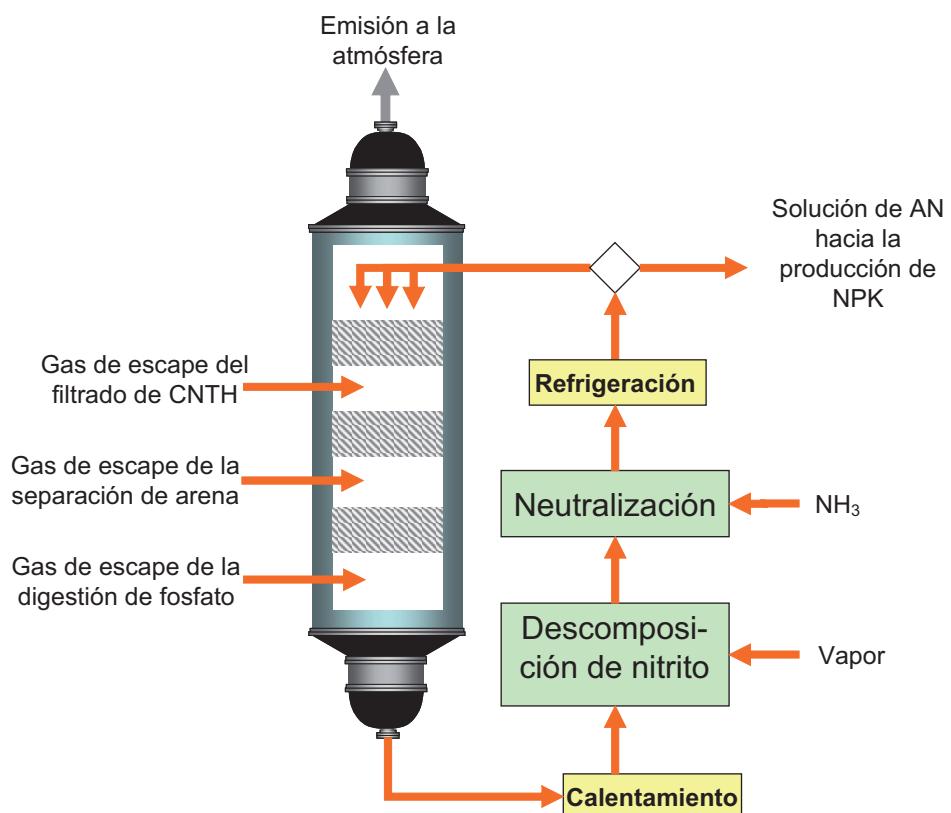


Figura 7.5: Lavado en varias etapas de los gases de escape que contienen  $\text{NO}_x$ . Figura basada en [9, Austrian UBA, 2002]

##### Beneficios ambientales obtenidos

Esta técnica permite depurar los gases en varias etapas y reciclar los nutrientes. En la Tabla 7.11 se pueden consultar los niveles de emisión alcanzados.

**Tabla 7.11: Niveles medios de emisión y eficiencias alcanzados con el lavado en varias etapas [9, Austrian UBA, 2002]**

	Gas crudo		Nivel de emisión		Eficiencia	Referencias
	mg/Nm <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /h	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/h		
NO <sub>x</sub>		25.000	160 – 288 <sup>x</sup>	5,2 – 6,1		AMI, Linz
HF			0,30 – 1,40	0,035		

<sup>x</sup> Utilizando roca de fosfato marroquí, los niveles más altos provienen del funcionamiento de la planta a la máxima capacidad

**Efectos cruzados**

Consumo de energía y productos químicos.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Se puede aplicar en procesos de producción de NPK a base de AN.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones de NOx.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz.

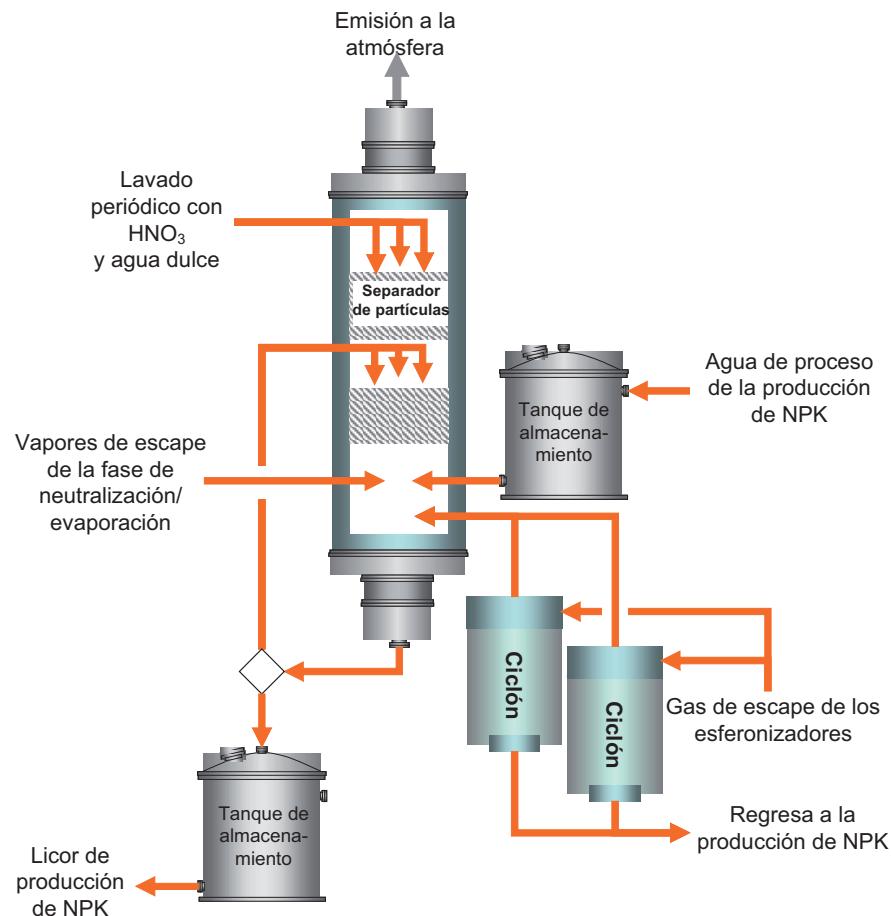
**7.4.10 Tratamiento combinado de los gases de escape de la neutralización/evaporación y la granulación****Descripción**

En la instalación de ejemplo, se renovó el proceso de producción de fertilizante NPK y se instaló un nuevo lavador combinado del gas residual para depurar los gases/vapores de escape generados durante la neutralización/evaporación y los gases de escape procedentes de los dos esferonizadores. La antigua configuración (lavador Venturi y cocondensación de los vapores de escape de la neutralización/evaporación, depuración de los gases cargados con NH<sub>3</sub>) fue sustituida. La Figura 7.6 ilustra este tratamiento combinado.

En lugar de condensar los gases procedentes de la neutralización/evaporación, estos gases se combinan con el gas de escape caliente que produce el esferonizador (unos 100 °C, no saturado con H<sub>2</sub>O) y el calor añadido produce una evaporación adicional de H<sub>2</sub>O en el lavador. La eliminación adicional de H<sub>2</sub>O permite reciclar todos los líquidos del lavador (y los nutrientes que contienen) en el proceso de producción.

En el ejemplo, el caudal volumétrico de gas alcanza unos 250 000 Nm<sup>3</sup>/h, y el del licor de depuración que se recicla equivale a unos 1800 m<sup>3</sup>/h. Aproximadamente 1 m<sup>3</sup>/h de licor de depuración, que contiene en torno a un 25 % peso de AN, se extrae para reciclarlo en el proceso de producción de NPK. El lavador se alimenta con efluentes líquidos procedentes de la producción de NPK. Este lavador está dotado de un separador de

partículas situado encima del relleno del lavador y requiere una limpieza periódica, debido a los compuestos insolubles de los gases de escape, por ejemplo, dolomita,  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , que pueden obstruir el equipo.



**Figura 7.6: Tratamiento combinado de los gases de escape de la producción de NPK .**  
**Figura basada en [9, Austrian UBA, 2002]**

#### Beneficios ambientales obtenidos

El tratamiento combinado elimina una cantidad considerable del agua residual que se genera con la depuración de los gases de escape procedentes de la neutralización/evaporación y los esferonizadores, y la solución de AN se puede reciclar en el proceso.

En la Tabla 7.12 se incluyen los niveles de emisión del tratamiento combinado de los gases/vapores de escape procedentes de la neutralización/evaporación y el esferonizador.

**Tabla 7.12: Niveles medios de emisión y eficiencias alcanzadas con la depuración combinada [9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001]**

Gas crudo		Nivel de emisión		Eficiencia	Referencias
	mg/Nm <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /h	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/h	%
Polvo	150		11,1 – 26,6	6,7	82
NH <sub>3</sub>	200	En torno a 250 000	7,4 – 11,2	1,9	96
NO <sub>x</sub>	25,3		4 – 22,4	5,6	12
HF			0,2 – 1,7	0,4	
Polvo			20	6,8	
NH <sub>3</sub>		En torno a 340 000	0 – 10	0 – 3,4	BASF, Ludwigshafen (vía de mezcla ácida con HNO <sub>3</sub> )
HF			1,4	0,5	

[154, GT en LVIC-AAF, 2006]: en la producción de DAP con depuración en varias etapas con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, se pueden registrar unos niveles de HF de hasta 10 mg/Nm<sup>3</sup>.

### Efectos cruzados

Consumo de energía.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

### Aplicabilidad

Sólo se puede aplicar a procesos de producción de NPK a base de AN.

### Aspectos económicos

Según [9, Austrian UBA, 2002], los costes de esta técnica son los siguientes:

- inversión: 5 600 000 EUR
- mantenimiento (4 % de la inversión) 225 000 EUR al año.

### Motivo principal para su aplicación

Renovación de la planta.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (vía de nitrofosfato), BASF, Ludwigshafen (vía de ácido mezclado).

#### 7.4.11 Reciclaje de los licores de depuración y lavado

##### Descripción

Las siguientes medidas permiten reducir notablemente los volúmenes de agua residual procedentes de los procesos de producción de NPK:

- Reciclar los licores del lavador cargados con  $\text{NO}_x$  procedentes del tratamiento de los gases de escape de la digestión de la roca de fosfato;
- Reciclar el licor de lavado del lavado de la arena;
- Evitar la cocondensación de los vapores de la etapa de evaporación;
- Reciclar los licores de lavado de la depuración de los gases de escape procedentes de la etapa de neutralización;
- Aplicar un tratamiento combinado a los gases de escape procedentes de las unidades de neutralización/evaporación y granulación (véase el apartado 7.4.10);
- Utilizar efluentes como medio de depuración.

##### Beneficios ambientales obtenidos

En la Tabla 7.13 se muestran las reducciones que se pueden alcanzar en los niveles de emisión.

**Tabla 7.13: Emisiones que se pueden alcanzar reciclando los licores de depuración/lavado**

	Reciclaje		kg N/ t de $\text{P}_2\text{O}_5$
	Sin	Con	
Reciclaje de los licores de depuración de $\text{NO}_x$	1,2	0,6	kg N/ t de $\text{P}_2\text{O}_5$
	0,7	0,02	kg F/ t de $\text{P}_2\text{O}_5$
Reciclaje del licor de lavado de la arena	0,4	0,02	kg $\text{P}_2\text{O}_5$ /t de $\text{P}_2\text{O}_5$

##### Efectos cruzados

No se consideran probables.

##### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

##### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. Sin embargo, el grado de agua de reciclaje en el proceso dependerá del balance de agua del proceso de producción específico de NPK. Para consultar un ejemplo de balance de agua, véase [9, Austrian UBA, 2002].

En la instalación de Kompo, Krefeld, toda el agua de lavado y depuración se recicla y no se generan aguas residuales [78, German UBA, 2001].

En la instalación de Donauchemie, la producción de NPK no genera aguas residuales, puesto que todos los licores de depuración se reciclan en el proceso. Normalmente, las aguas de aclarado y lavado se recogen y se aprovechan como líquido de depuración en la siguiente campaña de producción, siempre y cuando se alternen los procesos de producción con condiciones ácidas (PK) y alcalinas (NPK). Sólo se tiene que eliminar agua residual cuando se produce el mismo tipo de fertilizante en dos campañas (periodos de trabajo sin interrupciones) sucesivas [9, Austrian UBA, 2002].

[79, Carillo, 2002] describe algunas técnicas en las que las condiciones atmosféricas favorables se utilizan para mejorar el balance de agua de la producción de NPK gracias a una etapa de evaporación. Algunas variantes utilizan únicamente el viento o el sol como recursos, o emplean sistemas de ventilación de apoyo, o bien aprovechan el calor residual de otros procesos.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones al agua.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[9, Austrian UBA, 2002, 76, EFMA, 2000, 77, EFMA, 2000, 78, German UBA, 2001], Compo, Krefeld, AMI, Linz.

**7.4.12 Depuración del agua residual****Descripción**

El agua residual que se genera se vierte inevitablemente al medio después de recibir un tratamiento adecuado, por ejemplo, depuración biológica con nitrificación/desnitrificación y precipitación de los compuestos de fósforo.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de los niveles de emisión al agua.

**Efectos cruzados**

Consumo de energía y productos químicos.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los niveles de emisión al agua.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz, BASF, Ludwigshafen.

**7.5 MTD para los fertilizantes NPK**

Se considera MTD aplicar las MTD que se especifican en el apartado 1.5

Se considera MTD para el almacenamiento aplicar las MTD que se especifican en [5, Comisión Europea, 2005].

Se considera MTD reducir las emisiones de polvo procedentes de la trituración de la roca, por ejemplo, utilizando filtros textiles o filtros de cerámica y obtener unos niveles de emisión de polvo de entre 2,5 y 10 mg/Nm<sup>3</sup> (véase el apartado 10.4.2).

Se considera MTD evitar la dispersión de polvo de roca fosfática mediante el uso de cintas transportadoras cubiertas, recurriendo al almacenamiento en el interior y limpiando y barriendo con frecuencia el suelo de la instalación y el muelle (véase el apartado 5.4.8).

Se considera MTD mejorar el comportamiento ambiental de la sección de acabado aplicando una o una combinación de las siguientes técnicas:

- Refrigeración del producto con bancos de placas (véase el apartado 7.4.5);
- Reciclar el aire caliente (véase el apartado 7.4.6);
- Seleccionar el tamaño adecuado de los tamices y molinos, por ejemplo, molinos de cadena o de rodillos (véase el apartado 7.4.7);
- Utilizar tolvas de compensación para controlar el reciclado en el proceso de granulación (véase el apartado 7.4.7);
- Medir en línea la composición granulométrica para controlar así el reciclado en el proceso de granulación (véase el apartado 7.4.7).

Se considera MTD minimizar la carga de NO<sub>x</sub> en los gases de escape procedentes de la digestión de la roca de fosfato, aplicando una o una combinación de las siguientes técnicas:

- Aplicar un control preciso de la temperatura (véase el apartado 7.4.1);
- Utilizar una proporción roca/ácido adecuada (véase el apartado 7.4.1);
- Realizar una selección de la roca de fosfato (véanse los apartados 5.4.9 y 5.4.10);
- O controlar otros parámetros relevantes en el proceso.

Se considera MTD reducir las emisiones a la atmósfera procedentes de la digestión de la roca de fosfato, el lavado de la arena y la filtración del CNTH aplicando, por ejemplo, un lavado en varias etapas, para alcanzar los niveles de emisión que se indican en la Tabla 7.14 (véase el apartado 7.4.9).

Se considera MTD reducir los niveles de emisión a la atmósfera de la neutralización, granulación, secado, revestimiento y refrigeración aplicando las siguientes técnicas para obtener los niveles de emisión o eficiencias de eliminación que se especifican en la Tabla 7.14.

Captadores de polvo como, por ejemplo, ciclones y/o filtros textiles (véanse los apartados 7.4.6 y 7.4.10); Lavadores por vía húmeda, por ejemplo, depuración combinada (véase el apartado 7.4.10).

Se considera MTD minimizar los volúmenes de agua residual reciclando las aguas de lavado y aclarado y los licores de lavado en el proceso, por ejemplo, utilizando el calor residual para la evaporación de las aguas residuales (véanse los apartados 7.4.10 y 7.4.11).

Se considera MTD depurar el agua residual restante según se indica en el apartado 7.4.12.

Tabla 7.14: Niveles de emisión a la atmósfera asociados a las MTD

	Parámetro	Nivel	Eficiencia de eliminación en %
		mg/Nm <sup>3</sup>	
Digestión de la roca de fosfato, lavado de la arena, filtración del CNTH	NO <sub>x</sub> como NO <sub>2</sub>	100 – 425	
	Fluoruro como HF	0,3 – 5	
Neutralización, granulación, secado, revestimiento, enfriamiento	NH <sub>3</sub>	5 – 30 <sup>x</sup>	
	Fluoruro como HF	1 – 5 <sup>xx</sup>	
	Polvo	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	

<sup>x</sup> Las cifras más bajas se han obtenido utilizando ácido nítrico como medio de depuración, mientras que las cifras más altas se han alcanzado empleando otros ácidos como medio de depuración. Dependiendo del tipo de NPK que se produzca (por ejemplo, DAP), e incluso si se aplica un lavado en varias etapas, se pueden registrar unos niveles de emisión más elevados

<sup>xx</sup> La producción de DAP con lavado en varias etapas con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> puede generar unos niveles de hasta 10 mg/Nm<sup>3</sup>

# Capítulo 8. Urea y soluciones de urea y nitrato de amonio (UAN)

## 8.1 Información general

El uso de urea como fertilizante se introdujo lentamente en el mercado, pero actualmente se ha convertido en el fertilizante de nitrógeno sólido más utilizado del mundo, sobre todo por su uso en los campos de arroz inundados. De hecho, la mayor demanda de urea proviene del continente asiático. Además, la urea también se emplea como materia prima para fabricar melamina y distintas resinas/adhesivos de urea o formaldehído, además de como complementos alimenticios para animales, ya que resulta una fuente económica de nitrógeno para la acumulación de proteínas. Asimismo, la urea se aplica en tratamientos de eliminación de  $\text{NO}_x$  de los gases residuales (SCR y SNCR). La producción mundial anual ha aumentado aproximadamente en 30 millones de toneladas en los últimos 10 años, hasta alcanzar una cifra actual de más de 100 millones de toneladas al año. En el año 2000, Europa occidental contaba con 16 plantas operativas de producción de urea, con una capacidad total de 5,141 Mt en 1999/2000. La capacidad de las nuevas instalaciones de producción de urea puede variar hasta 3500 t/d, aunque la producción más habitual de este tipo de unidades se sitúa en torno a las 2000 t/d.

Los compuestos de sulfato de amonio y urea se producen en algunas instalaciones añadiendo sulfato de amonio a la urea fundida antes de la etapa de granulación.

### Nitrato de amonio y urea (UAN)

Las soluciones de UAN suelen contener entre un 28 % y un 32 % de N, aunque también se producen otras concentraciones que se adaptan a las necesidades del producto (incluidos nutrientes adicionales). Las capacidades de las plantas de producción de soluciones de UAN oscilan entre 200 y 2000 t/d. La mayoría de unidades de producción a gran escala están ubicadas en instalaciones integradas donde se produce urea, nitrato de amonio o ambos productos. En 1998/99, el consumo de UAN en Europa occidental era de 3,72 Mt de solución, un 41 % de la cual era importada.

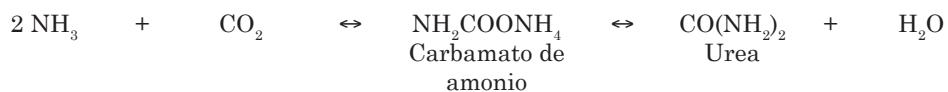
Tabla 8.1: Plantas de producción de urea en la Unión Europea en julio de 2006 [154, TWG en LVIC-AAF, 2006]

País	Empresa	Ubicación	Año de inicio	Capacidad en kt/a	Comentario
Austria	Agrolinz	Linz	1977	380	Uso cautivo
República Checa	Chemopetrol	Litvinov	1973	204	
Estonia	Nitrofert	Kothla Jarve	1968	90	
			1969	90	
Francia	Grande Paroisse	Oissel	1969	120	
	Yara	El Havre	1970	300	
	BASF	Ludwigshafen	1968	545	Uso cautivo
			1974		
Alemania	SKW	Piesteritz	1975	1221	Tres instalaciones después de la renovación en 2004
			1976		
	Yara	Brunsbüttel	1979	530	
Hungría	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	198	
Italia	Yara	Ferrara	1977	500	
Lituania	Achema	Jonava	1970	445	Estado desconocido
	DSM	Geleen	1998	525	Melamina de uso cautivo
Países Bajos	Yara	Sluiskil	1971	425	
			1979	325	
	Zaklady Azotowe ZAK	Kedzierzyn	1957	167	
Polonia	Zaklady Azotowe ZAP	Pulawy	1998	561	
			1998	214	
	Zaklady Chemiczne	Police	1986	400	
Portugal	Adubos	Lavradio	1963	80	
Eslovaquia	Duslo	Sala Nad Vahom	1973	204	
		Palos	1976	250	Renovada en 1988
España	Fertiberia	Puertollano	1970	135	

## 8.2 Procesos y técnicas aplicados

### 8.2.1 Urea

La síntesis comercial de urea se produce mediante la reacción de amoníaco y dióxido de carbono a alta presión, que permite obtener carbamato de amonio, que se deshidrata aplicando calor para generar urea y agua:



Ambas reacciones tienen lugar en la fase líquida en el mismo reactor y se encuentran en equilibrio. La producción depende de varios parámetros de funcionamiento. Las condiciones más habituales de producción se resumen en la Tabla 8.2. La primera reacción es rápida y exotérmica y se completa bajo las condiciones de reacción industrial aplicadas. La segunda reacción es más lenta y endotérmica y no se completa. La conversión (a base de  $\text{CO}_2$ ) suele ser del 50 % al 80 %, aunque el porcentaje aumenta si se aplica una temperatura más elevada y se aumenta la proporción de  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  y disminuye cuando incrementa la proporción de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ .

Tabla 8.2: Parámetros típicos de producción de urea [121, German UBA, 2001]

Parámetro	Unidad
Presión	bar
Temperatura	°C
Proporción $\text{NH}_3/\text{CO}_2$	Fracción molar
Tiempo de retención	min

Durante la síntesis de urea tienen lugar varias reacciones secundarias, de las cuales las reacciones de equilibrio más destacadas son:

- Hidrólisis de la urea:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COONH}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$
- Formación de biuret:  $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_3$
- Formación de ácido isociánico:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NCO} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HNCO}$ .

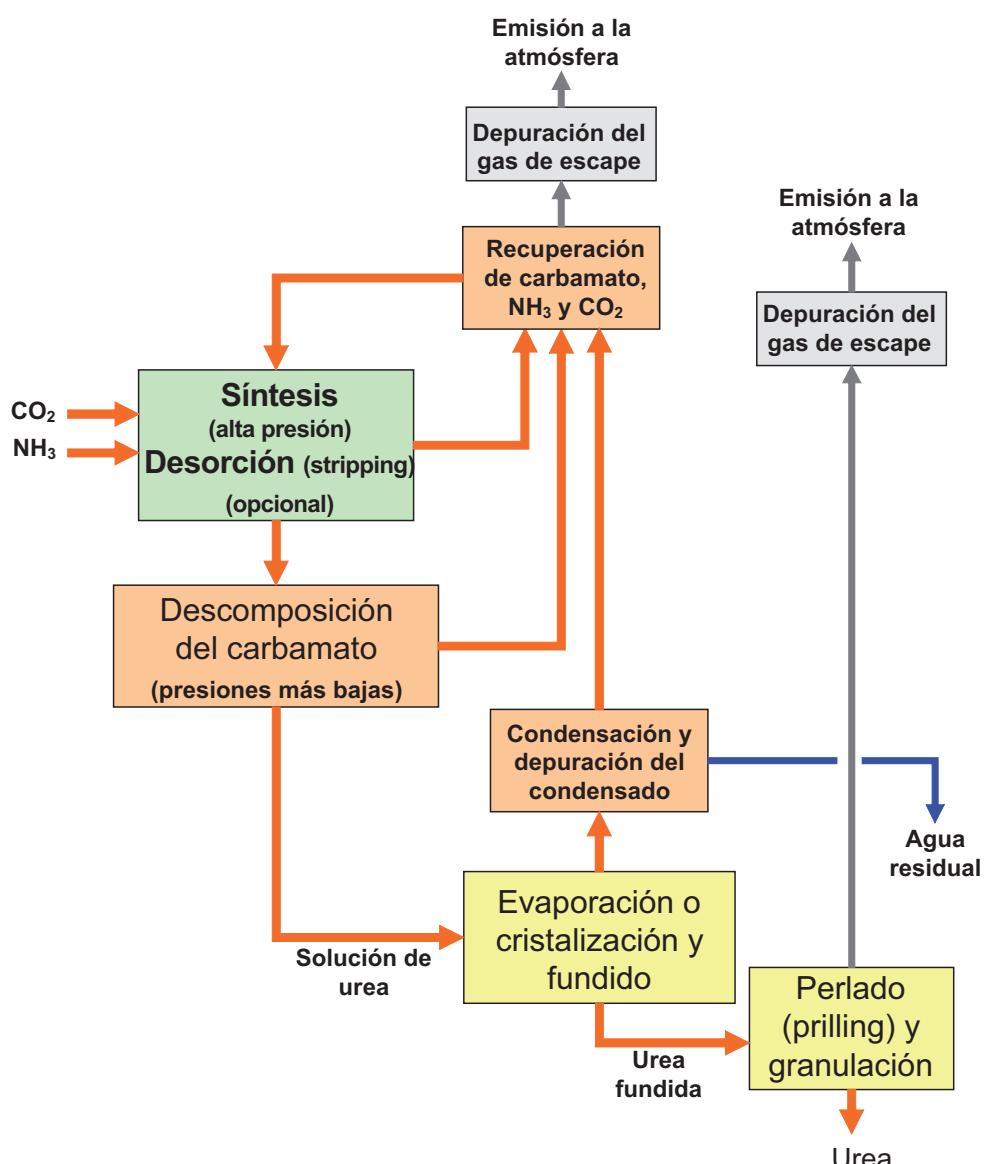
La reacción de hidrólisis es la reacción inversa a la formación de urea y sólo se produce en presencia de agua. Las soluciones ácidas o alcalinas también pueden acelerar el porcentaje de hidrólisis. En la práctica, los tiempos de residencia de las soluciones de urea con un bajo contenido en  $\text{NH}_3$  y unas temperaturas elevadas se deben minimizar. En la urea fertilizante, el biuret se debe limitar (preferiblemente, hasta un máximo de 1,2 % de EC), ya que este ingrediente puede dañar las cosechas, especialmente durante la pulverización en el follaje. En la urea técnica (por ejemplo, la que se utiliza en la producción de resinas sintéticas) el contenido en biuret suele ser de 0,3 – 0,4 % o mucho menor (incluso < 0,15 %), dependiendo de las necesidades del cliente. Las bajas concentraciones de  $\text{NH}_3$  y las altas temperaturas también favorecen la formación de ácido isociánico, especialmente en la sección de evaporación de la planta, y el equilibrio de reacción que genera ácido isociánico se desplaza hacia la derecha.

Con un porcentaje de conversión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  a urea económico, actualmente, el proceso se diseña para separar eficientemente la urea producto del resto de componentes de reacción, recuperar el exceso de  $\text{NH}_3$  y descomponer el carbamato de amonio residual en  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  para reciclarlos en el proceso («procesos de reciclaje total»). Para conseguir estos resultados, se suele recurrir a la desorción (*stripping*) (a alta presión) y la posterior despresurización/calentamiento de la solución de urea o una combinación de ambos.

Para llevar a cabo «procesos de reciclaje total», se han desarrollado varias estrategias, entre ellas:

- Procesos convencionales sin desorción (*stripping*) (instalaciones más antiguas, suministrados por varios proveedores, véase el apartado 8.4.1);
  - Procesos de desorción (*stripping*) de CO<sub>2</sub>, por ejemplo el proceso Stamicarbon o el proceso ACES de Toyo (véase el apartado 8.4.2);
  - Procesos de desorción (*stripping*) de NH<sub>3</sub>, por ejemplo, de Snamprogetti (véase el apartado 8.4.3);
  - El proceso de doble reciclaje isobárico (Isobaric Double Recycling, IDR), aplicando un proceso de desorción (*stripping*) con NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>, de Montedison (véase el apartado 8.4.4).

Por último, la solución de urea de las etapas de síntesis/reciclaje del proceso se concentra mediante evaporación o cristalización en urea fundida para convertirla en un sólido perlado o un producto granulado para utilizarlo como fertilizante o producto técnico. En algunos casos, la urea se produce únicamente para fabricar melamina.



**Figura 8.1: Visión general de la producción de urea mediante procesos de reciclaje total.**  
**Figura basada en [52, infoMil, 2001]**

### 8.2.1.1 Formación de partículas

#### Perlado (*prilling*)

La urea fundida concentrada se pulveriza a través de una paleta rotatoria o un cabezal de perlado situado en la parte superior de una torre. Las gotitas líquidas («perlas») que se forman caen a través de la torre y se enfrián con un flujo de aire a contracorriente que las solidifica. Normalmente, es necesario aplicar otro proceso de enfriamiento. Algunos diseños de planta incorporan el refrigerador en la base de la torre de perlado, mientras que en otros el enfriamiento se efectúa después que las perlas hayan salido de la torre.

#### Granulación

Existen varios tipos de equipos de granulación, incluidos los granuladores con tambor, granuladores de bandeja y granuladores de lecho fluidizado. El principio básico del proceso es la pulverización de la mezcla concentrada sobre las partículas cristalinas que circulan en el granulador. El aumento del tamaño de los gránulos y el secado del producto ocurren al mismo tiempo. El aire que atraviesa el granulador solidifica la mezcla depositada en el material cristalino. En todos los procesos comerciales se recicla el producto. Despues de la formación de los gránulos, puede ser necesario secar y/o enfriar el producto.

### 8.2.2 UAN

Para obtener más información sobre la producción de UAN a través de un proceso de desorción (*stripping*) de CO<sub>2</sub> con reciclaje parcial, consulte el apartado 8.4.14.

Existen procesos continuos y discontinuos para producir UAN. En ambos casos, la urea concentrada y las soluciones de nitrato de amonio se cuantifican, se mezclan y, a continuación, se enfrián. La Figura 8.2 proporciona una visión general de estos procesos.

En el **proceso continuo**, los ingredientes de la solución de UAN se introducen continuamente y se mezclan en una serie de mezcladores estáticos con las dimensiones apropiadas. El flujo de materia prima, el flujo de producto acabado, el pH y la densidad se miden y se ajustan continuamente. El producto acabado se enfria y se transfiere al depósito de almacenamiento para su posterior distribución.

En el **proceso discontinuo**, las materias primas se introducen secuencialmente en un recipiente de mezclado con un agitador y se acumulan en celdas de carga. La disolución de las materias primas sólidas se puede mejorar mediante reciclaje e intercambio de calor, según sea necesario. El pH del UAN producto se ajusta antes de añadir el inhibidor de corrosión.

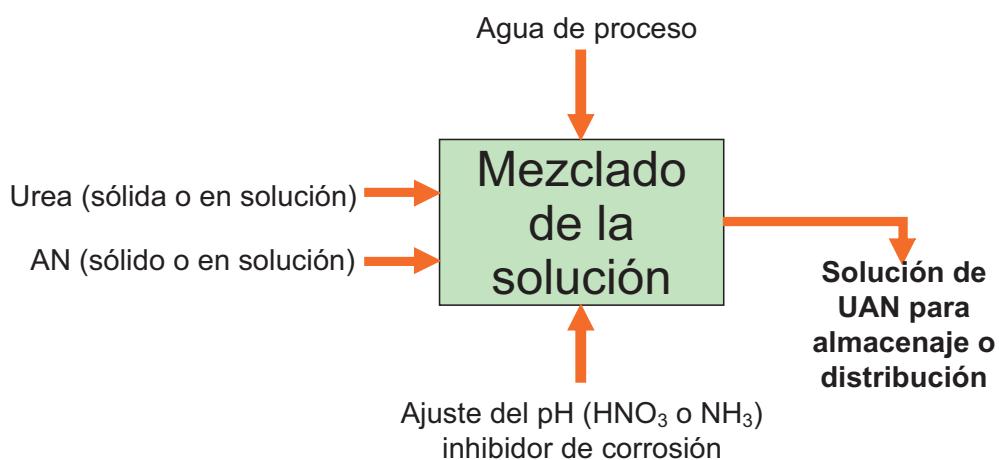


Figura 8.2: Visión general de la producción de solución de UAN [128, EFMA, 2000]

### 8.3 Niveles actuales de emisión y consumo

Tabla 8.3: Niveles registrados de consumo de materias primas en la producción de urea

Consumo de	Por tonelada de urea	Unidad	Observaciones	Referencias
NH <sub>3</sub>	567		Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> Snamprogetti	[9, Austrian UBA, 2002]
	570		Otros procesos de desorción ( <i>stripping</i> )	
	567		Desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub>	
	567	kg	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub>	[52, infoMil, 2001]
	570		Proceso IDR	
	570		Proceso ACES	
	564		Especificación para instalaciones nuevas	[130, Uhde, 2004]
	580 – 600		Cifras típicas para procesos convencionales	[124, Stamicarbon, 2004]
	735		Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> Snamprogetti	[9, Austrian UBA, 2002]
	740 – 750		Otros procesos de desorción ( <i>stripping</i> )	
CO <sub>2</sub>	730		Especificación para instalaciones nuevas	[130, Uhde, 2004]
	733	kg	Desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub>	
	735		Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub>	[52, infoMil, 2001]
	740		Proceso ACES	
	740		Proceso IDR	

Tabla 8.4: Niveles registrados de consumo de agua de refrigeración en la producción de urea

Consumo de	Por tonelada de urea	Unidad	Observaciones	Referencias
Agua de refrigeración	80	m <sup>3</sup>	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> Snamprogetti	[9, Austrian UBA, 2002]
	60 – 70	m <sup>3</sup>	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub>	
	75 – 80	m <sup>3</sup>	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	
	60	m <sup>3</sup>	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	[52, infoMil, 2001]
	70	m <sup>3</sup>	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	
	60 – 80	m <sup>3</sup>	Proceso ACES, compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	
	51	m <sup>3</sup>	Proceso IDR, compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	
	60	m <sup>3</sup>	Proceso IDR, compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	
	75	m <sup>3</sup>	Desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> Stamicarbon	SKW Pieseritz [121, German UBA, 2001]
	70	m <sup>3</sup>	Desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> Stamicarbon	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]

Tabla 8.5: Niveles registrados de consumo de vapor en la producción de urea

Consumo de urea	Por tonelada de urea	Unidad	Observaciones	Referencias
Vapor de agua	0,76	t	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> Snamprogetti	A 108 bar [9, Austrian UBA, 2002]
	0,77 - 0,92	t	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	A 120 bar [52, infoMil, 2001]
	0,77	t	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	A 120 bar [9, Austrian UBA, 2002]
	0,8	t	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	A 24 bar [9, Austrian UBA, 2002]
	0,8	t	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	A 24 bar [52, infoMil, 2001]
	1,3	t	Proceso de reciclaje total convencional (Toyo)	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	1,6 - 1,8	t	Cifras típicas para procesos convencionales	A 13 bar [124, Stamicarbon, 2004]
	0,92	t	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> Stamicarbon	A 20 - 25 bar SKW Priesteritz [121, German UBA, 2001]
	0,85	t	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> Snamprogetti	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
	0,76 - 0,95	t	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	A 108 bar
	0,7 - 0,8	t	Proceso ACES, compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	A 98 bar [52, infoMil, 2001]
	0,57	t	Proceso ACES, compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	A 24,5 bar
	0,84	t	Proceso IDR, compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	A 24 bar
	0,6	t	Proceso IDR, compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	A 105 bar

Tabla 8.6: Niveles registrados de consumo de energía eléctrica en la producción de urea

Por tonelada de urea	Unidad	Observaciones	Referencias
21,1		Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> Snamprogetti	[9, Austrian UBA, 2002]
21 – 23		Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> Snamprogetti, sin compresión de O <sub>2</sub>	
115	kWh	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> Snamprogetti, con compresión de CO <sub>2</sub>	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
21,1		Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	[9, Austrian UBA, 2002]
110		Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	[9, Austrian UBA, 2002]
70		Proceso de reciclaje total convencional (Toyo). La cifra no incluye la electricidad para la compresión de CO <sub>2</sub>	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
43		Desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> Stamicarbon. La cifra no incluye la electricidad para la compresión de CO <sub>2</sub> . La cifra incluye 23 kWh/t de la granulación	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
76 – 82		Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	
54		Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	
396	MJ	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	
54 – 108		Proceso ACES, compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	[52, infoMil, 2001]
436		Proceso ACES, compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	
425		Proceso IDR, compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor	
79		Proceso IDR, compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor	

Tabla 8.7: Niveles registrados de consumo total de energía en la producción de urea (suma de las importaciones y exportaciones de vapor y electricidad)

Por tonelada de urea en GJ	Observaciones	Referencias
2,7	Proceso de reciclaje total convencional (Toyo), no se incluye la electricidad para la compresión de CO <sub>2</sub>	[121, German UBA, 2001]
1,9	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , Stamicarbon, no se incluye la electricidad para la compresión de CO <sub>2</sub>	
1,7	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> , Snamprogetti, no se incluye la electricidad para la compresión de CO <sub>2</sub>	
3,3	Proceso moderno de desorción ( <i>stripping</i> ) de reciclaje total, conversión de amonio en urea sólida	
4,1	Requisitos medios de las plantas europeas	[107, Kongshaug, 1998]
4,6	Mejores instalaciones hace 30 años	
3,1	Especificación para instalaciones nuevas (vapor + electricidad), incluida la compresión de CO <sub>2</sub>	[130, Uhde, 2004]
2,7	Proceso de desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , Stamicarbon (vapor + electricidad)	SKW Piesteritz
2,9	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> , perlado ( <i>prilling</i> ), compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor, perlado ( <i>prilling</i> )	[126, Snamprogetti, 1999]
2,0	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> , perlado ( <i>prilling</i> ), compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor, perlado ( <i>prilling</i> )	[126, Snamprogetti, 1999]
3,1	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> , perlado ( <i>prilling</i> ), compresión de CO <sub>2</sub> con turbina de vapor, granulación	[126, Snamprogetti, 1999]
1,9	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> , perlado ( <i>prilling</i> ), compresión de CO <sub>2</sub> con electromotor, granulación	[126, Snamprogetti, 1999]
5,5	Instalación existente, reciclaje total convencional, cristalización, perlado ( <i>prilling</i> ) de tiro natural, compresión con turbina de vapor	
3,8	Estudio de remodelación, desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , evaporación de vacío, perlado ( <i>prilling</i> ) con ventilador, tratamiento del condensado de proceso	[122, Toyo, 2002]
3,9	Estudio de remodelación, desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> , evaporación de vacío, granulación, tratamiento del condensado de proceso	
3,0	Desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> (ACES21), granulación con pulverización en lecho fluidizado, bombas de CO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> /carbamato accionadas por una turbina de vapor	[123, Toyo, 2003]
2,7	Desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> (ACES21), granulación con pulverización en lecho fluidizado, sólo la bomba de CO <sub>2</sub> es accionada por una turbina de vapor	

Tabla 8.8: Niveles específicos registrados de aguas residuales expresados por tonelada de urea

m <sup>3</sup>	Aguas residual por tonelada de urea					Observaciones	Referencias
	COD	Urea-N	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>3</sub> -N	N <sub>total</sub>		
						Sin vertido de aguas residuales	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
0,46	50			100		A la unidad de depuración biológica del agua residual	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
0,65	48					A la unidad de depuración de agua de proceso	Desorción ( <i>stripping</i> ) de CO <sub>2</sub> Stamcarbon. El volumen incluye 0,3 toneladas de agua de proceso (cargada con un 6 % de NH <sub>3</sub> , un 4 % de CO <sub>2</sub> y un 1 % de urea) procedente de la reacción, y agua y vapor adicionales de lavado/aclarado
	75	341	120			A la unidad de depuración de agua de proceso	Desorción ( <i>stripping</i> ) de NH <sub>3</sub> Snamprogetti. El agua de proceso contiene aproximadamente 0,08 kg de NH <sub>3</sub> /t de urea y 0,06 kg de urea <?/t de urea
	3,7 – 5,2	102	6 – 8,4			A la unidad de depuración de agua de proceso	Parte del agua de proceso se utiliza como agua de refrigeración. La cantidad restante y el agua de refrigeración se envían a la unidad de depuración de agua residual. Los niveles incluyen el agua de refrigeración y depuración
						Después de la depuración	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	95,7		96,4 <sup>x</sup>			A la unidad de depuración biológica	Yara Sluiskil 5 + 6 [52, infoMil, 2001]
	< 500		338 <sup>x</sup>			Los niveles incluyen el agua de refrigeración y depuración	Kemira Rozenburg [52, infoMil, 2001]
12		51	131 <sup>x</sup>			Vertido directo	Volumen total de 40 000 m <sup>3</sup> /d, incluida el agua de refrigeración. La solución de depuración se recicla parcialmente en otros procesos de producción de fertilizante. Los niveles se han convertido de kg/t de N mediante una división con 4,29

<sup>x</sup> Kjeldahl-N

Tabla 8.9: Niveles registrados de concentración en condensados de proceso depurados

Urea	NH <sub>3</sub>	Agua de proceso después de la depuración ppm peso	Uso	Observaciones	Referencias
1	1	Agua de suministro de la caldera	Ninguno	La reacción genera 0,3 toneladas de agua de proceso por tonelada de urea. Las fuentes adicionales pueden aumentar el nivel hasta una cantidad final aproximada de 0,5 m <sup>3</sup> /t de urea	[128, EFMA, 2000]
< 5	< 5		Agua de refrigeración	Valores de efluente típicos obtenidas con un primer desorbedor/hidrolizador/segundo desorbedor/condensador de refluxo	[125, Stamicarbon, 2003]
< 1	1,2		Agua de alimentación de la caldera		
< 1	< 1		Agua de alimentación de la caldera	Cifras del rendimiento en plantas recientes, obtenidas con un primer desorbedor/hidrolizador/segundo desorbedor/condensador de refluxo	[125, Stamicarbon, 2003]
< 1	< 1		Agua de alimentación de la caldera		
< 1	< 1		Agua de alimentación de la caldera		
1	1	Por ejemplo, agua de alimentación de la caldera			[126, Snamprogetti, 1999]
1	1			Se pueden obtener con un separador de condensado/hidrolizador de urea	[127, Toyo, 2006]
	66		Ninguno	Recuperación de amoníaco mediante destilación, nivel antes de la depuración: 37.000 ppm peso	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
< 10	< 10		Parcialmente para refrigeración	Desorción/hidrolización. El agua se envía a la unidad de depuración biológica	SKW Piesteritz
3 – 5	3 – 5		Por ejemplo, agua de alimentación de la caldera	Se pueden obtener con un sistema de desorción ( <i>stripping</i> )/hidrolisis	
1	5			Se pueden obtener con un sistema de destilación/hidrolisis	[128, EFMA, 2000]
1	5			Se pueden obtener con un sistema desorbedor/hidrolisis/desorbedor	
1	1			Especificación para instalaciones nuevas	[130, Uhde, 2004]

Tabla 8.10: Niveles registrados de emisión a la atmósfera en la producción de urea

Contaminante	Fuente	g/t de urea	mg/m <sup>3</sup>	Observaciones	Referencias
Perlado ( <i>prilling</i> )	270	15 – 23	Depuración húmeda, 300 000 – 350 000 de Nm <sup>3</sup> /h. Concentraciones del gas crudo de 60 – 130 mg/Nm <sup>3</sup>		AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
Unidad central de eliminación de polvo		18,8 – 20			
Perlado ( <i>prilling</i> )	500 – 2200	35 – 125	Sin depuración		[128, EFEMA, 2000]
Granulación	100 – 550	30 – 75	Depuración		
Perlado ( <i>prilling</i> ) o granulación		30	Lavador de lecho fijo		[127, Toyo, 2006]
Perlado ( <i>prilling</i> )		25 – 30	Lavador		[129, Stamicarbon, 2006]
Secado de la urea	< 20	< 20			
Perlado ( <i>prilling</i> )	1500/1250	50/75	A excepción del perlado ( <i>prilling</i> ), todos los gases de escape se depuran en un lavador (ligeramente ácido)		
Granulación	200	Hasta 30			
Secado de la urea (1+2)	30	20	Ciclón		
Secado de la urea 3	30	20	Ciclón y lavadores		
Perlado ( <i>prilling</i> )	1000 – 1300	55	Lavador		
Perlado ( <i>prilling</i> )	510	40	Sin depuración		
Granulación		30	Especificación para instalaciones nuevas		[130, Uhde, 2004]

\* La tabla continúa en la página siguiente.

Contaminante	Fuente	g/t de urea	mg/m <sup>3</sup>	Observaciones	Referencias
NH <sub>3</sub>	Perlado (prilling)	500 – 2700	35 – 245	Sin depuración	[128, EFMA, 2000]
	Granulación	200 – 700	60 – 250	Depuración	
	Granulación		30	Especificación para instalaciones nuevas, incluida la depuración en medio ácido	[130, Uhde, 2004]
	Ventilación del proceso	2,5	< 700	Depuración con agua, 420 m <sup>3</sup> /h	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	Perlado (prilling)	60	3 – 9	Depuración húmeda, 300 000 – 350 000 Nm <sup>3</sup> /h, Concentraciones de gas crudo de 70 – 140 mg/Nm <sup>3</sup>	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	Unidad central de eliminación de polvo		6,8 – 19,2		
	Sección de síntesis		1,5 – 1,73	Proceso de desorción de NH <sub>3</sub> Snamprogetti, depuración. CH <sub>4</sub> : 22,9 g/Nm <sup>3</sup> , CO: 2,5 mg/Nm <sup>3</sup>	
	Válvula de emergencia		1,7 – 3,7		
	Sección de síntesis	70	2000	Separación de CO <sub>2</sub> Stamicarbon, lavador de baja presión	
	Secado de la urea	< 20	< 20	A excepción del perlado ( <i>prilling</i> ), todos los gases de escape se depuran en un lavador (ligeramente ácido)	SKW Piesteritz
	Perlado (prilling)	1600	60		
	Granulación	300	10 – 20	Ciclón	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Secado de la urea (1+2)	90	60	Ciclón y lavadores	
	Secado de la urea 3	55	35	Lavador	
	Perlado (prilling)	600 – 700	30		
	Descomposición de carbamato	180	16 700	Proceso de desorción de NH <sub>3</sub> Snamprogetti, lavador	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
	Concentración	150	29 300	Proceso de desorción de NH <sub>3</sub> Snamprogetti, sin depuración	
	Perlado (prilling)	400	30	Sin depuración	

Tabla 8.11: Emisiones difusas a la atmósfera de las instalaciones de los Países Bajos [52, infoMil, 2001]

Planta	Emisión	Cantidad (t/a)	Medición/estimación
DSM, Geleen	NH <sub>3</sub>	< 11	Estimación
YARA Sluiskil 5	NH <sub>3</sub>	12,4	Estimación
	CO <sub>2</sub>	15,2	Estimación
YARA Sluiskil 6	NH <sub>3</sub>	11,6	Estimación
	CO <sub>2</sub>	12,9	Estimación
Kemira Rozenburg	NH <sub>3</sub>	10	Estimación

Tabla 8.12: Consumo de materia prima y recursos en la producción de UAN [128, EFMA, 2000]

Materia prima	Por tonelada de solución de UAN al 30 %
Urea	327,7 kg
AN	425,7 kg
NH <sub>3</sub>	0,3 kg
Inhibidor de corrosión	1,4 kg
Agua	244,9 kg
Vapor y electricidad	10 – 11 kWh

La urea utilizada tiene un contenido de nitrógeno del 46 %, una concentración mínima del 75 % y un pH de 9 – 10. El AN tiene un contenido de nitrógeno del 33 – 34 %, una concentración mínima del 85 % y un pH de 4 – 5. El inhibidor de corrosión se utiliza para proteger los depósitos de almacenamiento de acero al carbono, cuando resulta necesario. El HNO<sub>3</sub> o gas de NH<sub>3</sub> puede ser necesario para ajustar el pH de la solución final. El condensado, que contiene nitrógeno de las instalaciones de AN o urea, se puede utilizar como disolvente en este proceso. El consumo de vapor y electricidad dependen del tipo de materia prima empleado (sólido o solución) así como de la temperatura ambiente.

## 8.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD

- Para obtener más información sobre el enfriamiento del producto, consulte el apartado 7.4.5;
- Para obtener más información sobre el reciclaje de la granulación, consulte el apartado 7.4.7.

### 8.4.1 Proceso convencional de reciclaje total

#### Descripción

La Tabla 8.13 proporciona una visión general de un proceso convencional de reciclaje total. Una característica básica de este proceso es la desorción del NH<sub>3</sub> y el CO<sub>2</sub> de la solución de reacción mediante una reducción sucesiva de la presión (descomponedores) y el reciclaje de éstos en el reactor (como carbamato o NH<sub>3</sub>).

Para minimizar los volúmenes de efluente, las soluciones acuosas de NH<sub>3</sub> de distintas procedencias se reciclan en el reactor. De este modo, se reduce la conversión en urea en el reactor, debido al mayor contenido de agua. Para mantener el nivel de producción general, se amplía el reciclaje de carbamato y NH<sub>3</sub> y, por lo tanto, el proceso requiere energía adicional.

**Tabla 8.13: Ejemplo de un proceso convencional de reciclaje total [121, German UBA, 2001], BASF, Ludwigshafen**

Secuencia del proceso	Etapas y condiciones	
Reactor	Proporción NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	4:1
	Conversión	65 – 67 % de aporte de CO <sub>2</sub>
	Presión	200 bar
Descomposición de carbamato (destilación por calor)	Descomponedor 1	A 16 – 20 bar
	Descomponedor 2	A 3 bar
	Descomponedor 3	A 1 bar
Reciclaje del carbamato	Absorción/rectificación	
Reciclaje del NH <sub>3</sub>	Condensación, regulación de NH <sub>3</sub>	
Depuración del gas de purga (de la descomposición)	Depuración con H <sub>2</sub> O, el licor (solución de NH <sub>3</sub> ) se recicla en el proceso	
Solidificación y acabado	Cristalización a vacío, depuración del condensado (desorción)	
	Centrifugado	
	Secado, ciclones (húmedos), depuración para el tratamiento de los gases de escape	
	Fusión	
	Perlado ( <i>prilling</i> ), lavador para el tratamiento de los gases de escape	

### Beneficios ambientales obtenidos

- Permite recuperar casi toda la materia prima.

### Efectos cruzados

Elevado consumo energético en comparación con los procesos de desorción (*stripping*) más nuevos (véase también la Tabla 8.5).

### Información operativa

Véase la Tabla 8.13.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. Las plantas de reciclaje total convencional se construyeron hasta principios de los años noventa. Las instalaciones modernas incorporan tecnología de desorción (*stripping*) y proporcionan un funcionamiento más favorable.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

### Motivo principal para su aplicación

Configuración económica en aquel momento.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003, 128, EFMA, 2000], BASF, Ludwigshafen (remodelada por primera vez en 1968, ampliada en 1979), Achema, Lituania.

### 8.4.2 Proceso de desorción (*stripping*) con CO<sub>2</sub>

#### Descripción

La Tabla 8.14 proporciona una visión general de un proceso de desorción (*stripping*) con CO<sub>2</sub> y reciclaje total. Una característica básica de esta tecnología es la eliminación de la mayor parte de carbamato y NH<sub>3</sub> residuales de la solución de reacción mediante la separación (*stripping*) con CO<sub>2</sub> a alta presión. En comparación con los procesos convencionales, este proceso permite ahorrar una cantidad considerable de energía, ya que no es necesario descomponer el producto a presiones reducidas y recomprimirlo para reciclarlo en el proceso.

Tabla 8.14: Ejemplo de un proceso de desorción (*stripping*) con CO<sub>2</sub> y reciclado total [121, German UBA, 2001]

Secuencia del proceso	Etapas y condiciones	
Reactor	Proporción de NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	2,8, el CO <sub>2</sub> se introduce a través del separador de alta presión
	Temperatura	180 °C
	Presión	140 bar
Desorción ( <i>stripping</i> ) con CO <sub>2</sub> y reciclaje a alta presión	Separador de alta presión Condensador de alta presión	
Gas de purga (del reactor)	Se depura en el lavador de alta presión, lavador de baja presión (4 bar), las soluciones de NH <sub>3</sub> se reciclan	
Descomponedor de carbamato (rectificación)	Presión	3 bar
Reciclaje del carbamato	Condensación, gas de escape depurado con lavadores	
Reciclaje del NH <sub>3</sub>	Condensación, regulador de NH <sub>3</sub> , la solución de NH <sub>3</sub> se recicla	
	Cristalización a vacío, depuración del condensado (desorbedor/hidrolizador/desorbedor)	
	Centrifugación	
Solidificación y acabado	Secado, ciclón, depuración en medio ácido para el tratamiento del gas de escape	
	Fusión	
	Perlado ( <i>prilling</i> ) o granulación	

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Permite recuperar casi toda la materia prima;
- Ahorros energéticos en comparación con los procesos convencionales.

#### Efectos cruzados

No se consideran probables en comparación con otros procesos de producción de urea.

#### Información operativa

Véase la Tabla 8.14.

#### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. Actualmente, el método de desorción (*stripping*) con CO<sub>2</sub> es el tipo de instalación más frecuente para producir urea.

#### Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

### Motivo principal para su aplicación

Mejora del rendimiento en comparación con los procesos convencionales de reciclaje total.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 124, Stamicarbon, 2004, 125, Stamicarbon, 2003, 128, EFMA, 2000], SKW, Piesteritz.

### 8.4.3 Proceso de desorción (*stripping*) con NH<sub>3</sub>

#### Descripción

La Tabla 8.15 proporciona una visión general del proceso de desorción (*stripping*) con NH<sub>3</sub> y reciclaje total. La característica básica de esta tecnología es la eliminación de la mayor parte del carbamato residual de la solución de reacción mediante un proceso de autodesorción con NH<sub>3</sub> a alta presión. En comparación con los procesos convencionales, este proceso permite ahorrar una cantidad considerable de energía, ya que no es necesario descomponer el producto a bajas presiones y recomprimirlo para reciclarlo en el proceso.

Secuencia del proceso	Etapas y condiciones	
Reactor	Proporción NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	3,5
	Temperatura	170 °C
	Presión	150 bar
Desorción ( <i>stripping</i> ) con NH <sub>3</sub> y reciclaje a alta presión	Separador de alta presión (introducción del NH <sub>3</sub> a través del separador o auto desorción)	
	Condensador de alta presión	
Descomposición del carbamato	Predescomponedor	
	Descomponedor 1	17 bar
	Descomponedor 2	4,5 bar
Reciclaje del carbamato	Condensación	
Reciclaje del NH <sub>3</sub>	Condensación	
Gas de purga (de la descomposición)	Depurado en un lavador de dos etapas, las soluciones de NH <sub>3</sub> se reciclan	
Solidificación	Descomponedor a vacío	Depuración del condensado (desorción, hidrolización con vapor de agua a 25 bar, hidrolización con vapor a 70 bar)
	Evaporación	
	Perlado ( <i>prilling</i> )	

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Permite recuperar casi toda la materia prima;
- Ahorros energéticos en comparación con los procesos convencionales.

#### Efectos cruzados

No se consideran probables en comparación con otros procesos de producción de urea.

#### Información operativa

Véase la Tabla 8.14.

#### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. El método de desorción (*stripping*) con NH<sub>3</sub> es un tipo de instalación habitual para producir urea.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

### Motivo principal para su aplicación

Mejora del funcionamiento en comparación con los procesos convencionales de reciclaje total.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 126, Snamprogetti, 1999, 128, EFMA, 2000], Yara, Brunsbüttel; AMI, Linz.

## 8.4.4 Proceso de doble reciclaje isobárico (IDR)

### Descripción

En este proceso, la síntesis de la urea se produce a una presión de 180 – 200 bar y una temperatura de 185 – 190 °C. La proporción  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  es de 3,5 – 4 aproximadamente, con una conversión por paso de  $\text{CO}_2$  aproximada del 70 %.

La mayor parte de los materiales sin convertir presentes en el efluente procedente del fondo del reactor se separan calentándolos y resorbiéndolos (*stripping*) en dos separadores consecutivos que funcionan a la misma presión que el reactor y se calientan con vapor de agua a 25 bar. El carbamato se descompone en el primer separador, y el  $\text{NH}_3$  restante se elimina en el segundo separador utilizando  $\text{CO}_2$  como agente de desorción. Los productos de cabeza del primer separador se introducen directamente en el reactor, y los productos de cabeza del segundo reactor se reciclan en el reactor a través del condensador de carbamato. El calor de condensación se recupera como vapor de agua a 7 bar y se aprovecha en etapas posteriores del proceso.

Mientras que todo el dióxido de carbono se introduce en la planta a través del segundo separador, en el condensador de carbamato sólo se incorpora un 40 % del amoníaco. La cantidad restante se encauza directamente hacia el reactor para controlar la temperatura. Los vapores ricos en amoníaco del primer separador se introducen directamente en el reactor de urea, y los vapores ricos en dióxido de carbono del segundo separador se reciclan en el reactor a través del condensador de carbamato, pulverizándolos con solución de carbamato reciclada de la sección de presión media de la planta.

El calor de condensación se recupera como vapor de agua a 7 bar y se aprovecha en etapas posteriores del proceso. La solución de urea que sale del circuito IDR contiene amoníaco sin convertir, dióxido de carbono y carbamato. Estos elementos residuales se descomponen y se vaporizan en tres destiladores sucesivos y se calientan con vapor de media presión y vapor recuperado de baja presión. A continuación, los vapores se condensan en solución de carbamato y se reciclan de nuevo en el circuito de síntesis. La solución de urea que sale de la unidad de descomposición de baja presión se concentra y se introduce en dos evaporadores de vacío que funcionan en serie y producen urea fundida para los procesos posteriores de perlado (*prilling*) y granulación.

### Beneficios ambientales obtenidos

- Permite recuperar casi toda la materia prima;
- Ahorros energéticos en comparación con los procesos convencionales.

### Efectos cruzados

No se consideran probables en comparación con otros procesos de producción de urea.

### Información operativa

Véase el apartado «Descripción».

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información.

### Motivo principal para su aplicación

Mejora del funcionamiento en comparación con los procesos de reciclado total convencionales.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[52, infoMil, 2001, 128, EFMA, 2000], Yara, Ferrara, Zaklady Azotowe Pulawy, Pulawy.

## 8.4.5 Lavado seguro del NH<sub>3</sub> de los elementos inertes

### Descripción

Para eliminar el NH<sub>3</sub> de los elementos inertes del flujo de gas de purga de la sección de síntesis de urea de la planta con la máxima seguridad, se ha desarrollado un método de lavado especial. Este proceso consiste en lavar los elementos inertes con agua después de añadir una cantidad determinada de gas inflamable, por ejemplo, gas natural. Esta cantidad debe ser la adecuada para que la composición no se acerque a los límites de explosión. Los elementos inertes depurados se envían a un quemador junto con el gas natural.

### Beneficios ambientales obtenidos

- reducción de las emisiones de NH<sub>3</sub>;
- recuperación del NH<sub>3</sub>;
- recuperación de calor del H<sub>2</sub>.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

### Aplicabilidad

La aplicabilidad depende de:

La disponibilidad in situ de gas inflamable con la presión adecuada;

La disponibilidad del sistema de recuperación de NH<sub>3</sub>;

La posibilidad de utilizar el flujo de gas resultante como combustible, por ejemplo, para la caldera.

### Aspectos económicos

Seguramente comporta una reducción de los costes.

### Motivo principal para su aplicación

Reduction of NH<sub>3</sub> emission and energy recovery from the inert gas.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

YARA, Ferrara.

#### 8.4.6 Reconducir las partículas finas hacia la solución de urea concentrada

##### Descripción

Cuando se emplea la granulación como técnica de acabado, los productos con un tamaño demasiado pequeño o demasiado grande se reciclan en el granulador y forman núcleos de gránulos. El polvo se suele separar después del granulador y también se encauza hacia la instalación donde se junta con el aire de fluidización y se envía al lavador para terminar en una solución diluida. Esta solución se concentra por evaporación. Sin embargo, también se puede *reconducir el polvo hacia la solución concentrada* en lugar de enviarlo al granulador [52, infoMil, 2001].

##### Beneficios ambientales obtenidos

Ahorros energéticos.

##### Efectos cruzados

No se consideran probables.

##### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

##### Aplicabilidad

Se puede aplicar a todas las plantas de producción de urea que cuenten con un proceso de solidificación.

Esta técnica se aplicó en YARA Sluiskil en 1999, y desde entonces ha supuesto un ahorro de 32 000 toneladas de vapor de agua anuales [52, infoMil, 2001].

##### Aspectos económicos

El coste del proyecto que se llevó a cabo en 1999 fue de 143 000 EUR.

##### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[52, infoMil, 2001], YARA, Sluiskil.

#### 8.4.7 Remodelación de plantas convencionales incorporando sistemas de desorción (*stripping*)

##### Descripción

La remodelación de una planta convencional con un sistema de desorción (*stripping*) suele incluir una o más de las siguientes modificaciones:

- Aumento de la capacidad de producción frontal.
- Reducción del consumo de recursos;
- Potencial para reducir la contaminación;

- Reducción de los costes de mantenimiento;
- Aumento del factor de servicio.

En la Tabla 8.16 se pueden observar ejemplos de remodelación de plantas convencionales con la incorporación de sistemas de desorción (*stripping*). La Tabla 8.17 incluye un estudio de casos de un proyecto de remodelación.

**Tabla 8.15: Ejemplos de remodelación de plantas convencionales con sistemas de separación (stripping) [123, Toyo, 2003, 124, Stamicarbon, 2004]**

	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>	
Capacidad antes/después de la remodelación	1620 / 2460	1065 / 1750	t/d
Ahorro de energía	30 %		Por tonelada de urea
Consumo de vapor de agua antes/después de la remodelación		1,6 / 1	t/t de urea
Consumo de agua de refrigeración antes/después de la remodelación		100 / 73	m <sup>3</sup> /t de urea
Compresión de CO <sub>2</sub>	Nuevo compresor centrífugo		
Separador de alta presión instalado	ACES mejorado	Stamicarbon	
Condensador instalado	CCVS <sup>x</sup>	Condensador piscina <sup>x</sup>	
Bombas de NH <sub>3</sub> de alta presión	Sin reciclaje de NH <sub>3</sub> , menos requisitos de bombeo y aumento de la capacidad		
Reactor de síntesis	Realineado con acero 25Cr-22Ni-2Mo		
	Instalación de deflectores	Instalación de bandejas	
	Control continuo de la proporción N/C		

<sup>x</sup> Véase también el apartado 8.4.9

**Tabla 8.16: Estudios sobre el consumo de vapor y electricidad en un proyecto de remodelación [122, Toyo, 2002]**

	Instalación existente	Caso 2		Caso 3	
		Opción de remodelación	Opción de remodelación	Opción de remodelación	Opción de remodelación
Algunas características	Convencional, cristalización, perlado ( <i>prilling</i> ) de tiro natural	Desorción ( <i>stripping</i> ) con CO <sub>2</sub> , evaporación a vacío, perlado ( <i>prilling</i> ) con ventilador, depuración del condensado de proceso		Desorción ( <i>stripping</i> ) con CO <sub>2</sub> , evaporación a vacío, granulación, depuración del condensado de proceso	
Consumo energético en GJ/t de urea					
Vapor de agua	4,6	3,1		3,1	
Electricidad	0,9	0,7		0,8	
Total	5,5	3,8		3,9	

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Potencial especial para reducir el consumo de vapor de agua (véase también la Tabla 8.5);
- Potencial considerable para reducir el consumo de energía eléctrica;
- Potencial considerable para reducir el consumo de agua de refrigeración.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

En general, se puede aplicar en plantas convencionales existentes de reciclaje total. Varios proveedores de tecnología afirman que el equipo de desorción (*stripping*) que proporcionan es compatible con distintos sistemas existentes.

### **Aspectos económicos**

Los elevados costes de inversión se pueden recuperar gracias a los considerables ahorros que proporcionan:

- Aumento de la capacidad, teniendo en cuenta que requiere una capacidad de compresión adicional del CO<sub>2</sub> y una capacidad adicional para el acabado del producto;
- Reducción de las necesidades de recursos;
- Reducción de los costes de mantenimiento;
- Aumento del factor en servicio.

### **Motivo principal para su aplicación**

Aumento de la capacidad de producción.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[52, infoMil, 2001, 123, Toyo, 2003, 124, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999].

- En 2004 Sichuan Chemical Works Ltd modernizó un sistema Toyo TR-Ci y lo convirtió en un sistema ACES mejorado;
- En 2004 PIC Kuwait modernizó una planta convencional de 1065 t/d hasta alcanzar una capacidad de 1750 t/d con un sistema de desorción (*stripping*) con CO<sub>2</sub> y un condensador piscina.

## **8.4.8 Integración del calor en instalaciones de desorción (*stripping*)**

### **Descripción**

La integración de calor entre la sección de síntesis y las secciones posteriores de la instalación permite reducir la energía necesaria para el proceso. La sección de síntesis recibe vapor de agua de media presión para descomponer y separar el exceso de NH<sub>3</sub> y carbamato en el separador. La mezcla de gas de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> separados se envía al condensador de carbamato y el calor de condensación se recupera como vapor de agua de baja presión o mediante un intercambio de calor de proceso a proceso en las secciones de descomposición de vapor de agua de media y baja presión y las etapas de evaporación. Dependiendo del grado de integración, la planta de producción de urea puede exportar vapor de agua de baja presión.

Consulte también el apartado 8.4.7 «Remodelación de plantas convencionales incorporando sistemas de desorción (*stripping*)».

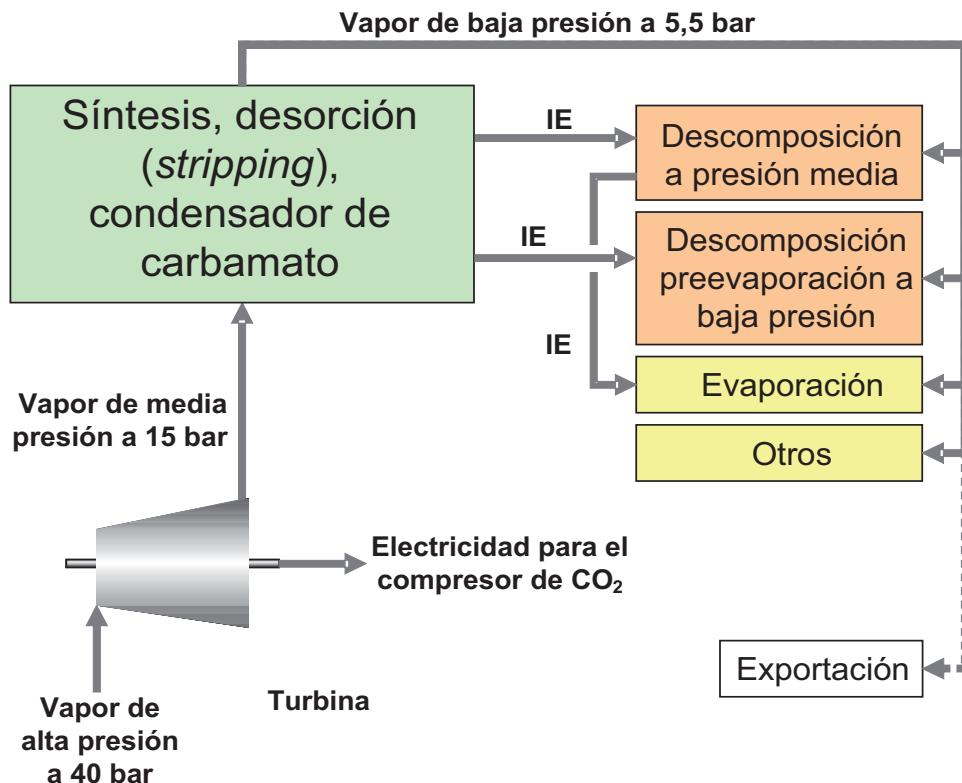


Figura 8.3: Ejemplo de la integración de calor en una instalación de desorción (stripping) con reciclaje total

IE: intercambio de calor de proceso a proceso Basado en [124, Stamicarbon, 2004]. Similar: [122, Toyo, 2002, 126, Snamprogetti, 1999]

#### Beneficios ambientales obtenidos

- Reducción de las necesidades energéticas.

En un proceso moderno de reciclado total, la conversión de amoníaco en urea sólida requiere 3,3 GJ/t de urea. Se presupone que el requisito medio en las plantas europeas es de 4,1 GJ/t de urea [107, Kongshaug, 1998].

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.

#### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

#### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

#### Aspectos económicos

No se ha obtenido información específica, pero se presupone que puede comportar unos ahorros considerables.

#### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes energéticos.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[122, Toyo, 2002, 124, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999].

### 8.4.9 Condensación y reacción combinadas en un solo recipiente

#### Descripción

La condensación y reacción combinadas en un solo recipiente se puede llevar a cabo siguiendo dos configuraciones diferentes:

- Separador + condensador/prereactor combinados + reactor (opción más adecuada para procesos de remodelación);
- Separador + condensador/reactor combinados (opción más adecuada para instalaciones nuevas).

**Reactor piscina.** Los efluentes gaseosos del separador se condensan en un condensador sumergido horizontal, integrado en el reactor de urea. De este modo, dos etapas completas del proceso, la condensación y la deshidratación, se pueden combinar en un solo recipiente. El separador de CO<sub>2</sub> no se modifica. Sin embargo, el efluente gaseoso del separador, junto con la solución de carbamato reciclada y la alimentación de amoníaco, se introducen en el reactor piscina. La fase líquida es agitada por los gases. El calor de condensación se utiliza para fomentar la reacción de deshidratación y generar vapor de agua en el haz de tubos. La presión del vapor generado permite controlar el porcentaje de condensación. La parte del reactor piscina donde se encuentra el haz de tubos es la zona de condensación, mientras que la otra sección se puede denominar zona de reacción. La presión en la estructura del reactor alcanza los 140 bar, y la temperatura en la salida del reactor es de 185 °C [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

**Condensador piscina.** Otra configuración posible consiste en instalar solamente un condensador piscina. El condensador piscina es un recipiente horizontal con un haz de tubos en U sumergido. Está fabricado en acero al carbono y las partes internas y el revestimiento son de acero inoxidable. Los gases de desorción se condensan en una piscina, depósito de líquido en el cuerpo del reactor, y en la zona del haz de tubos se genera vapor de agua de baja presión. Con el tiempo de residencia adecuado, la reacción del carbamato de amonio en urea y agua puede alcanzar un 60 % de equilibrio. La temperatura de condensación en la estructura del reactor es elevada, debido a la formación de componentes de urea y agua con un elevado punto de ebullición, que incrementan el diferencial de temperatura en el intercambiador. La formación de burbujas de gas garantiza un elevado grado de turbulencia y ofrece una amplia zona para la transferencia de masa y de calor. Ambos fenómenos contribuyen a aumentar la transferencia de calor [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

**Condensador de carbamato vertical sumergido (CCVS/ACES21).** Los gases separados procedentes del separador se encauzan en un condensador de carbamato vertical sumergido, donde el NH<sub>3</sub> y el CO<sub>2</sub> se condensan y forman carbamato de amonio y urea en la estructura del condensador. El calor de condensación se recupera para generar vapor de agua de baja presión en las tuberías. En la parte superior del condensador de carbamato se instala un lecho fijo para la depuración, que permite absorber el NH<sub>3</sub> y el CO<sub>2</sub> sin condensar en la solución de carbamato reciclada (procedente de la sección de presión media). En el condensador de carbamato se forma cierto porcentaje de urea y la reacción se completa en el reactor [122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003].

Los beneficios técnicos del condensador/reactor combinados son:

- La transferencia de calor en el conjunto del reactor/condensador es mucho mejor que en condensadores de capa delgada;
- Los deflectores del reactor evitan la retromezcla;
- La respuesta inversa del circuito de síntesis queda eliminada;
- La síntesis es mucho menos sensible a las variaciones en la proporción de N/C.

Los beneficios técnicos del condensador/prereactor combinados son:

- El volumen del reactor de urea disminuye o en consecuencia aumenta la capacidad del reactor;

- La zona de intercambio de calor se reduce;
- La disposición horizontal ofrece una alternativa estructural;
- Disminuye la corrosión bajo tensión;
- Aumenta la flexibilidad operativa.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Si se utiliza un reactor piscina, se puede alcanzar un nivel de emisión de amoníaco en la etapa de síntesis de 2,5 g/t de producto ( $< 700 \text{ mg/m}^3$ );
- Potencial ahorro energético.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

El condensador/reactor combinado se puede aplicar principalmente en instalaciones nuevas, puesto que en instalaciones existentes de producción de urea podría no resultar rentable. Sin embargo, la aplicabilidad de esta tecnología es general.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica. Es posible que la instalación de un condensador/reactor combinado en una planta de producción de urea existente no resulte viable económicamente. En general, se espera que el aumento de la eficiencia y la disminución del consumo de suministros comporten un ahorro en la instalación.

**Motivo principal para su aplicación**

Aumento de la capacidad del reactor.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[132, Stamicarbon, 2001], [52, infoMil, 2001], [122, Toyo, 2002], [123, Toyo, 2003], [124, Stamicarbon, 2004], [125, Stamicarbon, 2003], [127, Toyo, 2006], [129, Stamicarbon, 2006], [130, Uhde, 2004], [131, Toyo, 2002].

DSM Geleen (1998, 525 kt/a): reactor piscina.

Karnaphulli Fertilisers Company, Bangladesh: condensador piscina.

P.T. Pupuk Kujang, Indonesia: ACES21.

Sichuan Chemical Works, China: ACES21.

**8.4.10 Minimización de las emisiones de  $\text{NH}_3$  de la granulación****Descripción**

La urea líquida alimentada en la sección de solidificación, ya sea en forma de urea fundida o como solución concentrada, contiene  $\text{NH}_3$  disuelto procedente de las trazas residuales de carbonatos de amonio o de los productos de la descomposición de urea y la dimerización en biuret. Este  $\text{NH}_3$  residual se resorbe (stripping)/evapora instantáneamente (flash) durante el proceso de solidificación y se libera a la atmósfera junto con el aire de refrigeración.

El formaldehído gaseoso, vaporizado a partir de una niebla líquida fina inyectada en un flujo de aire caliente del respiradero del granulador, reacciona preferentemente con  $\text{NH}_3$  desorbido y forma HMTA (hexametilenetetramina). En esta atmósfera caliente y seca, esta reacción tiene preferencia ante la reacción estándar urea-formaldehído, que prevalecería en la etapa de solución de urea diluida del proceso de depuración posterior. El compuesto inestable de HMTA se disuelve en el licor de depuración diluido (en este ejemplo, condens-

sado de agua de proceso) y se recicla en la sección de concentración de vacío, donde la HMTA se descompone en  $\text{NH}_3$  y formaldehído. El formaldehído permanece en la solución, donde reacciona con el exceso de urea y, por último, pasa a formar parte del aditivo de granulación. El  $\text{NH}_3$  se recicla mediante absorción en el condensado de agua de proceso y se introduce en la sección de síntesis de urea. El formaldehído termina en la urea producto, donde se utiliza como un aditivo estándar.

#### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción del 50 % de las emisiones de  $\text{NH}_3$ .

#### **Efectos cruzados**

No se consideran probables si se tiene en consideración que el formaldehído se utilizaría como aditivo estándar de todas formas.

#### **Información operativa**

Véase el apartado «Descripción».

#### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

#### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

#### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los niveles de emisión.

#### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[133, Hydro Fertilizer Technology, 2000], YARA, Sluiskil and Incitec, Brisbane.

### **8.4.11 Depuración del gas de escape de la etapa de perlado (*prilling*)/granulación**

#### **Descripción**

En las plantas modernas de producción de urea, la principal contaminación del medio ambiente proviene de la sección de acabado: perlado (*prilling*) o granulación. En ambos casos, la carga de elementos contaminantes (0,4 – 0,6 % del alimentación total de la planta) contrarresta la carga de la sección húmeda de la planta en, como mínimo, un orden de magnitud (aproximadamente 0,005 – 0,05 % del alimentación total). Durante el acabado (perlado o granulación), una gran cantidad de aire entra en contacto con una solución de urea caliente y con urea sólida y, por lo tanto, los gases de escape contienen  $\text{NH}_3$  y polvo. En relación con la depuración del gas de escape, al comparar la granulación y el perlado (*prilling*) se han obtenido los siguientes resultados:

- Para aplicaciones industriales específicas posteriores, se prefiere el uso de perlas de urea;
- Los gastos de depuración anulan el principal beneficio que proporciona el perlado (*prilling*): Los bajos costes;
- La granulación requiere una cantidad menor de aire;
- El polvo procedente de la granulación es más grueso y, por lo tanto, eliminarlo resulta más sencillo.

Las eficiencias de eliminación de  $\text{NH}_3$  dependen principalmente del medio de depuración que se emplee (medio ácido o agua) y del número de etapas de absorción. Si se aplica un proceso de depuración con agua, los licores de lavado, que contienen  $\text{NH}_3$  y polvo de urea, se puede reciclar en la producción de urea.

Tabla 8.17: Visión general de la depuración de los gases de escape del acabado de urea

Fuente	Depuración	Niveles alcanzables en mg/ Nm <sup>3</sup>		Referencias
		Polvo	NH <sub>3</sub>	
Perlado ( <i>prilling</i> )	(sin depuración)	60 – 130	70 – 140	b
	Depuración en medio ácido, hasta 350 000 Nm <sup>3</sup> /h	15 – 23	3 – 9	b
	Depuración, 1 kWh/1000 Nm <sup>3</sup>	25 – 30 <sup>x</sup>		a
		15	20 <sup>xx</sup>	f
	Depuración con agua	55	30	e
Granulación	Lavador de lecho fijo	30		d
		30	30 <sup>xx</sup>	c
	Lavador de lecho fijo	30		d
	Lavador con agua, ligeramente ácido	Hasta 30	10 – 20	g
		15	20 <sup>xx</sup>	f

<sup>x</sup> Se pueden obtener uno niveles más bajos, pero causarían un rápido incremento de la caída de presión y el consumo energético

<sup>xx</sup> Incluida la depuración en medio ácido

a [129, Stamicarbon, 2006]

b [9, Austrian UBA, 2002], niveles medio, el nivel permitido para ambos es de 30 mg/Nm<sup>3</sup>, lavador en medio ácido

c [130, Uhde, 2004], especificaciones de proceso

d [127, Toyo, 2006]

e [121, German UBA, 2001]

f [126, Snamprogetti, 1999]

g SKW Piesteritz

## Beneficios ambientales obtenidos

- Reducción de las emisiones a la atmósfera. Para consultar los niveles alcanzables, véase la Tabla 8.18.

## Efectos cruzados

- Consumo de agua;
- El reciclaje de una mayor cantidad de agua en la sección de síntesis de urea puede influir negativamente en el porcentaje de conversión por paso y, por lo tanto, el consumo energético en la posterior descomposición y recompresión puede aumentar. Este factor resulta especialmente significativo en las plantas de reciclaje total convencional [121, German UBA, 2001]
- Consumo adicional de energía eléctrica.

## Información operativa

Véase el apartado «Descripción».

## Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

La formación de nitrato de urea se debe considerar una cuestión de seguridad cuando se utilice HNO<sub>3</sub> como medio de depuración [154, GT en LVIC-AAF, 2006].

El espacio disponible o las limitaciones de la base estructural de la planta pueden ser un impedimento a la hora de instalar una unidad de depuración con la capacidad suficiente sobre la torre de perlado (*prilling*) de urea. Los lavadores a ras de suelo pueden resultar excesivamente caros.

### Aspectos económicos

Los gastos correspondientes a la instalación de un sistema de depuración para la sección de perlado (*prilling*) en 1994 [9, Austrian UBA, 2002] eran:

- inversión: 2.900.000 EUR (sobre la torre de perlado)
- coste total de funcionamiento: 110.000 por año.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los niveles de emisión.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 127, Toyo, 2006, 129, Stamicarbon, 2006].

BASF, Ludwigshafen; SKW Piesteritz, AMI, Linz.

## 8.4.12 Depuración del agua de proceso

### Descripción

Una planta de producción de urea de 1000 t/d genera aproximadamente 500 m<sup>3</sup> de agua de proceso por día. La fuente principal de este agua es la reacción de síntesis, donde se forman 0,3 toneladas de agua por tonelada de urea producida. Las otras fuentes de agua son el eyector de vapor de agua, el agua de aclarado y de sellado y el vapor de agua que se utiliza en la unidad de depuración de agua residual.

En la Figura 8.4 se puede observar un ejemplo de depuración de agua de proceso. El agua de proceso calentada se introduce en la parte superior del desorbedor 1, donde el NH<sub>3</sub> y el CO<sub>2</sub> se eliminan con el flujo de gas del desorbedor 2 y el hidrolizador. El líquido que sale del fondo del desorbedor 1 se precalienta y se incorpora, bajo presión, en la parte superior del hidrolizador. El vapor se encauza hacia la base del hidrolizador. Bajo estas condiciones, la urea se descompone y los gases se separan a contracorriente. Los vapores que se generan durante esta etapa se introducen en el desorbedor 1. La corriente de líquido sin urea que sale del hidrolizador se utiliza para calentar el flujo de alimentación del hidrolizador y, tras la expansión, entra en el desorbedor 2, donde el vapor de agua de baja presión separa el NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> restantes a contracorriente y el efluente gaseoso pasa al desorbedor 1.

El efluente gaseoso del desorbedor 1 se condensa en un condensador/separador de reflujo refrigerado. Una parte del líquido separado se bombea hacia el desorbedor 1, mientras que el resto se devuelve a la planta de proceso de urea. El NH<sub>3</sub> residual presente en el efluente gaseoso del separador se recupera en un absorbedor atmosférico y se recicla en el proceso.

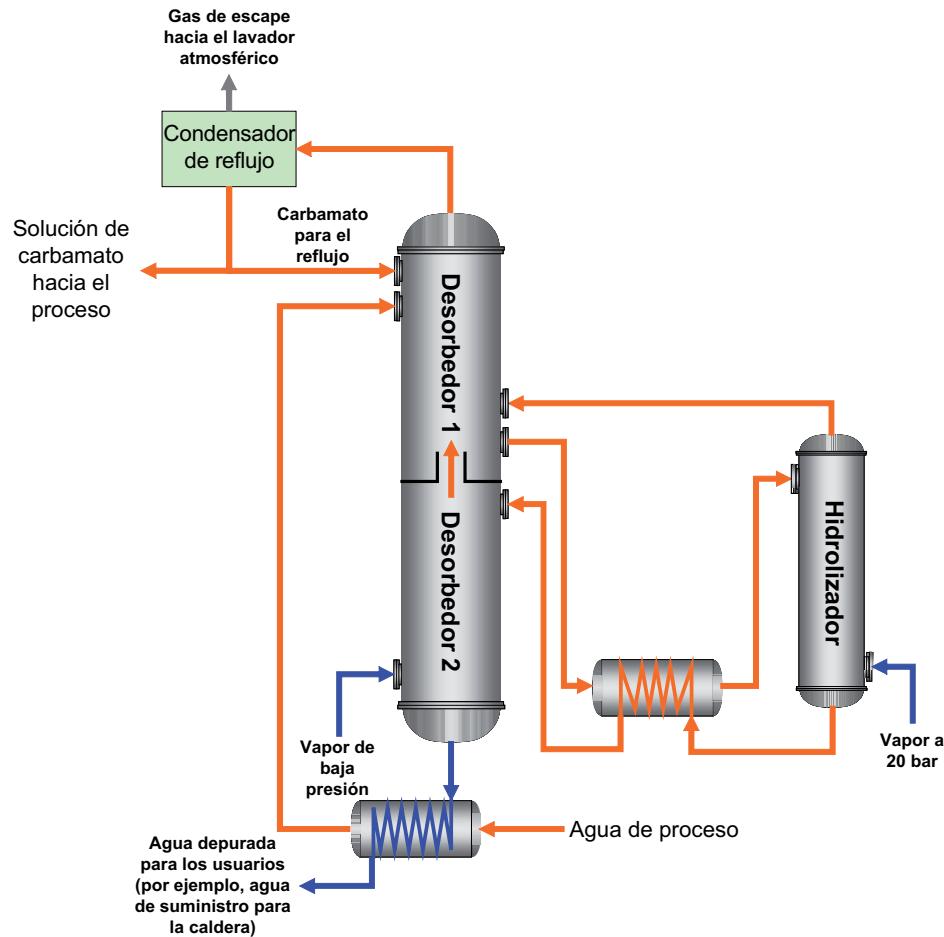


Figura 8.4: Ejemplo de depuración de agua de proceso. [52, infoMil, 2001, 125, Stamicarbon, 2003]

Existen otros métodos para depurar el agua de proceso, entre ellos:

- Destilación e hidrólisis [52, infoMil, 2001];
- Desorción (*stripping*) e hidrólisis [52, infoMil, 2001];
- Eliminación del  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  (destilación, desorción) y posterior depuración biológica del agua residual [52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001].

### Beneficios ambientales obtenidos

- Reducción del consumo de agua, si se puede reutilizar el agua de proceso depurada;
- Reducción de los niveles de emisión al agua (para más información sobre los niveles alcanzables, véase la Tabla 8.9);
- Reciclaje del  $\text{NH}_3$  y el  $\text{CO}_2$  en el proceso.

### Efectos cruzados

Consumo de energía.

### Información operativa

Véase el apartado «Descripción».

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. Esta técnica sólo se puede combinar con un proceso de depuración biológica si se dispone de la fuente de C necesaria y los equivalentes de neutralización, por ejemplo, en el caso de depuración conjunta en una unidad de depuración municipal de aguas residuales [52, infoMil, 2001].

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

### **Motivo principal para su aplicación**

Beneficios para el medio ambiente.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 125, Stamicarbon, 2003, 126, Snamprogetti, 1999, 127, Toyo, 2006].

- En [125, Stamicarbon, 2003], se hace referencia a 36 plantas que aplican un proceso de hidrolización a contracorriente;
- Todas las plantas de producción de urea de los Países Bajos cuentan con sistemas de depuración de las aguas de proceso y reutilizan parcialmente el agua depurada;
- Sichuan Chemical Works Ltd ha remodelado un sistema de hidrolización/desorción;
- SKW Piesteritz aplica un sistema de eliminación de  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  y depuración biológica del agua residual;
- BASF aplica un sistema de desorción (*stripping*) y reutiliza el agua depurada de la torre de refrigeración.

### **8.4.13 Control de los parámetros de funcionamiento clave**

#### **Descripción**

El control de los parámetros de funcionamiento clave representa la base para desarrollar estrategias de mejora y permite realizar evaluaciones comparativas. La Tabla 8.19 ofrece una visión general de los parámetros de funcionamiento clave en la producción de urea.

Tabla 8.18: Ejemplo de varios parámetros de rendimiento clave en la producción de urea. Cuestionario de evaluación comparativa (Process Design Center)

			Nivel
Materia prima	NH <sub>3</sub>	Total	t/d
		Presión	bar
		Fase	Líquida o gaseosa
	CO <sub>2</sub>	Total	t/d
		Presión	bar
		Fase	Líquida o gaseosa
Otros	Total		t/d
		Especificar	Por ejemplo, aire de pasivación
	Condiciones		Por ejemplo, presión
			MWh/d
Recursos consumidos	Energía	Temperatura	°C
		Presión	bar
		Cantidad	t/d
		Retorno cond.	%
	Vapor de agua 1	Temperatura	°C
		Presión	bar
		Cantidad	t/d
		Retorno cond.	%
	Vapor de agua 2	Temperatura	°C
		Presión	bar
		Cantidad	t/d
		Retorno cond.	%
Recursos generados	Energía		MWh/d
		Temperatura	°C
		Presión	bar
	Vapor de agua 4	Cantidad	t/d
		Temperatura	°C
		Presión	bar
	Vapor de agua 5	Cantidad	t/d
		Temperatura	°C
		Presión	bar
Productos	Condensado	Cantidad	t/d
		Temperatura	°C
		Cantidad	t/d
	Urea	Total	t/d
		Contenido	% peso
		Temperatura	°C
	Agua	Total	t/d
		NH <sub>3</sub>	% peso
		Temperatura	°C
	Otros	Total	t/d
		Especificación	% peso
Notas: en las cifras de consumo de energía no se incluyen el perlado ( <i>prilling</i> ) y/o la granulación			

### Beneficios ambientales obtenidos

Los parámetros de funcionamiento clave crean la base para elaborar estrategias de mejora.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No disponible.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información.

**Motivo principal para su aplicación**

Evaluación comparativa.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

AMI, Linz

**8.4.14 UAN: desorción (*stripping*) de CO<sub>2</sub> con reciclaje parcial**

**Descripción**

En los procesos de desorción (*stripping*) de CO<sub>2</sub> con reciclaje parcial, el NH<sub>3</sub> y el CO<sub>2</sub> sin convertir de la solución de urea separada y los gases de la unidad de depuración de agua se introducen en soluciones de UAN para su posterior conversión.

En este tipo de instalaciones, la producción de UAN es una parte integral de un fertilizante compuesto. Las UAN de los sistemas de depuración, máquinas de tamizado, etc. se alimentan a un sistema central de UAN, donde se pueden realizar ajustes de calidad.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Ahorros considerables en el consumo de recursos gracias a la eliminación de varios pasos de acabado de la urea.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

Aunque no se ha obtenido información específica, seguramente comporta una reducción de los costes.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes gracias a la eliminación de varios pasos de acabado de la urea.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[9, Austrian UBA, 2002, 128, EFMA, 2000].

## 8.5 MTD para la urea y las UAN

Se considera MTD aplicar las MTD que se especifican en el apartado 1.5.

Se considera MTD para el almacenamiento aplicar las MTD que se especifican en [5, Comisión Europea, 2005].

Se considera MTD mejorar el comportamiento medioambiental de la sección de acabado utilizando una o una combinación de las siguientes técnicas:

- Refrigerar el producto con bancos de placas (véase el apartado 7.4.5);
- Reorientar los finos de urea a la solución concentrada;
- Seleccionar el tamaño adecuado de los tamices y molinos (por ejemplo, molinos de cadena o de rodillos);
- Utilizar tolvas de compensación para controlar el reciclado en el proceso de granulación;
- Medir y controlar la granulometría.

Se considera MTD optimizar el consumo total de energía en la producción de urea empleando una o varias de las técnicas siguientes:

- Continuar utilizando tecnología de separación por desorción (*stripping*) en las instalaciones existentes para tal fin;
- Utilizar procesos de desorción con reciclado total en las nuevas instalaciones (véanse los apartados 8.4.2., 8.4.3. y 8.4.4.);
- Adoptar la tecnología de desorción en las instalaciones convencionales existentes de reciclado total, y solo en el caso de producirse un aumento importante de la capacidad de producción de urea (véase el apartado 8.4.7);
- Aumentar la integración de calor en las instalaciones de desorción (véase el apartado 8.4.8);
- Utilizar tecnologías combinadas de condensación y reacción (véase el apartado 8.4.9).

Se considera MTD tratar mediante lavado todos los gases de emisión provenientes de las secciones húmedas, sin olvidar el límite mínimo de explosión, y reincorporar al proceso las disoluciones de amoniaco resultantes (véase el apartado 8.4.5).

También se considera MTD reducir las emisiones de amoníaco y polvo resultantes del perlado (*prilling*) o granulado, así como alcanzar niveles de emisión de amoniaco de entre 3 y 35 mg/Nm<sup>3</sup> mediante lavado o mejora de las condiciones de operación de las torres de perlado y reutilizando los líquidos de lavado *in situ* (véase el apartado 7.4.11). Si el líquido de lavado puede volver a utilizarse, entonces es preferible el lavado en medio ácido, de lo contrario se lleva a cabo con agua. En el proceso de minimización de los niveles de emisión hasta alcanzar los mencionados anteriormente, se considera que se alcanzan niveles de emisión de polvo de entre 15 y 55 mg/Nm<sup>3</sup>, incluso en el caso de lavado con agua.

Se considera MTD depurar el agua de proceso (haya sido o no tratada) en aquellos casos en los que no se reutiliza, mediante desorción e hidrolización para alcanzar los niveles indicados en la Tabla 8.20 (véase el apartado 8.4.12). Si no se logran estos niveles en las instalaciones existentes, es una MTD efectuar una depuración biológica posterior de las aguas residuales.

**Tabla 8.19: Niveles de acuerdo con las MTD para la depuración de agua de proceso de la producción de urea**

---

		NH <sub>3</sub>	Urea	
Depuración posterior de agua de proceso	Instalaciones nuevas	1	1	ppm peso
	Instalaciones existentes	< 10	< 5	

En la producción de urea, se considera MTD controlar los principales parámetros de funcionamiento tal y como aparece descrito en el apartado 8.4.13.

# Capítulo 9. AN y CAN

## 9.1 Información general

El **nitrato de amonio (AN)** se utiliza con mucha frecuencia como fertilizante nitrogenado. Los principales productos comercializables son los siguientes: solución caliente de nitrato de amonio, nitrato de amonio con entre un 33,5 % y un 34,5 % de nitrógeno y nitrato de amonio cálcico con menos de un 28 % de nitrógeno. Se estima que la producción mundial de solución de AN (ANS) oscila entre 40 y 45 Mt anuales.

El **nitrato de amonio cálcico (CAN)** se obtiene mezclando una solución de AN con dolomita, caliza o carbonato cálcico, y constituye el fertilizante más utilizado en Europa occidental. La producción diaria de las instalaciones de AN y CAN suelen variar entre algunos centenares de toneladas y 3600 toneladas.

Asimismo, existen otros productos que se obtienen de manera similar mediante mezclado, como el **fertilizante nitrogenado con magnesio, MAN** por sus siglas en inglés, (añadiendo unas cantidades relativamente grandes de dolomita), el **sulfonitrato de amonio, ASN** por sus siglas en inglés, (añadiendo  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y los fertilizantes de NS (generalmente a base de yeso).

Los productos fertilizantes deben respetar la normativa 2003/2003/CE de la Unión Europea. Los fertilizantes AN y CAN que superan los límites especificados de nitrato de amonio están clasificados como sustancias oxidantes en las Normativas de Transporte de las Naciones Unidas.

**Tabla 9.1: Instalaciones de producción de CAN en la Unión Europea en julio de 2006 [154, GT en LVIC-AAF, 2006]**

País	Empresa	Ubicación	Año de inicio	Capacidad en kt/a	Comentarios
Austria	Agrolinz	Linz	1989	630	
Bélgica	BASF	Amberes	1990	650	
República Checa	Lovochemie	Lovosice	1991	415	
Francia	Grande Paroisse	Mazingarbe	1971	250	
Alemania	Yara	Rostock	1985	633	Línea 1
		Rostock	1985	633	Línea 2
Lituania	Achema	Jonava	2003	415	Estado desconocido
Países Bajos	DSM	Geleen	1979 1993	1150	
	Anwil	Wloclawek	2000	500	
Polonia	Zaklady Azotowe	Kedzierzyn	1987	616	
	Zaklady Azotowe	Tarnow	1965	360	
Portugal	Adubos	Alverca	1961	290	
	Chemko Strazske	Straske	1997	75	
Eslovaquia	Duslo	Sala Nad Vahom	1976	500	
España	Fertiberia	Avilés	1970	250	
Suiza	Lonza	Visp	1982	120	Número de plantas y estado desconocidos

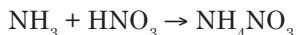
Tabla 9.2: Plantas de producción de AN/CAN en la Unión Europea en julio de 2006 [154, GT en LVIC-AAF, 2006]

País	Empresa	Ubicación	Año de inicio	Capacidad en kt/a	Comentarios
Bélgica	BASF	Amberes	1980	300	
	Kemira GrowHow	Tertre	1990	900	
		Grandpuits	1970	300	
		Rouen	1989	550	
		Mazingarbe		150	Técnico
Francia	Grande Paroisse	Ottmarsheim	1970	330	
		Ambès	1990	500	
		Montoir	1972	260	
		Pardies	1990	120	Técnico
	PEC RHIN				
Alemania	Yara	Rostock	1985	65	Técnico
Grecia	PFI	Kavala	1982	300	
Hungría	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	479	
			1991	200	
Italia	Yara	Rávena	1970	500	
Lituania	Achema	Jonava	1972	550	Estado desconocido
Países Bajos	DSM	IJmuiden	1948		
			1997	550	
	Yara	Sluiskil	1983	550	
			1989	1100	
Polonia	Anwil	Wloclawek	2000	353	
España	Zaklady Azotowe	Pulawy	1968	1100	
		Luchana	1974	300	Cerrada en 2006
		Puertollano	1959	215	Remodelada en 1980
		Sagunto	1988	500	
Suecia	Dyno	Ljungaverk		44	Técnico
	Yara	Koeping	1991	170	Técnico
Reino Unido	Kemira GrowHow	Ince	1971	400	Perlado ( <i>prilling</i> )
		Billingham	1979	500	
	Terra	Severnside	1965	500	

## 9.2 Procesos y técnicas aplicados

### 9.2.1 Visión general

El AN ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) se produce neutralizando un 50 – 70 % peso de  $\text{HNO}_3$  acuoso con  $\text{NH}_3$  gaseoso:



La reacción es altamente exotérmica y avanza con rapidez. El calor generado se suele emplear para producir vapor de agua. La solución de AN obtenida se puede concentrar por evaporación. Los procesos de producción más habituales incluyen tres operaciones principales: neutralización, evaporación y solidificación (perlado o granulación).

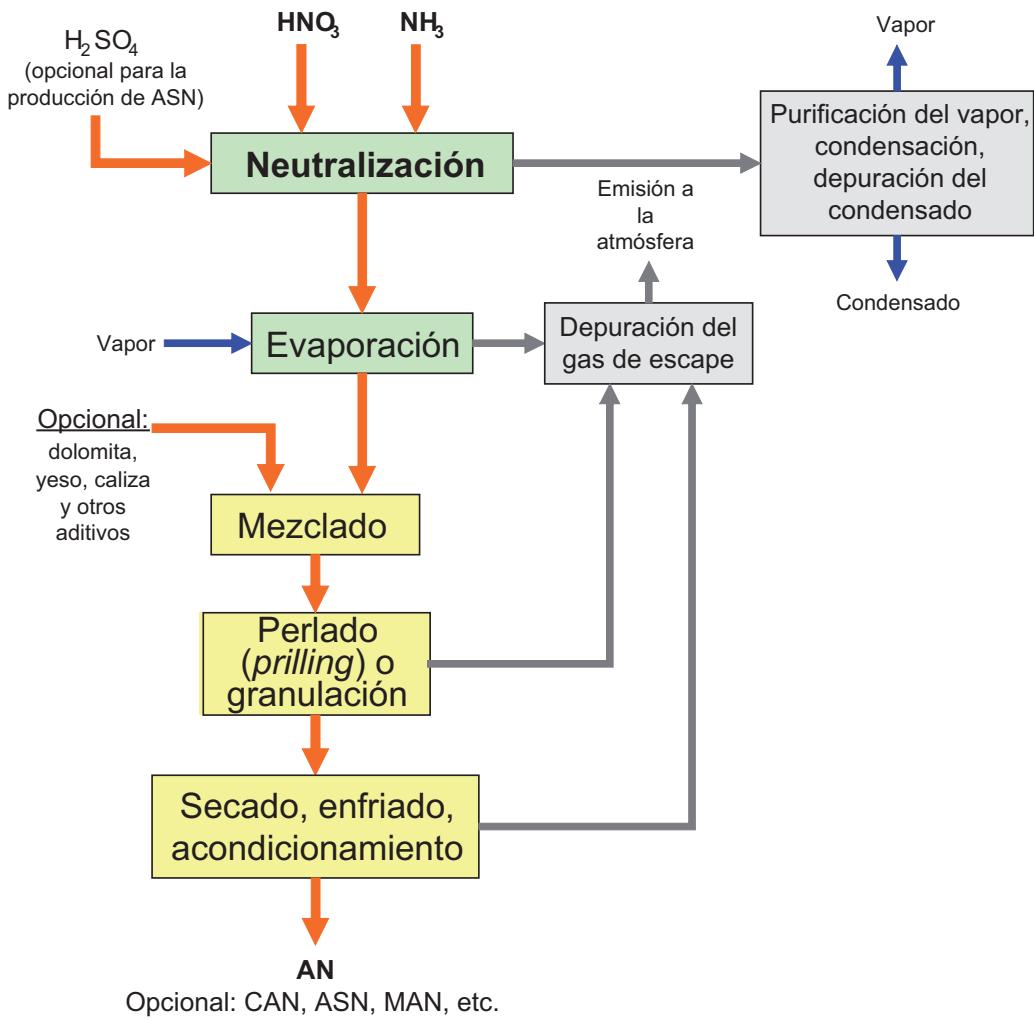


Figura 9.1: Visión general de la producción de AN y productos relacionados  
Esta figura se basa en [52, infoMil, 2001] y las descripciones en [148, EFMA, 2000]

## 9.2.2 Neutralización

La neutralización exotérmica del  $\text{HNO}_3$  con gas de  $\text{NH}_3$  genera ANS (solución de nitrato de amonio) y vapor de agua. El  $\text{HNO}_3$  se suele precalentar en equipos resistentes a la corrosión, especialmente si la concentración de ácido nítrico en la parte final se sitúa en torno al 50 – 70 %. El precalentamiento con vapor o condensado caliente del proceso de AN representa el uso más efectivo de este exceso de calor.

El grado de precalentamiento necesario se puede estimar a partir de un balance energético de entalpía, utilizando la concentración de  $\text{HNO}_3$  y la concentración de AN de los datos físicos medidos. La neutralización se lleva a cabo en una sola etapa o en dos etapas. Los neutralizadores en dos etapas funcionan con un pH bajo en la primera etapa (condiciones ácidas) y con un pH neutro en la segunda etapa. El equipo puede funcionar a distintas presiones y temperaturas. En la mayoría de neutralizadores, la presión, la temperatura y las concentraciones dependen del punto de ebullición de las soluciones de AN, y sólo dos de estas variables son independientes. A modo de ejemplo, cuando un neutralizador funciona a 4 bar de presión y si se controla la ANS a un 76 % peso, la temperatura será de 180 °C.

Por motivos de seguridad, la temperatura del neutralizador se debe controlar. Una de las técnicas para limitar la temperatura consiste en reciclar en el neutralizador una parte del vapor de agua condensado. Otra estrategia es limitar la fortaleza del ácido que se introduce en el neutralizador. Se puede alcanzar la misma temperatura proporcionando un 55 % de  $\text{HNO}_3$  al neutralizador. Por lo tanto, en un proceso convencional, no es posible aprovechar al máximo el uso de  $\text{HNO}_3$  altamente concentrado para reducir el contenido de agua.

El gas de  $\text{NH}_3$  puede contener pequeñas cantidades de  $\text{H}_2$  sin reaccionar y  $\text{N}_2$  inerte. Éstos se liberan fuera del neutralizador en el momento más adecuado, dependiendo de las características del proceso concreto. A la temperatura de funcionamiento del neutralizador, el control de impurezas es un factor muy importante, ya que si se produjera un incidente, podría causar graves daños ambientales. Por este motivo, algunos fabricantes no reciclan los cribados de AN en el neutralizador. El reciclaje se debe evitar especialmente si el cribado está contaminado con un aditivo orgánico antiaglomerante. Cabe destacar que una ANS ácida es más inestable que una solución alcalina.

A la hora de seleccionar la presión del neutralizador se debe tener en cuenta, entre otros factores, una compensación entre la seguridad inherente y la eficiencia energética.

Los neutralizadores pueden ser recipientes de ebullición libre, sistemas de circulación o reactores tubulares. Los factores que se deben tener en cuenta para seleccionar un neutralizador son:

- Los neutralizadores de dos etapas generan la mayor parte del vapor de ebullición en la primera etapa, y la mayoría de las emisiones de  $\text{NH}_3$ , en la segunda etapa. Esta configuración permite reducir la emisión total de  $\text{NH}_3$ ;
- Los neutralizadores de una sola etapa son más simples y resultan más económicos;
- La neutralización con una presión elevada produce vapor de agua a una temperatura más alta, que resulta más adecuado para los procesos posteriores, como la evaporación y el secado;
- El control del neutralizador es un parámetro fundamental. El pH y la temperatura se deben controlar estrictamente para limitar las pérdidas del neutralizador. Por lo tanto, todas las instalaciones deben contar con sistemas de control del pH y la temperatura, utilizar maquinaria fiable para este propósito y realizar pruebas periódicas del funcionamiento.

Los reactores tubulares son un ejemplo de neutralizador. La reacción de neutralización se produce dentro de un tubo. El diseño de este reactor permite mezclar eficientemente el  $\text{HNO}_3$  y el  $\text{NH}_3$ , que a su vez permite reducir el tiempo de residencia. Tanto el  $\text{HNO}_3$  como el  $\text{NH}_3$  se precalientan utilizando parte del vapor de agua de proceso generado durante la reacción. La dosificación de la materia prima se optimiza midiendo el caudal. A causa de la mezcla y la reacción, la presión en el tubo disminuye hasta alcanzar unos 4 – 7 bar en el cabezal del reactor y 1 bar en el depósito de separación posterior, donde se encuentra la salida del reactor tubular. En el separador, la ANS fluye hacia la parte inferior de la máquina y el vapor de agua de proceso generado se desplaza hacia la parte superior. Por acción de la gravedad, la ANS se rebosa en un acumulador intermedio, donde el pH se ajusta automáticamente con un pequeño flujo de  $\text{NH}_3$  gaseoso. El proceso del reactor tubular puede operar con un 63 % de  $\text{HNO}_3$  (precalentado a 60 °C) y puede producir un 97 %w de ANS sin aplicar ninguna etapa adicional de concentración/evaporación.

La ANS es el producto del neutralizador. Las concentraciones son variables y dependen de los materiales de alimentación y/o de las condiciones de operación. La solución producto se puede almacenar sin aplicar ningún proceso posterior. Si se debe utilizar en la producción de fertilizante sólido de AN, CAN o NPK, se suele concentrar mediante evaporación.

Los procesos de nitrofosfato permiten obtener materiales de arranque, como AN y carbonato cálcico (véase el apartado 7.4.8).

### 9.2.3 Evaporación

La ANS se suele concentrar en un evaporador hasta alcanzar el contenido de agua necesario para el acabado específico del producto que se desee obtener. La concentración de agua se suele situar por debajo de un 1 % en el caso de los productos perlados, y puede alcanzar hasta un 8 % en algunos procesos de granulación. El vapor de agua que se genera en el neutralizador o en cualquier unidad que produzca vapor dentro de las instalaciones se utiliza como fuente de calor para la evaporación. Para evitar la descomposición del AN, se debe utilizar vapor saturado a una temperatura controlada. La evaporación se puede efectuar a una presión atmosférica o a vacío. Esta última opción permite reutilizar el vapor del neutralizador, pero el proceso implica un mayor capital.

Existe una gran variedad de evaporadores para uso industrial: de circulación, intercambiadores de calor tubulares y evaporadores de capa delgada. La ventaja de los evaporadores de capa delgada es que emplean un volumen de trabajo y un tiempo de residencia reducidos. El vapor que se forma durante el proceso de evaporación puede estar contaminado con amoníaco, junto con gotitas de nitrato de amonio. Algunas de las técnicas para descontaminar este producto son:

- Separadores de gotas, como los que se emplean en los neutralizadores;
- Lavadores, como los que se emplean para eliminar partículas finas de polvo y vapores en la producción de producto sólido;
- Vapor de agua, que se puede condensar y utilizar en el sistema para purificar el condensado del neutralizador.

La solución de AN producida se debe mantener a una concentración y una temperatura que evite la cristalización del AN. Para minimizar los efluentes de la maquinaria posterior, es posible que sea necesario enfriar la solución del evaporador.

### 9.2.4 Purificación del vapor de proceso

El vapor de proceso que sale del neutralizador se puede utilizar directamente, después de una etapa de purificación o se puede condensar y, a continuación, purificar. El vapor de agua se puede emplear en el evaporador o se puede aprovechar para precalentar y evaporar el amoníaco, o bien para precalentar el ácido nítrico. Las técnicas que se incluyen a continuación se han utilizado para purificar el vapor:

Técnicas de separación de gotas:

- Separadores de partículas de tela metálica;
- Separadores de platos ondulados;
- Separadores de fibra utilizando, por ejemplo, fibras de politetrafluoroetileno.

Equipos de depuración:

- Columnas fijas;
- Lavadores Venturi;
- Placas filtrantes de irrigación.

Las emisiones de AN de los neutralizadores son muy difíciles de eliminar, ya que las partículas son muy finas. Para este fin se puede utilizar una combinación de separadores de gotas y lavadores. Además, es necesario añadir ácido (normalmente, ácido nítrico) a los lavadores para neutralizar el amoníaco libre que puedan contener y optimizar la eliminación de esta sustancia. Para condensar el vapor de agua, se prefiere el intercambio de calor de proceso a proceso, siempre y cuando sea posible. De lo contrario, es necesario utilizar intercambiadores de agua o aire refrigerado.

### 9.2.5 Perlado (*prilling*) y granulación

La técnica de perlado (*prilling*), es decir, la formación de esferas mediante la solidificación de gotitas líquidas de material fertilizante, se utiliza en muchas instalaciones de producción de AN y en algunas plantas

de producción de CAN. El granulado de AN se puede realizar en una instalación específica o en una unidad de producción de CAN. En la misma planta se pueden fabricar fertilizantes de CAN y NPK.

#### **9.2.5.1 Perlado (*prilling*)**

El AN de la torre de perlado (*prilling*) debe ser prácticamente anhidro. Para ello, la solución acuosa (slurry) se pulveriza a través de boquillas de un solo componente, placas perforadas o centrifugadoras perforadas situadas en la parte superior de la torre. Para extraer el calor de cristalización, en la torre se introduce un flujo de aire frío a contracorriente. Las gotitas se solidifican en gránulos redondos a medida que caen de la torre, y se eliminan del fondo de la torre de perlado, donde se enfrian y se tamizan. En las instalaciones de producción de CAN, se añade un material de aporte triturado (caliza y/o dolomita) antes de perlar la solución acuosa (slurry). En algunos casos, se puede aumentar el tamaño de las perlas de la torre de perlado procesándolas con un tambor de engorde.

El NH<sub>3</sub> y el AN (y el material de aporte en la producción de CAN) quedan atrapados en el aire que sale de la parte superior de la torre de perlado. Si se reduce la temperatura de fusión, se puede rebajar el nivel de emisiones. El amoníaco se suele eliminar por absorción en un lavador húmedo. Las pequeñas partículas de nitrato de amonio (miniperlas) arrastradas en el aire se pueden eliminar utilizando equipos relativamente simples. Los vapores de AN que se desprenden de la superficie de las perlas son submicrónicos y, por lo tanto, resultan más difíciles de eliminar.

#### **9.2.5.2 Granulación**

Al contrario que la técnica de perlado (*prilling*), el proceso de granulado requiere una planta más compleja y varios equipos, incluidos paletas y tambores rotatorios, lechos fluidizados y otra maquinaria más especializada. La principal ventaja ambiental que ofrece el granulado es que, a pesar de que la naturaleza del efluente es similar, la cantidad de aire que se debe depurar es mucho menor y, por lo tanto, el equipo utilizado para reducir la contaminación suele ser más rentable. El producto granular se puede procesar en partículas de distintos tamaños, más grandes que las perlas. En algunos procesos de granulado se utiliza AN con un contenido de hasta un 8 % de agua, aunque esta agua también se debe eliminar. Sin embargo, puesto que la temperatura necesaria es bastante baja, este proceso permite reducir el consumo energético.

Algunos ejemplos de granuladores utilizados en instalaciones de producción de AN/CAN son cubas y tambores rotatorios, esferonizadores, mezcladores de paletas/ amasadoras y lechos fluidizados. Además, en los procesos de producción de CAN, el material de relleno se suele añadir antes del granulador, mientras que el AN se pulveriza en el granulador en forma de solución concentrada caliente. Normalmente, no es necesario aplicar ninguna etapa adicional de secado. Los gránulos se criban y los que son demasiado grandes se trituran y, junto con las partículas finas, se reciclan en granulador. Los granuladores de CAN y CAN/NPK incluyen tambores y mezcladores de paletas/ amasadoras, donde el material de aporte se mezcla con la solución de AN antes del proceso de granulado o en el mismo granulador. Con frecuencia, los gránulos de este proceso se deben secar en un lecho fluidizado o un secador rotatorio. Cuando se seca CAN, no siempre es necesario añadir calor adicional, ya que los gránulos han absorbido el calor suficiente para proporcionar la suficiente fuerza motriz al proceso. Este tipo de procesos se denominan procesos autotérmicos. Los gránulos se tamizan después del secado.

#### **9.2.6 Enfriamiento**

Normalmente, el producto de los granuladores y las torres de perlado se debe enfriar en sistemas de refrigeración rotativos o con lecho fluidizado, con aire depurado. El aire depurado en un sistema seco se puede reutilizar como aire secundario en el secador, tras eliminar el polvo que pueda contener.

Asimismo, también se puede utilizar un intercambiador de calor para sólidos. El producto se enfriá transferiendo el calor al agua desde una torre de refrigeración en un intercambiador de calor de placas. Este proceso emite muy pocos efluentes a la atmósfera.

En algunos casos, se emplea un proceso de enfriamiento en dos etapas. En este caso, el intercambiador de calor de flujo másico se aplica en la segunda etapa [28, Comentarios sobre D2, 2004].

### 9.2.7 Acondicionamiento

El AN y el CAN se suelen aglomerar durante el almacenamiento y, por lo tanto, se deben acondicionar. Los agentes antiaglomeración se pueden incluir como parte del producto o aplicar como revestimiento exterior. Además, estos aditivos permiten minimizar la formación de polvo y la absorción de humedad durante el almacenamiento del producto.

## 9.3 Niveles actuales de emisión y consumo

Tabla 9.3: Consumo de energía y agua de refrigeración en la producción de CAN/AN

Producto	Vapor de agua	Electricidad	Agua de refrigeración	Total
	kg/t de producto	kWh/t de producto	m <sup>3</sup> /d	GJ/t de producto
CAN	13	13,2	24 500 <sup>x</sup>	AMI, Linz
	150 – 200	10 – 50		[148, EFMA, 2000] / [52, infoMil, 2001]
		25 – 60		Nueva instalación de AN [148, EFMA, 2000]
AN sólido	0 – 50			[148, EFMA, 2000]
			0,7	Media europea [52, infoMil, 2001]
ANS			0,09 – 0,22	Plantas modernas de producción de AN [52, infoMil, 2001]
	- 170 <sup>xx</sup>	5		[148, EFMA, 2000]

<sup>x</sup> Con un  $\Delta T$  de 10 °C, se produjeron 663 000 toneladas de CAN en 2000

<sup>xx</sup> Exportación de vapor de agua

Tabla 9.4: Emisiones a la atmósfera en la producción de fertilizantes de CAN

Contami-nante	mg/Nm <sup>3</sup>	g/t de producto	Observaciones	Referencias
	14,5- 14,8	17,4	Lavador central de gas residual (volumen del gas residual: 92 250 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5-6,5	13,5	Del tambor de enfriado, ciclones (volumen del gas residual: 107 750 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5		Del tambor de enfriado, ciclones (volumen del gas residual: 91 500 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5	20,5	De la torre de perlado ( <i>prilling</i> ) que produce AN técnico, en torno a 100 000 Nm <sup>3</sup> /h, depuración en columna fija, caudal de emisión de 10 000 Nm <sup>3</sup> depurado con filtros de bujías	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	15		De la torre de perlado ( <i>prilling</i> ) de instalaciones nuevas, sin sólidos insolubles	[148, EFMA, 2000]
	30		Instalaciones nuevas, fuentes que no sean el perlado, sin sólidos insolubles	[148, EFMA, 2000]
	50		Instalaciones nuevas, con presencia de sólidos insolubles, incluido CAN	[148, EFMA, 2000]
Polvo	72	12	Concentración, lavador de alta eficiencia	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1	1	Granulación, secador de tambor rotativo 1, filtro de tela	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1	2	Granulación, secador de tambor rotativo 2, filtro de tela	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1	2	Granulación, secador de tambor rotativo 3, filtro de tela	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	37	86	Refrigeración con lecho fluidizado 1	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	44	99	Refrigeración con lecho fluidizado 2	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	26	70	Refrigeración con lecho fluidizado 3	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	25	17	Granulación con sistema de eliminación de polvo	DSM IJmuiden, [52, infoMil, 2001]
		400	De las torres de perlado ( <i>prilling</i> ) y los refrigeradores, tecnología CFCA	Terra, Billingham [28, Comentarios sobre D2, 2004]
		30	De la torre de perlado ( <i>prilling</i> ) («con sistemas de última generación para reducir la contaminación»)	Terra, Severnside [28, Comentarios sobre D2, 2004]

Contaminante	mg/Nm <sup>3</sup>	g/t de producto	Observaciones	Referencias
NH <sub>3</sub>	2	4	Refrigeración con lecho fluidizado 1	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	2	4	Refrigeración con lecho fluidizado 2	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	2	4	Refrigeración con lecho fluidizado 3	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	36	47	Secador con tambor rotatorio 1, filtro de tela	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	38	47	Secador con tambor rotatorio 2, filtro de tela	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	41	49	Secador con tambor rotatorio 3, filtro de tela	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	0	0	Concentración, lavador de alta eficiencia	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1,30 – 5,07	1,6	Lavador central de gas residual (volumen del gas residual: 92 250 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	2,75 – 3,65	6,7	Del tambor de refrigeración, ciclones (volumen del gas residual: 107 750 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	3,2 – 3,05		Del tambor de refrigeración, ciclones (volumen del gas residual: 91 500 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
F como HF	4,25 – 6,55	13,7	De la torre de perlado ( <i>prilling</i> ) que produce AN técnico, en torno a 100 000 Nm <sup>3</sup> /h, depuración en columna fija, caudal de emisión de 10 000 Nm <sup>3</sup> depurado con filtros de bujías	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	10		De la torre de perlado ( <i>prilling</i> ) de instalaciones nuevas, sin sólidos insolubles	[148, EFMA, 2000]
	50		Instalaciones nuevas, fuentes que no sean el perlado, sin sólidos insolubles	[148, EFMA, 2000]
	50		Instalaciones nuevas, con presencia de sólidos insolubles, incluido CAN	[148, EFMA, 2000]
0,40 – 0,44	0,5		Lavador central de gas residual (volumen del gas residual: 92 250 Nm <sup>3</sup> /h), las plantas de CAN utilizan materias primas procedentes de la unidad ODDA	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

Tabla 9.5: Niveles de emisión de agua residual de la neutralización a presión de AN en AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

Parámetro	Niveles de emisión de agua residual	
Volumen de agua residual	6 m <sup>3</sup> /h	0,24 m <sup>3</sup> /t N <sup>x</sup>
Total de N (NH <sub>3</sub> -N + NO <sub>3</sub> -N)	16 kg/d	0,026 kg/t N <sup>x</sup>

<sup>x</sup> El cálculo se basa en una capacidad de producción de 612 t de N/d (equivalente a una capacidad de producción de 1800 t/d de AN y un contenido de N del 34 % en el AN

Tabla 9.6: Emisiones al agua de DSM Geleen y Kemira Rozenburg en la producción de fertilizantes a base de AN [52, infoMil, 2001]

Planta	Cantidad (m <sup>3</sup> /h)	Emisión específica <sup>(1)</sup>		
		Emisión de N	g/m <sup>3</sup>	g/t de CAN
DSM Geleen <sup>(3)</sup>	37 <sup>(5)</sup>	Kj-N	8,4 – 11,7 (167)	2,5 – 3,4 (49)
		NO <sub>3</sub> como N	33,8 – 67,5 (225)	9,9 – 19,8 (66)
	10 <sup>(4)</sup>	Kj-N	1 – 1,4 (20)	0,08 – 0,11 (1,6)
		NO <sub>3</sub> como N	16,5 – 33 (110)	1,3 – 2,6 (8,8)
Kemira Rozenburg	20 <sup>(2)</sup>	Kj-N		
		NO <sub>3</sub> como N		

Las cifras entre paréntesis son los niveles antes de la depuración

<sup>(1)</sup> Cálculos basados en un proceso continuo ( $\pm 8640$  h/a)

<sup>(2)</sup> Incluida el agua de refrigeración

<sup>(3)</sup> Descarga en una unidad de depuración de aguas residuales

<sup>(4)</sup> Agua residual liberada del sistema de refrigeración por agua

<sup>(5)</sup> Condensado de proceso + agua del lavador

## 9.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD

- Para obtener más información sobre la refrigeración del producto, consulte el apartado 7.4.5.;
- Para obtener más información sobre el reciclaje de aire caliente, consulte el apartado 7.4.6.;
- Para obtener más información sobre el reciclaje del granulado, consulte el apartado 7.4.7.

### 9.4.1 Optimización de la sección de neutralización

#### Descripción

La sección de neutralización ejerce un efecto considerable en el funcionamiento ambiental del sistema. Actualmente, se utilizan distintos procesos de neutralización y hay varios parámetros que pueden influir en el funcionamiento ambiental de la sección de neutralización. La Tabla 9.7 presenta una visión general de esta sección.

**Tabla 9.7: Parámetros que influyen en el funcionamiento ambiental de la sección de neutralización [52, infoMil, 2001]. Todas las situaciones mencionadas dependen de la instalación. Los valores reales pueden variar considerablemente de una planta a otra.**

Parámetro	Descripción
Precalentamiento	La formación de AN es una reacción exotérmica. El calor que se produce se suele emplear para precalentar el $\text{HNO}_3$ o concentrar el ANS
Control del pH	Un neutralizador de dos etapas funciona con un pH reducido en la primera etapa y un pH neutro en la segunda etapa. A causa de este cambio en el pH, la mayor parte del vapor de agua se produce en la primera etapa, y el porcentaje principal de emisiones de $\text{NH}_3$ , en la segunda. Los neutralizadores de dos etapas reducen las emisiones generales de $\text{NH}_3$ en comparación con los neutralizadores de una sola etapa, aunque resultan más costosos
Contenido de agua	La descomposición de AN se produce más lentamente cuando el contenido de agua es elevado
Temperatura	Las altas temperaturas favorecen la descomposición del AN. Cuanto más elevada sea la temperatura en el neutralizador, más importante será controlar el valor del pH y el nivel de impurezas
Presión	La neutralización con una presión elevada aumenta la temperatura del vapor de agua y la concentración de AN en la solución. A pesar de que es necesario consumir energía para presurizar el neutralizador, la mayoría de procesos modernos con altas presiones son productores netos de energía (sin incluir la sección de acabado). Gran parte de las instalaciones antiguas que funcionan a presión atmosférica importan vapor. Los neutralizadores atmosféricos implican unos costes de inversión relativamente bajos y su funcionamiento es bastante simple. Por estos motivos, este tipo de neutralizadores son los más frecuentes en las instalaciones que disponen de suficiente vapor derivado del subproducto de otras fuentes de bajo coste. Aunque la acumulación de presión puede ocasionar explosiones físicas, en todos los casos debería ser posible rebajar la presión.
Impurezas	Muchas sustancias ejercen un efecto catalítico significativo en la descomposición de AN. Aunque todos los contaminantes son potencialmente peligrosos, se deben evitar los materiales orgánicos ( $< 100$ ppm de carbono total en comparación con un 100 % de AN), el cloruro ( $< 300$ ppm), los metales pesados (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr $< 50$ ppm) y el nitrito ( $< 200$ ppm). Los materiales orgánicos, el cloruro, los metales pesados y el nitrito producen mezclas especialmente peligrosas. Por este motivo, algunos fabricantes no reciclan los tamizados en el neutralizador. El reciclaje se debe evitar especialmente si el tamizado puede estar contaminado con aditivos orgánicos antiaglomeración.

### Beneficios ambientales obtenidos

- Menor concentración de  $\text{NH}_3$  y AN en el vapor de agua;
- La neutralización con una presión elevada produce vapor con una temperatura más alta y AN más concentrado.

### Efectos cruzados

En los procesos con una presión elevada puede ser necesario disponer de energía para comprimir el  $\text{NH}_3$ .

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

### Aplicabilidad

Las cuestiones que se mencionan en este apartado no sólo son importantes para evitar consecuencias en el medio ambiente y situaciones peligrosas, sino que además permiten garantizar que el producto será de alta calidad y el proceso funcionará de manera más eficiente. El equilibrio entre estos parámetros es muy delicado. Se presupone que estos parámetros se optimizan en cada caso, de acuerdo con la especificación técnica de la planta existente. La instalación de neutralizadores que funcionen bajo presión o en dos etapas para mejorar el funcionamiento ambiental en plantas existentes es técnicamente factible, pero puede resultar económicamente inviable.

### **Aspectos económicos**

La optimización de la sección de neutralización no sólo es importante desde un punto de vista ambiental, sino que además, permite mejorar el proceso. Las inversiones elevadas que requieren, por ejemplo, los neutralizadores en dos etapas, se suelen recuperar con el proceso. Los neutralizadores de una sola etapa son más simples y resultan más económicos.

### **Motivo principal para su aplicación**

Cualquier instalación del mundo debe poder funcionar óptimamente, dentro de las limitaciones técnicas de la planta. Utilizando neutralizadores que funcionen con un pH bajo y/o una presión elevada, se puede mejorar el rendimiento del proceso.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[52, infoMil, 2001], AMI, Linz.

DSM Agro IJmuiden (Países Bajos) emplea neutralizadores de dos etapas. La primera etapa se lleva a cabo en un medio ácido, presurizado a 2 bar. La solución de AN se despresuriza antes de enviarla a la segunda etapa, donde se neutraliza [10, InfoMil, 2001].

Kemira Agro Rozenburg (Países Bajos), que ha dejado de estar operativa, utilizaba un neutralizador de dos etapas. La primera etapa de la neutralización funcionaba con un pH 2 para evitar las pérdidas de amoniaco, y en la segunda etapa la solución se neutralizaba a un pH 6.

Lovochemie (República Checa) emplea un neutralizador de una sola etapa presurizado a 3,5 bar y la concentración resultante de AN es del 72 – 75 %, a una temperatura de 168 – 171 °C.

### **9.4.2 Recuperación del calor residual para el agua de proceso helada**

#### **Descripción**

Durante la producción de AN, se generan grandes volúmenes de vapor de agua contaminado a baja temperatura (125 – 130 °C). Parte de este vapor se libera directamente al medio.

Sin embargo, el calor residual a baja temperatura se puede aprovechar para enfriar agua utilizando un refrigerador de absorción de LiBr/H<sub>2</sub>O. En la instalación de ejemplo, el agua fría se utiliza para refrigerar el aire que, más adelante, se emplea para enfriar el producto.

#### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Reducción del consumo energético.

#### **Efectos cruzados**

Consumo energético de las bombas.

#### **Información operativa**

- fuente de calor: vapor de agua de proceso;
- presión del vapor de agua de proceso: 180 kPa;
- flujo del vapor de agua de proceso: 2,77 kg/kWh;
- concentrador, número de pasos: 1;
- potencia de refrigeración: 2019,05 kW;
- consumo de energía eléctrica:
  - bombas del sistema: 11,19 kW;
  - bomba de agua fría: 88 kW;
  - bomba de condensado: 14 kW;
  - bomba de agua de refrigeración: 57 kW.

## Aplicabilidad

Los procesos de refrigeración con absorción se utilizan con frecuencia en este sector. Estos sistemas resultan especialmente interesantes para la industria de los fertilizantes cuando no se dispone de consumidores de NH<sub>3</sub> a baja presión. Además, son más rentables que un sistema de refrigeración con compresión de amoníaco tradicional.

## Aspectos económicos

Inversión: aproximadamente, 900 000 EUR.

## Motivo principal para su aplicación

Remodelación de la planta y reducción de los costes.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[52, infoMil, 2001, 152, Galindo y Cortón, 1998].

La empresa Fertiberia, S. A., en Cartagena (España), gestionaba dos unidades de granulación para la producción de AN/CAN y fertilizantes de NPK, con una capacidad de hasta 900 t/d cada una. Esta instalación cerró sus puertas en 2003. Las unidades funcionaban desde 1969. La producción se basaba en un licor de AN suministrado por la instalación de neutralización, construida durante el mismo año y modernizada en 1975, año en el cual se añadió una segunda unidad de ácido nítrico al complejo. En un principio, la instalación tuvo problemas con la concentración del licor de AN, el consumo energético, la contaminación y la calidad y capacidad de producción. La empresa decidió instalar el sistema de refrigeración con absorción en la planta de AN para superar estas dificultades.

### 9.4.3 Consideraciones energéticas y exportación de vapor de agua

#### Descripción

La reacción que genera AN es altamente exotérmica. El calor producido se suele utilizar para generar vapor de agua, que a menudo se emplea para precalentar el ácido nítrico o para concentrar la solución de AN obtenida. La concentración del HNO<sub>3</sub> utilizado es un factor relevante, ya que influye en la cantidad de agua que se debe eliminar. El proceso de acabado del producto requiere energía, pero debido a la cantidad de energía que proporciona el ANS caliente a la sección de acabado, la energía adicional necesaria para el secado suele ser nula o mínima (véase también el apartado 9.4.5).

En Europa, el consumo energético medio es de 0,7 GJ/t de AN producido, pero las instalaciones modernas de producción de AN requieren solamente de 0,09 a 0,22 GJ/t de AN. El consumo energético de las plantas de producción de CAN es ligeramente superior, ya que el proceso de trituración de las materias primas (por ejemplo, dolomita) también consume energía. Para el proceso se emplean de 150 a 200 kg de vapor/t de CAN y entre 10 y 50 kWh/t de CAN (unas 36 – 180 MJ/t de CAN) [52, infoMil, 2001].

Además, el vapor es necesario para evaporar la ANS, aunque la cantidad depende de la concentración de HNO<sub>3</sub> y las necesidades de concentración del producto. En algunas instalaciones, se utiliza vapor de los neutralizadores en el proceso de evaporación, aunque es posible que no sea factible instalar este sistema en una planta existente. Además, en algunas instalaciones también se necesita energía para evaporar el amoníaco líquido. Esta energía se suele obtener del proceso, por ejemplo, aprovechando el vapor del neutralizador. El vapor necesario puede oscilar entre cero y 50 kg/t de producto. Si en la planta sólo se produce ANS, se pueden exportar hasta 170 kg de vapor por tonelada de AN y, en algunas instalaciones, también se puede exportar agua caliente. Asimismo, si se aplica un proceso de neutralización a presión, la producción de ANS permite alcanzar un porcentaje aproximado del 95 % de AN sin ninguna demanda adicional de energía para la evaporación. Las instalaciones que fabrican CAN sólido también requieren entre 150 y 200 kg de vapor por tonelada de producto, además de una cantidad de electricidad que puede variar entre 10 y 50 kWh/t de producto [148, EFMA, 2000]. En la Tabla 9.8 se presenta una comparación de los niveles de consumo previstos para instalaciones nuevas.

Tabla 9.8: Comparación de los consumos previstos para una instalación nueva [101, Uhde, 2003]

	Neutralización a vacío	Neutralización a presión	
		A 2 bar con recuperación de calor directo	A 4 bar con producción de vapor limpio
Importación de vapor, kg/t de AN	130 (10 bar)	10	52 (10 bar)
Exportación de vapor, kg/t de AN	Ninguno	Ninguno	240 (5 bar)
Agua de refrigeración, m <sup>3</sup> /t de AN	31,0	22,5	3,8
Electricidad, kWh/t de AN	2,0	3,8	4,8
Amoníaco, kg/ tde AN	213	213	213
Ácido nítrico, kg/ tde AN	789	789	789

Cifras de un 60 % peso de HNO<sub>3</sub> y un 96 % peso de AN producto, y agua de refrigeración con una ΔT de 10 °C

### Beneficios ambientales obtenidos

Si en la planta sólo se produce ANS, se pueden exportar hasta 170 kg de vapor de agua por tonelada de AN y, en algunas instalaciones, también se puede exportar agua caliente. Asimismo, si se aplica un proceso de neutralización a presión, la producción de ANS permite alcanzar un porcentaje aproximado del 95 % de AN sin ninguna demanda adicional de energía para la evaporación.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información adicional pero seguramente comporta una reducción de los costes.

### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los costes.

### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[17, segunda reunión del GT, 2004, 52, infoMil, 2001, 101, Uhde, 2003, 148, EFMA, 2000].

## 9.4.4 Purificación de vapor de agua y depuración/reciclaje de condensados

### Descripción

En todos los procesos se introduce cierta cantidad de agua junto con el HNO<sub>3</sub>, y puesto que la ANS sólo puede contener parte de esta agua, un porcentaje importante se debe eliminar del proceso, en forma de vapor de proceso, o de la sección de evaporación. Dependiendo de las condiciones del proceso y de la depuración del vapor de proceso, el condensado resultante puede estar contaminado con distintas cantidades de AN, HNO<sub>3</sub> o NH<sub>3</sub>.

La Tabla 9.9 muestra un ejemplo de un proceso combinado de purificación de vapor y depuración de condensado. Según [148, EFMA, 2000], el condensado contaminado se puede reutilizar si se aplica unas de las siguientes técnicas:

- Desorción (*stripping*) con aire o vapor y adición de álcali para liberar el amoníaco ionizado, si procede;
- Destilación;
- Técnicas de separación de membranas, como la osmosis inversa.

Otra opción es el intercambio iónico, pero cabe recordar los riesgos de seguridad que comporta el uso de material orgánico. Las resinas orgánicas no se deben reciclar en el proceso de producción de nitrato de amonio, y la resina de intercambio no se debe nitrar.

A la hora de verter el condensado que se origina cuando el vapor sale del neutralizador, hay que tener en consideración las siguientes opciones [148, EFMA, 2000]:

- Conducirlo hacia una unidad de depuración biológica (depuración en el mismo emplazamiento o depuración conjunta con las aguas residuales municipales);
- Conducirlo hacia una planta de ácido nítrico para utilizarlo como agua de absorción, si la calidad es aceptable para la producción;
- Conducirlo hacia otros puntos de uso de la instalación, como la fabricación de solución de fertilizante;
- Utilizarlo como agua de alimentación de la caldera, después de la purificación correspondiente;
- Conducirlo hacia la sección de depuración de un proceso de perlado (*prilling*) o granulado de AN/CAN.

**Tabla 9.9: Ejemplo de purificación de vapor de proceso y depuración de condensado**  
[140, Peudpièce, 2006]

Entrada	Vapor de proceso del neutralizador
Lavador Venturi	Depuración en medio ácido con ANS para neutralizar el $\text{NH}_3$
Columna ciclónica	
Filtros de bujías	Eliminación de las gotitas de AN restantes
Evaporador	En una estructura con tuberías, una parte del vapor de proceso se utiliza para producir un vapor «limpio» y un condensado concentrado calentando las tuberías y mediante la evaporación que se produce en la estructura
Condensador	Condensación del vapor «limpio»
Salida	Condensado concentrado para reciclarlo como líquido de depuración en una instalación de producción de ANS, hacia la torre de absorción de la planta de producción de $\text{HNO}_3$ o hacia otro lugar Condensado «limpio» con un contenido de AN < 50 mg/l

### Beneficios ambientales obtenidos

- Reducción de las emisiones al agua;
- Reciclaje de los compuestos de N en el proceso de producción.

### Efectos cruzados

No se consideran probables.

### Información operativa

No se ha obtenido información específica.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica pero seguramente comporta una reducción de los costes.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 148, EFMA, 2000], [140, Peudpièce, 2006].

Grande Paroisse, Mazingarbe:	Véase la Tabla 9.9
DSM Geleen:	El vapor «sucio» se limpia con un lavador Venturi y un filtro de bujías, y se utiliza para vaporizar y calentar el amoníaco a 90 °C. El vapor usado se condensa (25 m <sup>3</sup> /h de condensado) y entre un 20 % y un 25 % se recicla como agua para el lavador, mientras que el porcentaje restante se envía hacia la unidad de depuración de agua residual de la instalación.
DSM IJmuiden:	El vapor «sucio» a 2 bar se utiliza para vaporizar y calentar el amoníaco, para calentar el ácido nítrico y para producir vapor «limpio» a 1,5 bar. El vapor «sucio» restante se condensa y una parte se vuelve a utilizar, mientras que otra parte se vierte al agua superficial. El vapor de agua que se genera en la sección de concentración se condensa, se depura con una solución ácida de AN reciclada y se vierte al agua superficial.
Kemira Rozenburg:	El vapor «sucio» se condensa y se recoge junto con el condensado de la sección de evaporación. La mitad de esta agua se vuelve a utilizar como agua de absorción en la planta de producción de ácido nítrico, y un 3 % se recicla como agua de dilución en la planta de producción de UAN. El resto se vierte al agua superficial.
Yara Sluiskil:	El vapor «sucio» se condensa y se encauza en un sistema de aguas residuales que permite recoger el líquido en un recipiente. Toda el agua del recipiente se recicla como agua de lavado y agua de proceso en la unidad de producción de urea o ácido nítrico y/o se desmineraliza antes de reciclarla en otros procesos.
AB ACHEMA	Esta empresa emplea un proceso de intercambio iónico para depurar los condensados de proceso. El producto regenerado, que contiene hasta 180 g/l de AN y hasta 70 g/l de HNO <sub>3</sub> , se utiliza en la planta de producción de HNO <sub>3</sub> .

**9.4.5 Granulación autotérmica****Descripción**

Los efluentes gaseosos de los refrigeradores con lecho fluidizado se pueden utilizar para secar el producto en un tambor de secado. Esta opción representa un ahorro significativo del consumo energético y permite que la planta funcione de manera autotérmica para casi todos los tipos de CAN.

Véase también el apartado 7.4.6.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- Ahorros energéticos significativos;
- El volumen del gas de escape se puede reducir hasta un 50 % aproximadamente.

**Efectos cruzados**

No se consideran probables.

**Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general en la producción de CAN.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica, pero seguramente comporta una reducción de los costes.

**Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

**Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[147, Uhde, 2006, 148, EFMA, 2000].

**9.4.6 Depuración del gas de escape****Descripción**

La Tabla 9.10 proporciona una visión general de la depuración del gas de escape en las instalaciones de ejemplo.

**Tabla 9.10: Visión general de la depuración del gas de escape en las instalaciones de ejemplo**  
**[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 154, GT sobre LVIC-AAF, 2006]**

Fuente	Depuración	Referencias
Torre de perlado ( <i>prilling</i> )	Lavador húmedo, columna fija para flujos reciclados, filtros de bujías irrigados para el flujo liberados	a
Efluentes gaseosos no condensables de la neutralización/ evaporación	Purificación de vapor, condensación, lavador central	a
Evaporación	Lavador de alta eficiencia	b
Granulación, secado	Ciclones, lavador central	a
Granulación	Filtro de tela	c
Secado	Filtro de tela	b
Tambores de refrigeración	Ciclones	a
Trituración de material de relleno	Filtros de tela, ciclones	b, c, d, f
Torre de perlado ( <i>prilling</i> ) + efluente evaporado	Filtros de bujías irrigados	e
Refrigerador en lecho fluidizado	Ciclones Lavadores	e f

a) AMI, Linz  
 b) DSM, Geleen  
 c) DSM, IJmuiden  
 d) Kemira, Rozenburg  
 e) Terra, Severnside  
 f) Yara, Sluiskil

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- Reducción de los niveles de emisión a la atmósfera.

Con filtros de tela, se pueden obtener unos niveles de polvo de < 10 mg/Nm<sup>3</sup>.

### **Efectos cruzados**

No se consideran probables si se reciclan los líquidos de depuración.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información específica.

### **Aplicabilidad**

Los filtros de bujías irrigados no se pueden utilizar con productos acabados que contengan material insoluble. El reciclado de las soluciones de depuración y, en particular, de la producción de CAN, puede influir en la calidad del producto.

El espacio disponible o las limitaciones de la base estructural de la planta pueden ser un impedimento a la hora de instalar una unidad de depuración con la capacidad suficiente encima de la torre de perlado (*perlling*) de AN, e instalar un lavador a ras de suelo pueden resultar excesivamente caro.

### **Aspectos económicos**

Costes adicionales relativos a los sistemas de recuperación/reducción de las emisiones.

### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de las emisiones a la atmósfera.

### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

AMI, Linz.

DSM, Geleen.

DSM, IJmuiden.

## **9.5 MTD para el AN/CAN**

Se considera MTD aplicar las MTD que se especifican en el apartado 1.5.

Se considera MTD para el almacenamiento aplicar las MTD que se especifican en [5, Comisión Europea, 2005].

Se considera MTD optimizar la etapa de neutralización/evaporación aplicando una combinación de las siguientes técnicas:

- Utilizar el calor de la reacción para precalentar el HNO<sub>3</sub> y/o vaporizar el NH<sub>3</sub> (véase el apartado 9.4.1);
- Realizar la etapa de neutralización a alta presión con exportación del vapor (véase el apartado 9.4.1);
- Utilizar el vapor generado para la evaporación del agua de la solución de nitrato de amonio (véase el apartado 9.4.3);
- Recuperar el calor residual para refrigerar el agua resultante del proceso (véase el apartado 9.4.2);
- Utilizar el vapor generado para el tratamiento de los condensados formados;
- Utilizar el calor de la reacción para la evaporación adicional del agua.

Se considera MTD controlar de forma fiable y eficaz el pH, el caudal y la temperatura.

Se considera MTD mejorar el comportamiento ambiental de la sección de acabado aplicando una o una combinación de las siguientes técnicas:

- Refrigeración del producto utilizando bancos de placas (véase el 7.4.5.);
- Reciclado del aire caliente (véanse los apartados 7.4.6 y 7.4.5);
- Selección del tamaño adecuado de los tamices y molinos (por ejemplo, molinos de cadena o de rodillos) (véase el apartado 7.4.7);
- Utilización de tolvas de compensación para controlar el reciclado en el proceso de granulación (véase el apartado 7.4.7.);
- Medición, y control de la composición granulométrica (véase el apartado 7.4.7);
- Se considera MTD reducir las emisiones de polvo procedentes de la trituración de dolomita hasta alcanzar niveles inferiores a 10 mg/Nm<sup>3</sup> utilizando, por ejemplo, filtros textiles.

Debido a la falta de datos, no se pudieron obtener conclusiones relativas a las emisiones atmosféricas en cuanto a la neutralización, evaporación, granulación, perlado, secado, refrigeración y acondicionamiento.

Constituye MTD reciclar el agua del proceso dentro o fuera del emplazamiento y tratar las aguas residuales restantes en depuradoras biológicas o utilizando cualquier otra técnica que alcance una eficacia de depuración equivalente.



# Capítulo 10. Superfosfatos

## 10.1 Información general

Los superfosfatos, es decir, el superfosfato simple (SSP) y el superfosfato triple (TSP), representan un 25 % de la producción de fertilizante fosfatado de todo el mundo. Los superfosfatos se definen por el porcentaje de fósforo como  $P_2O_5$  y se utilizan directamente como fertilizantes (productos comercializables), aunque también son una materia prima para muchos fertilizantes multinutrientes. La Tabla 10.1 proporciona una visión general de los superfosfatos. El SSP y el TSP se utilizan principalmente para la posterior producción de fertilizantes de PK y NPK.

Tabla 10.1: Visión general de los superfosfatos [154, GT sobre LVIC-AAF, 2006]

	Contenido %	Consumo mundial 1999/2000	Materias primas
SSP normal	$P_2O_5$ 16 <sup>x</sup> – 24	$CaSO_4$ 50 – 38	Mt $P_2O_5$ 6,1
SSP concentrado	25 – 37	37 – 15	$H_2SO_4$ $H_2SO_4$ y $H_3PO_4$
TSP	38 <sup>x</sup> – 48	15 – 5	$H_3PO_4$

<sup>x</sup> De conformidad con la Directiva de la CE 2003/2003, los SSP deben contener, como mínimo, un 16 % de  $P_2O_5$  soluble en citrato de amonio neutro, del cual un mínimo de un 93 % es soluble en agua. Los TSP deben contener, como mínimo, un 38 % de  $P_2O_5$  soluble en citrato de amonio neutro, del cual un mínimo de un 85 % es soluble en agua

Tabla 10.2: Visión general de las instalaciones de producción de superfosfatos en Europa en julio de 2006 [154, GT sobre en LVIC-AAF, 2006]

		Capacidad en 2006 kt de $P_2O_5$
Austria	Donauchemie (Roullier Group)	16
Bélgica	Ste Chimique Prayon Ruppel <sup>x</sup>	60
	Rosier, S. A.	27
Francia	Roullier Group <sup>x</sup>	101
Alemania	Amfert	54
Hungría	Tiszamenti Vegyimuvek	211
Italia	Roullier Group	41
	Puccioni	15
Países Bajos	Amfert <sup>x</sup>	110
	Zuid Chemie <sup>x</sup>	40
	Zaklady Chemiczne Siarkopol	110
Polonia	Zaklady Chemiczne Lubon	100
	Fabrija Nawozow Fosforowych Ubozecz	50
	Szczecinskie Zaklady Nawozow Fosforowych	80
Portugal	Adubos	56
Rumania	SA Continatul de Ingrasaminte	15
	Asturiana de Fertilizantes	90
España	Roullier Group	23
	Mirat	9

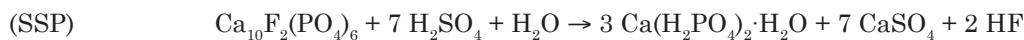
<sup>x</sup> También producen TSP

## 10.2 Procesos y técnicas aplicados

### 10.2.1 Visión general

Para obtener una visión general de la producción de superfosfatos, consulte la Figura 10.1.

El proceso de producción de SSP y TSP empieza con la roca de fosfato, que se tritura muy finamente y se mezcla con ácido (SSP: 65 – 75 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; TSP: un  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con un contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 50 – 55 %). Esta mezcla produce las siguientes reacciones generales:



En el proceso de fabricación de SSP, el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se forma sólo como producto intermedio. Las reacciones son rápidas (más de un 96 % de producción) pero pueden durar varios días, ya que el ácido libre restante continúa reaccionando con el exceso de roca fosfática. Al contrario que con la reacción similar que permite obtener ácido fosfórico, con el proceso de producción de SSP, el sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) permanece en el producto.

La roca de fosfato triturada y el ácido se mezclan en un recipiente de reacción. La reacción se inicia en el reactor, es exotérmica y puede alcanzar una temperatura de 90 °C a 100 °C. La solución acuosa (slurry) se incorpora en una cinta transportadora de velocidad reducida o un recipiente de retención, donde se mantiene durante un periodo de 10 a 40 minutos. El superfosfato se tritura y, a continuación, se introduce en una línea de granulación (granulación directa) o en un depósito de almacenamiento para que se «endurezca» durante entre una y seis semanas. Posteriormente, el superfosfato se puede introducir en la línea de granulación (granulación indirecta) o se puede comercializar sin ningún proceso adicional, directamente desde la unidad de almacenamiento.

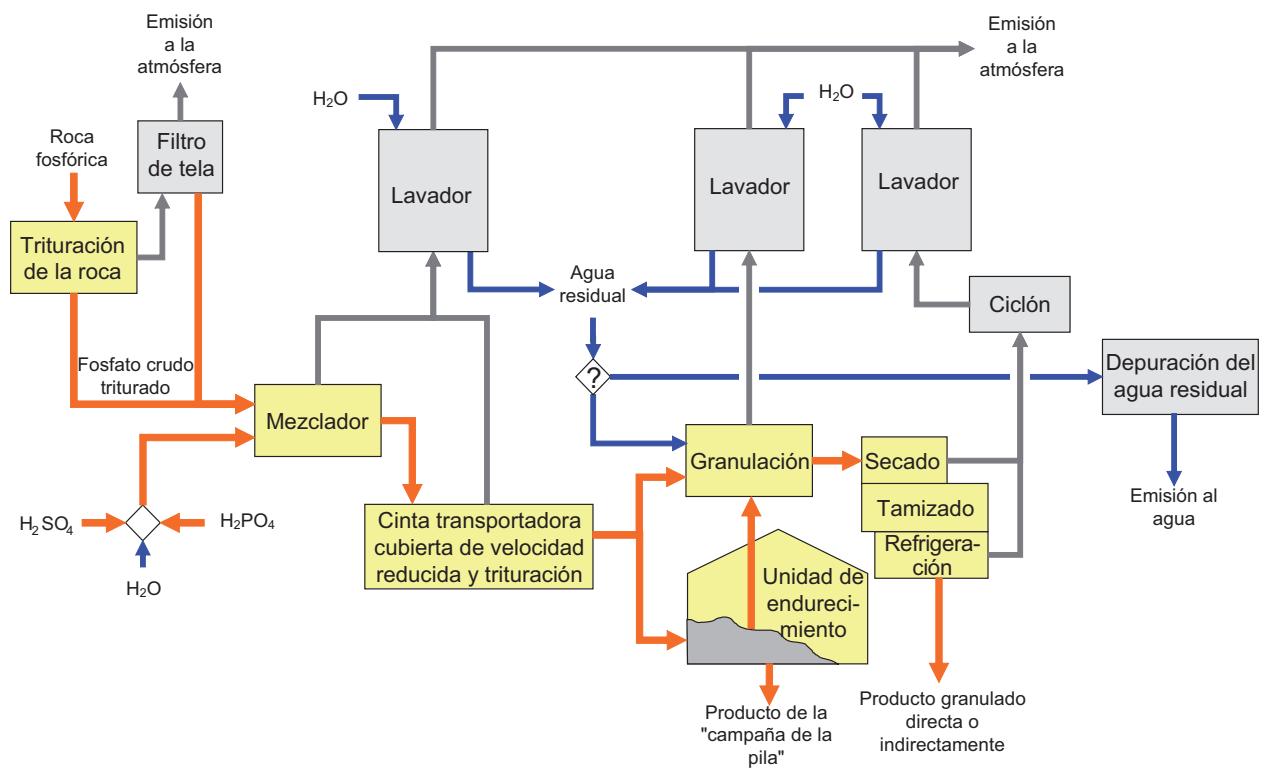
Además de SSP o TSP, este proceso también permite obtener roca de fosfato parcialmente acidulada (PAPR), que es una mezcla de superfosfato y roca fosfática. Este producto se puede fabricar en una instalación de producción de SSP o TSP utilizando una proporción reducida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y roca de fosfato.

El superfosfato endurecido del depósito de almacenamiento se tritura y se granula. Para favorecer la granulación, se puede añadir vapor, agua o ácido. La granulación directa ofrece algunas ventajas respecto a la granulación después del almacenamiento para el endurecimiento del producto: los costes de producción suelen ser menores y los gránulos resultantes suelen ser más densos y resistentes [52, infoMil, 2001]. Sin embargo, también acarrea algunos inconvenientes, como la necesidad de utilizar roca de fosfato reactiva y la posibilidad de que se produzcan pérdidas mayores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  soluble a causa de las reacciones incompletas.

La roca de fosfato puede contener pequeñas cantidades de compuestos orgánicos. Durante la reacción con el ácido, los compuestos se liberan, y algunos de ellos, como los mercaptanos, pueden producir olores desagradables. Para obtener más información sobre la selección de la roca de fosfato, consulte el apartado 5.4.9.

### 10.2.2 Materias primas

Un factor importante en la producción de SSP y TSP es la cantidad de compuestos de aluminio (como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), hierro (como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnesio que contiene la roca de fosfato, puesto que la presencia de estos elementos reduce la solubilidad en agua del fosfato. Dos de las fuentes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizadas en el proceso de producción de superfosfato son el ácido crudo y el ácido gastado, agotado de suficiente calidad. El ácido crudo se genera a partir del  $\text{SO}_2$  derivado de la combustión de azufre elemental (azufre- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o pirita (ácido de pirita), o bien como subproducto ácido de los hornos de fusión de metal no férreo para el proceso mineral con sulfuros (ácido sintetizado). El ácido gastado, agotado se recicla de varias industrias (por ejemplo, los hornos de fusión de metal no férreo), que emplean grandes cantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para obtener más información sobre la roca de fosfato y el ácido sulfúrico, consulte los apartados 5.2.2.1.1 y 5.2.2.1.2.



**Figura 10.1: Visión general de la producción de superfósforos incluido un ejemplo de un sistema de reducción del gas de escape**

Esta figura se basa en [9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 53, German UBA, 2002]

### 10.3 Niveles actuales de emisión y consumo

La Tabla 10.3 presenta una visión general de los niveles de consumo en la producción de superfósforo. Para efectuar una comparación entre el granulación directa e indirecta de TSP, consulte la Tabla 10.4. En la Tabla 10.5 se puede observar una visión general de las emisiones a la atmósfera, y la Tabla 10.6 muestra un ejemplo de los niveles de emisión al agua.

Tabla 10.3: Niveles de consumo en la producción de superfósfatos

		Por tonelada de producto	
Energía eléctrica	Trituración	Depende del tipo de roca de fosfato: unos 15 – 18 kWh por tonelada de roca de fosfato	[9, Austrian UBA, 2002]
	Depuración	Depuración en tres etapas: 20 kWh/t de producto, debido a la elevada caída de presión en los lavadores Venturi	
Agua		Incluye 0,8 m <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> O/t de producto para la depuración	[53, German UBA, 2002]
	Agua	1,2 m <sup>3</sup>	
Energía eléctrica	Campaña de la pila (producto en polvo, SSP 18 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	19 kWh	[52, infoMil, 2001]
	Vapor de agua/combustible	0,1 m <sup>3</sup>	
Energía eléctrica	Granulado	34 kWh	[53, German UBA, 2002]
	Agua	2,0 m <sup>3</sup>	
Vapor de agua/combustible	(SSP 18 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	55 kg	Para calentar aire
		0,75 GJ	
Energía	SSP con granulación directa	1,4 GJ	Incluye 0,4 GJ para la producción de polvo y 1,0 GJ para la granulación
	SSP en polvo	19 kWh	
Energía	TSP con granulación directa	2,0 GJ	Incluye 0,3 GJ para la producción de polvo, 1,0 para la granulación y 0,7 para la evaporación

**Tabla 10.4: Comparación entre algunos aportes necesarios para la granulación directa e indirecta de TSP. La tabla se basa en [52, infoMil, 2001, 154, GT en LVIC-AAF, 2006]**

Aporte	Granulación indirecta	Granulación directa
	Basado en un 52 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	> 50 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Por tonelada de TSP granulado</b>		
Porcentaje de reciclaje		1,0 – 1,25
TSP endurecido	1,02 t	-
Vapor de agua	75 kg	50 – 60 kg
Agua de refrigeración	250 kg	250 kg
Consumo de agua		60 – 65 kg
Combustible	0,67 GJ	
Energía eléctrica	29 kWh	36 kWh
Trabajo operacional	0,3 horas de trabajo	0,25 horas de trabajo

**Tabla 10.5: Emisiones al aire en la producción de superfosfatos**

		mg/Nm <sup>3</sup>	kg/h	
Polvo	AMFERT, trituración de roca, distintos molinos	< 7 – 8	< 0,05	Ciclones, filtros de tela
		< 9,3	< 0,05	Ciclones, filtros de tela
	AMFERT, eliminación del polvo del suelo del molino	< 10	< 0,05	Filtros de tela
		16,8		Ciclones, lavador
		2,5 – 3,8	0,04	Ciclones/filtros de cerámica
	Zuid-Chemie, trituración de roca, distintos molinos, caudales de 1x 3600 y 2 x 4900 Nm <sup>3</sup> /h	2,5 – 3,8	0,04	Ciclones/filtros de cerámica
		2,5 – 3,8	0,05	Ciclones/filtros de cerámica
Polvo	Donauchemie, trituración de roca	4,2		Filtros de tela
Polvo	Donauchemie (de la cinta transportadora de velocidad reducida, el triturador y la cinta transportadora cubierta)	46		Secuencia de tres lavadores, 25 000 Nm <sup>3</sup> /h, eficiencia de eliminación de > 99 % para el HF
Fluoruro como HF	AMFERT, varias fuentes	0,2 <sup>x</sup> – 5		Lavador, ciclones y lavador
Fluoruro como HF	Zuid-Chemie	< 5		Lavador
Fluoruro como HF	Amsterdam Fertilizers, gases de escape de la acidulación, la granulación y el secado	0,5 – 4		
Cloruros <sup>xx</sup>		19,1		Lavadores, ciclón
Polvo		30 – 50		

<sup>x</sup> La información posterior indica que este nivel hace referencia a la producción de productos de NPK

<sup>xx</sup> En la producción posterior de NPK

**Tabla 10.6: Ejemplo de las emisiones al agua de la producción de superfosfatos con producción posterior de NP/NPK**

De la depuración	Volumen	5 – 10 m <sup>3</sup> /h
	Temperatura	29 °C
	pH	6 – 7,5
	Sustancias filtrables	0,36 kg/ t de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Total de P	0,59 kg/ t de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	NH <sub>4</sub> -N	1,7 kg/ t de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Fluoruro como F	1,17 kg/ tde P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Cd	< 0,01 g/ tde P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Hg	< 0,01 g/ tde P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Zn	n.d.
	COD	0,6 kg/t de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Donauchemie, [9, Austrian UBA, 2002]

*En la instalación de Donauchemie, la producción de NPK no genera aguas residuales, puesto que todos los licores de depuración se reciclan en el proceso. Normalmente, las aguas de aclarado y lavado se recogen y se aprovechan como líquido de depuración en la siguiente campaña (periodo de trabajo sin interrupciones) de producción, siempre y cuando se alternen los procesos de producción con condiciones ácidas (PK) y alcalinas (NPK). Sólo se tiene que eliminar agua residual cuando se produce el mismo tipo de fertilizante en dos campañas (periodo de trabajo sin interrupciones) sucesivas [9, Austrian UBA, 2002].*

## 10.4 Técnicas a tener en cuenta para determinar las MTD

- Para obtener más información sobre el enfriado del producto, consulte el apartado 7.4.5;
- Para obtener más información sobre el reciclaje del aire caliente, consulte el apartado 7.4.6;
- Para obtener más información sobre el reciclaje del granulado, consulte el apartado 7.4.7.

### 10.4.1 Evitar las emisiones difusas del endurecimiento

#### Descripción

En los procesos con granulación directa, el producto no se almacena para que se endurezca y, por lo tanto, se producen menos emisiones difusas. Sin embargo, para la granulación directa es necesario utilizar roca fosfática reactiva y las reacciones incompletas pueden causar pérdidas en del P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> disponible en la planta.

#### Beneficios ambientales obtenidos

- La granulación directa es una medida para reducir las emisiones difusas potenciales que se generan durante el endurecimiento.

#### Efectos cruzados

La granulación directa puede causar pérdidas en el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> disponible en la planta.

#### Información operativa

No se ha obtenido información.

#### Aplicabilidad

La granulación directa requiere el uso de roca fosfática reactiva para reducir la cantidad de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no disponible en la planta. En el caso de la granulación indirecta, la sección de endurecimiento se puede diseñar

como un sistema cubierto y el respiradero de la zona de endurecimiento se puede conectar al lavador o a la sección de granulado.

#### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información específica.

#### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

#### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[52, infoMil, 2001, 154, GT en LVIC-AAF, 2006], Donauchemie.

### **10.4.2 Recuperación y eliminación del polvo de la trituración de roca**

#### **Descripción**

Para ver la descripción de este proceso, consulte el apartado 5.4.8.

#### **Beneficios ambientales obtenidos**

Recuperación de materia prima;

Las emisiones de polvo se mantienen muy por debajo de los 10 mg/m<sup>3</sup> [17, segunda reunión del GT, 2004].

#### **Efectos cruzados**

No se consideran probables.

#### **Información operativa**

Véase la Tabla 10.5.

#### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. Si el producto es soluble en agua, no se puede humidificar para prevenir la formación de polvo.

#### **Aspectos económicos**

Costes de la instalación de un filtro de cerámica [52, infoMil, 2001]:

- Inversión por 1000 m<sup>3</sup>/h: de 30 000 a 55 000 EUR (aproximadamente en relación directa con el caudal, ya que el material del filtro determina la cantidad de la inversión);
- Costes de funcionamiento por 1000 m<sup>3</sup>/h: > 650 EUR anuales.

Véase también [11, Comisión Europea, 2003].

#### **Motivo principal para su aplicación**

Reducción de los costes.

#### **Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo**

[11, Comisión Europea, 2003, 17, segunda reunión del GT, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000].

### 10.4.3 Recuperación y eliminación del fluoruro

#### Descripción

Para ver la descripción de este proceso, consulte el apartado 5.4.7.

#### Beneficios ambientales obtenidos

- En los Países Bajos, se alcanzaron unos niveles de emisión de 0,2 <sup>x</sup> a 5 mg/Nm<sup>3</sup> [52, infoMil, 2001];
- En una instalación de ejemplo en Alemania, se alcanzaron unos niveles de 0,5 a 4 mg/Nm<sup>3</sup> [53, German UBA, 2002].

(<sup>x</sup> La información posterior indica que este nivel hace referencia a la producción de productos de NPK).

#### Efectos cruzados

Consumo de agua, energía y productos químicos para la depuración.

#### Información operativa

No se ha obtenido información.

#### Aplicabilidad

La aplicabilidad de las técnicas de eliminación de fluoruros es general. Sin embargo, la recuperación de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> suficientemente puro para valorizarlo no se considera viable.

#### Aspectos económicos

Para obtener más información acerca de los costes estimados, véase la Tabla 6.10.

#### Motivo principal para su aplicación

Reducción de los niveles de emisión de fluoruro.

#### Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000].

### 10.4.4 Reciclaje de los líquidos de depuración en el proceso

#### Descripción

La depuración de los gases de escape de los procesos de producción de superfosfatos genera agua residual. En las instalaciones donde, además de SSP o TSP, se produce roca de fosfato acidulado (PAPR), el balance de agua permite reducir notablemente los volúmenes de agua residual gracias al reciclaje de los líquidos de la depuración en el proceso.

#### Beneficios ambientales obtenidos

Reducción de los volúmenes de agua residual.

#### Efectos cruzados

No se consideran probables.

#### Información operativa

No se ha obtenido información.

## Aplicabilidad

Este proceso se puede aplicar en los sistemas de producción de roca de fosfato parcialmente acidulada (PAPR), además de la fabricación de SSP/TSP.

## Aspectos económicos

No se ha obtenido información específica.

## Motivo principal para su aplicación

Reducción del volumen de agua residual.

## Referencias a la bibliografía y las instalaciones de ejemplo

[53, German UBA, 2002].

## 10.5 MTD para los superfosfatos

Se considera MTD aplicar las MTD que se especifican en el apartado 1.5.

Se considera MTD para el almacenamiento aplicar las MTD que se especifican en [5, Comisión Europea, 2005].

Se considera MTD para el tratamiento del agua residual aplicar las MTD que se especifican en [11, Comisión Europea, 2003].

Se considera MTD reducir las emisiones de polvo de la trituración de roca utilizando filtros textiles o de cerámica y obtener unos niveles de emisión de polvo de entre 2,5 y 10 mg/Nm<sup>3</sup> (véase el apartado 10.4.2).

Se considera MTD evitar la dispersión de polvo de roca fosfática mediante el uso de cintas transportadoras cubiertas, recurriendo al almacenamiento en el interior y limpiando y barriendo con frecuencia el suelo de la instalación y el muelle (véase el apartado 5.4.8).

Se considera MTD mejorar el comportamiento medioambiental de la sección de acabado a través de una o varias de las siguientes técnicas:

- Refrigeración del producto con bancos de placas (véase el apartado 7.4.5);
- Reciclado del aire caliente (véase el apartado 7.4.6);
- Selección del tamaño adecuado de los tamices y molinos (por ejemplo, molinos de cadena o de rodillos);
- Utilización de tolvas de compensación para controlar el reciclado en el proceso de granulación;
- Medición en línea de la composición granulométrica para controlar el reciclado en el proceso de granulación.

Se considera MTD reducir las emisiones de fluoruros utilizando lavadores y líquidos de lavado adecuados y alcanzar niveles de emisión de entre 0,5 y 5 mg/Nm<sup>3</sup> expresados en HF (véase el apartado 10.4.3).

Se considera MTD reducir el agua residual mediante el reciclado de los líquidos de lavado en las instalaciones en las que, además de SSP y TSP, se produce también roca fosfática parcialmente acidulada (PAPR).

En la producción de SSP o TSP, así como en la producción polivalente, es una MTD para alcanzar los valores de emisión o eficiencias de eliminación indicadas en la Tabla 10.7, reducir las emisiones atmosféricas resultantes de la neutralización, granulación, secado, revestimiento y refrigeración utilizando las siguientes técnicas:

- Ciclones y/o filtros textiles (véanse los apartados 7.4.6 y 7.4.10);
- Lavado por vía húmeda, por ejemplo, lavado combinado (véase el apartado 7.4.10).

Tabla 10.7: Niveles de emisión a la atmósfera asociados a la aplicación de las MTD

Parámetro	Nivel mg/Nm <sup>3</sup>	Eficiencia de eliminación en %
Neutralización, granulación, secado, revestimiento, refrigeración	NH <sub>3</sub>	5 – 30 <sup>x</sup>
	Fluoruro como HF	1 – 5 <sup>xx</sup>
	Polvo	10 – 25
	HCl	4 – 23

<sup>x</sup> Las cifras más bajas se han obtenido utilizando ácido nítrico como medio de depuración, mientras que las cifras más altas se han alcanzado empleando otros ácidos como medio de depuración. Dependiendo del tipo de NPK que se produzca (por ejemplo, DAP), e incluso si se aplica un lavado en varias etapas, se pueden registrar unos niveles de emisión más elevados

<sup>xx</sup> En el caso de la producción de DAP con depuración con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en varias etapas, se pueden alcanzar unos niveles de hasta 10 mg/Nm<sup>3</sup>

# Capítulo 11. Observaciones finales

## 11.1 Calidad del intercambio de información

### Proceso de elaboración del documento

El intercambio de información sobre las mejores técnicas disponibles relativas a la industria química inorgánica de gran volumen de producción (amoníaco, ácidos y fertilizantes) se llevó a cabo entre 2001 y 2006. En la Tabla 11.1 se pueden consultar los hitos del proyecto.

**Tabla 11.1: Proceso de elaboración del BREF LVIC-AAF**

Reunión inicial	29 – 31 de octubre de 2001
Primer borrador	Marzo de 2003
Segundo borrador	Agosto de 2004
Reunión final con el Grupo de Trabajo Técnico	6 – 10 de septiembre de 2004
Reunión complementaria de la reunión final	07 de octubre de 2004
Sobre amoníaco, HF	18 – 19 de enero de 2006
Reuniones para terminar el proyecto	Sobre $\text{H}_3\text{PO}_4$ , SSP/TSP, NPK, $\text{H}_2\text{SO}_4$ 02 – 05 de mayo de 2006
	Sobre AN/CAN, urea, $\text{HNO}_3$ 12 – 14 de junio de 2006

### Fuentes de información y desarrollo del documento

Algunos informes se elaboraron a propósito para proporcionar información definida para redactar el presente documento. Los folletos de la Asociación Europea de Fabricantes de Fertilizantes (EFMA por sus siglas en inglés) sobre «Las mejores técnicas disponibles para la prevención y el control de la contaminación en el sector de los fertilizantes en Europa» y los informes facilitados por Austria, Alemania, Países Bajos, la Asociación Europea del Ácido Sulfúrico (ESA por sus siglas en inglés) y Eurofluor se pueden considerar los pilares del primer borrador.

Este documento se elaboró teniendo en cuenta unos 600 comentarios que recibió el primer borrador y unos 1100 comentarios más del segundo borrador.

### Nivel de consenso

El proceso de intercambio de información no permitió redactar un segundo borrador suficientemente elaborado para dar por acabado el documento basado en los comentarios del GT y la reunión final del GT con un nivel de calidad suficiente. Por este motivo, fue necesario organizar algunas reuniones adicionales para poder elaborar el borrador definitivo. Finalmente, se alcanzó un alto nivel de consenso. Sólo se registraron dos opiniones divergentes (véanse los apartados 3.5 y 6.5).

## 11.2 Recomendaciones para futuros proyectos

### Recogida de información

Se ha obtenido mucha información para elaborar este documento. Sin embargo, para determinar las MTD, hubiera sido preferible disponer de más información de instalaciones de ejemplo individuales, que abordaran técnicas concretas de un modo más específico en el contexto pertinentes y con los niveles de rendimiento

obtenidos (cargas, concentraciones, caudales; los informes de control completos todavía hubieran sido un recurso más valioso). En los siguientes casos, la mayoría de la información se facilitó como datos globales:

- Para la producción de amoníaco;
- Para la producción de ácido fosfórico;
- Para la producción de HF;
- Para la producción de urea.

De la misma manera, resultó más difícil determinar las MTD en los casos en que sólo contamos con un número reducido de instalaciones de ejemplo, en comparación con la diversidad de procesos de producción que se debían evaluar, especialmente en el caso de la producción de NPK y AN/CAN. En la Tabla 11.2 se incluyen algunas recomendaciones para recabar información en el futuro.

**Tabla 11.2: Algunas recomendaciones para recabar información en el futuro**

Producción de	Concepto	Observaciones
Amoníaco	Consumo energético	Más instalaciones de ejemplo con datos sobre el consumo neto de energía en relación con las técnicas aplicadas. Ejemplos de renovaciones y mejoras obtenidas.
	Oxidación parcial	No había información suficiente para estudiar y extraer conclusiones sobre la oxidación parcial.
HF	Emisiones de polvo	Ampliar la base de la información.
	Consumo energético	Evaluación detallada del consumo de energía.
Urea	Emisiones de polvo y NH <sub>3</sub>	Más instalaciones de ejemplo con datos sobre el consumo de energía y las emisiones en relación con las técnicas aplicadas. Ejemplos de renovaciones y mejoras obtenidas.
	Consumo energético (véase la Tabla 8.9) )	
AN/CAN	Emisiones a la atmósfera	La falta de base de información ha impedido extraer conclusiones sobre las emisiones a la atmósfera procedentes de los procesos de neutralización, evaporación, granulación, perlado, secado, refrigeración y acondicionamiento.
HNO <sub>3</sub>	Emisiones de N <sub>2</sub> O	Recabar información y datos sobre las emisiones de las instalaciones de ejemplo que han aplicado o aplicarán técnicas de reducción de las emisiones de N <sub>2</sub> O.
En general	Emisiones al agua	Recabar más información sobre las aguas residuales vertidas (volúmenes y concentraciones) y las eficiencias de eliminación de los sistemas de depuración del agua residual utilizados.
	Balances de masa	Más ejemplos de balances de masa (véanse las conclusiones sobre las MTD en el apartado 1.5.1) permitirían comprender mejor este concepto.

### Producción de HNO<sub>3</sub>: catalizadores y técnicas de eliminación del N<sub>2</sub>O

En las instalaciones *existentes*, se han aplicado dos métodos distintos para reducir las emisiones de N<sub>2</sub>O procedentes de la producción de ácido nítrico:

1. Descomposición catalítica del N<sub>2</sub>O en la cámara del reactor (véase el apartado 3.4.6);
2. Reducción catalítica combinada de N<sub>2</sub>O y NO<sub>x</sub> aplicada en el gas de cola (véase el apartado 3.4.7).

En el apartado 3.6.1, se puede consultar más información sobre la depuración catalítica combinada modificada que se aplica a los gases de cola. A pesar de ser una técnica emergente, todavía no hay ninguna planta nueva donde se haya instalado una de estas tecnologías catalíticas para reducir el N<sub>2</sub>O. Los próximos informes podrían presentar y ampliar la experiencia obtenida en la aplicación de estas técnicas en proyectos

actuales, proyectos desencadenados por las conclusiones del apartado 3.5, proyectos del CDM o proyectos de JI.

#### **Catalizador mejorado de SCR**

La técnica que se describe en el apartado 3.4.7 también permite obtener una reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  hasta alcanzar unos niveles muy bajos de  $\text{NO}_x$  y con un escape de amoníaco prácticamente inexiste-  
nte. Los próximos informes podrán evaluar hasta qué punto esta técnica se puede aplicar en otros sistemas de SCR. De ser así, este método representaría un importante paso adelante.

#### **Reducción/recuperación de $\text{NO}_x$ si no se puede aplicar un proceso de SNCR o SCR**

A modo de ejemplo, el apartado 1.4.7 presenta una técnica para recuperar los  $\text{NO}_x$  de los gases de escape basada en la depuración. Los próximos informes podrán evaluar la viabilidad técnica y económica de la recuperación de  $\text{NO}_x$  del gas de escape, por ejemplo, de fuentes de  $\text{NO}_x$  fuerte, como la digestión de roca fosfática con  $\text{HNO}_3$  (véase, por ejemplo, el apartado 7.4.9 y la MTD correspondiente en el apartado 7.5).

#### **Programas de investigación y desarrollo tecnológico creados por la CE**

La CE está creando y fomentando, a través de los programas de investigación y desarrollo tecnológico, una serie de proyectos sobre tecnologías limpias, tratamiento emergente de los flujos residuales y tecnologías de reciclaje y estrategias de gestión. Estos proyectos podrían resultar de gran utilidad para los futuros documentos BREF. Por lo tanto, animamos a los lectores a informar a la Oficina europea de prevención y control integrados de la contaminación (EIPPCB) sobre los resultados de las investigaciones que puedan ser relevantes para el ámbito de aplicación de este documento (véase también el Prefacio de este documento).



## 12. Referencias

1. EFMA (2000). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
2. IFA (2005). "Production and international trade statistics", <http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/>.
3. European Commission (1997). "Pilot Document for Ammonia Production".
4. European Commission (2000). "Preliminary Document Inorganic Sector".
5. European Commission (2005). "BREF on Emissions from Storage".
6. German UBA (2000). "Large Volume Gaseous and Liquid Inorganic Chemicals".
7. UK EA (1999). "IPC Guidance note on Inorganic Chemicals", S2 4.04.
8. European Commission (2002). "BREF on Mineral Oil and Gas Refineries".
9. Austrian UBA (2002). "State-of-the-Art Production of Fertilisers", M-105.
10. European Commission (2005). "BREF on Large Combustion Plants".
11. European Commission (2003). "BREF on Common waste water and waste gas treatment in the chemical sector".
12. Uhde (2004). "Ammonia".
13. Barton and Hunns (2000). "Benefits of an Energy Audit of a Large Integrated Fertilizer Complex".
14. Austrian Energy Agency (1998). "A technological breakthrough in radiant efficiency - major fuel saving on a steam reforming furnace", IN 0031/94/NL.
15. Ullmanns (2001). "Ullmanns Encyclopedia of industrial Chemistry".
16. 2nd TWG meeting (2004). "Discussions and conclusions of the 2nd TWG plenary meeting", personal communication.
17. J. Pach (2004). "Ammonia plant efficiency - existing plants", personal communication.
18. IPCOS (2004). "First Yara implementation of advanced process control on-line on Ammonia plant in Sluiskil (NOV 2004)", [www.ipcos.be](http://www.ipcos.be).
19. Eurofluor (2005). "Eurofluor HF - A snapshot of the fluorine industry", [www.eurofluor.org](http://www.eurofluor.org).
20. German UBA (2000). "Production plants of liquid and gaseous large volume inorganic chemicals in Germany (UBA 1/2000)".
21. CEFIC (2000). "Best available techniques for producing hydrogen fluoride".
22. Dreveton (2000). "Fluosilicic acid - an alternative source of HF", Industrial Minerals, pp. 5.
23. Davy (2005). "Hydrofluoric acid from fluosilicic acid".
24. Dipankar Das (1998). "Primary reformer revamping in ammonia plants - a design approach", Chemical Industry Digest, pp. 85 - 94.

25. UNEP (1998). "The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues", 26 part 1.
26. Comments on D2 (2004). "TWG's comments on the second draft BREF", personal communication.
27. RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".
28. EFMA (2000). "Production of Phosphoric Acid".
29. European Commission (2001). "Analysis and Conclusions from Member States' Assessment of the Risk to Health and the Environment from Cadmium in Fertilisers", ETD/00/503201.
30. VITO (2005). "Information and data about Belgium LVIC-AAF production", personal communication.
31. EFMA (1995). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
32. ERM (2001). "Analysis and conclusions from member states' assessment of the risk to health and the environment from cadmium in fertilisers", ETD/00/503201.
33. German UBA (2002). "Decadmation of phosphoric acid at Chemische Fabrik Budenheim (CFB)", personal communication.
34. infoMil (2001). "Dutch notes on BAT for the production of fertilisers".
35. German UBA (2002). "German notes on BAT for the production of superphosphates".
36. 54 Snyder, W., Sinden, (2003). "Energy saving options in granulation plants" AIChE Clearwater Convention, 13.
37. Piché and Eng (2005). "Cooling Fertilizer Granules with the Bulkflow Heat Exchanger".
38. Austrian UBA (2001). "Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie", M-137.
39. TAK-S (2003). „Proposal by the Technischer Arbeitskreis Schwefel (TAK-S) im VCI (Technical Working group for Sulphur, VCI)“.
40. Outukumpu (2005). „Sulphuric acid plants“.
41. Windhager (1993). „A modern metallurgical sulphuric acid plant for an urban environment“ International Proceedings of Sulphur.
42. European Commission (2003). "BREF non ferrous metals industries".
43. EFMA (2000). "Production of Sulphuric Acid".
44. Laursen (2005). "Sulphuric Acid from Off-gas in Viscose Staple Fibre Production" Lenzing AG Viscose Conference.
45. Kristiansen and Jensen (2004). "The Topsoe Wet gas Sulphuric Acid (WSA) Process for Treatment of lean Sulphurous Gases" Sulphur 2004.
46. Haldor Topsoe (2000). "SNOX(TM) process".
47. Daum (2000). "Sulphuric Acid - Integrated heat Exchangers in Sulphuric Acid Plants for enhanced and sustainable SO<sub>2</sub> emission reduction".
48. Outukumpu (2006). "Communication concerning the report "Sulphuric Acid Plants""", personal communication.

49. Maxwell and Wallace (1993). "Terra International's Cost Effective Approach To Improved Plant Capacity and Efficiency" Ammonia Symposium, 8.
50. Riezebos (2000). "Pre-Reforming, a revamp option" Südchemie seminar.
51. Versteele and Crowley (1997). "Revamp of Hydro Agri Sluiskils Ammonia Uni C".
52. MECS (2006). "Personal communication concerning sulphuric acid production", personal communication.
53. EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the nitrophosphate route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
54. EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the mixed acid route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
55. German UBA (2001). "German notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: NPK - Fertilizer".
56. Carillo (2002). "New Technologies to produce High Quality Fertilizers efficiently without environmental impact" IFA Technical conference, 18.
57. 80 Jenssen (2004). "N2O Emissions Trading - Implications for the European Fertiliser Industry" Meeting of the International Fertiliser Society, 16.
58. Uhde/AMI (2004). "Uhde combined Nitrous Oxide / NOx Abatement Technology realised on a commercial scale by AMI", Fertilizer Focus, pp. 42 - 44.
59. Maurer and Groves (2005). "Combined Nitrous Oxide and NOx Abatement in Nitric Acid Plants" 2005 IFA Technical Committee Meeting.
60. Schwefer (2005). "Uhde EnviNOx process for the combined reduction of N2O und NOx emissions from nitric acid plants", ThyssenKrupp Techforum, pp. 6.
61. Uhde (2004). "Developments in Nitric Acid Production Technology", Fertilizer Focus, pp. 3.
62. IPCC (2000). "Good Practice Guidance and uncertainty management in National Greenhouse Gas Inventories - N2O emission from adipic and nitric acid production".
63. infoMil (2001). "Reduction of nitrous oxide (N2O) in the nitric acid industry".
64. infoMil (1999). "Dutch notes on BAT for the production of nitric acid".
65. Kuiper (2001). "High temperature catalytic reduction of nitrous oxide emission from nitric acid production plants".
66. Maurer and Merkel (2003). "Uhde's Azeotropic nitric acid process - design features, start-up and operating experience" ACHEMA 2003, 18.
67. Uhde (2005). "Nitric acid".
68. Austrian UBA (2001). "State-of-the-art for the production of nitric acid with regard to IPPC directive", M-150.
69. Wiesenberger (2004). "Combined NO2 and NOx abatement reactor - Uhde Process".
70. Maurer and Groves (2004). "N2O abatement in an EU nitric acid plant: a case study" International fertiliser society meeting, 26.

71. ADEME (2003). “Nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) and N<sub>2</sub>O emissions from nitric acid workshop”.
72. IRMA (2003). “IRMA and Grande Paroisse develop a new catalytic process for combined treatment of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) for nitric acid workshops”.
73. AMI (2006). “Personal communication on production of nitric acid, NPK, Urea, CAN and AN”, personal communication.
74. Uhde (2003). “Nitrate fertilisers”.
75. EFMA (2000). “Production of Nitric Acid”, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control.
76. Brink, V., Gent and Smit (2000). “Direct catalytic Decomposition and Hydrocarbon-assisted Catalytic Reduction of N<sub>2</sub>O in the Nitric Acid Industry”, 358510/0710.
77. Schöffel, H., Nirisen, Waller (2001). “Control of N<sub>2</sub>O emissions from nitric acid plants” NOXCONF 2001.
78. Müller (2003). “Mit Edelmetallen gegen „Ozonkiller“”, Technik und Mensch, pp. 1.
79. Yara (2006). “A real reduction”, nitrogen + syngas, pp. 45-51.
80. Kongshaug (1998). “Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions in Fertiliser production” IFA Technical Symposium.
81. Groves, M., Schwefer, Sieffert (2006). “Abatement of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> emissions from nitric acid plants with the Uhde EnviNOx Process - Design, Operating Experience and Current Developments” Nitrogen2006, 121 - 133.
82. Lenoir (2006). “Yara De-N<sub>2</sub>O secondary abatement from nitric acid production - a proven technology” Nitrogen2006, 113 - 119.
83. F&C (2005). “Catalytic reduction of N<sub>2</sub>O inside the ammonia burner of the nitric acid plant at Fertilizers & Chemicals Ltd, Israel”.
84. NCIC (2004). “Nanjing Chemical Industries Co Ltd (NCIC) nitrous oxide abatement project”.
85. Gry (2001). “Program to reduce NO<sub>x</sub> emissions of HNO<sub>3</sub> plants with selective catalytic reduction” NOx-Conf2001.
86. Sasol (2006). “Sasol nitrous oxide abatement project”.
87. Jantsch (2006). “Industrial application of Secondary N<sub>2</sub>O Abatement Technology in the Ostwald Process” Nitrogen2006, 2.
88. UNFCCC (2006). “National Inventories”.
89. French Standardization (2003). “BP X30-331: Protocol for quantification for nitrous oxide emissions in the manufacture of nitric acid”.
90. Hu-Chems (2006). “Catalytic N<sub>2</sub>O destruction project in the tail gas of three nitric acid plants at Hu-Chems Fine Chemical Corp.”
91. German UBA (2001). “German Notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: Urea”.
92. Toyo (2002). “Latest Urea Technology for Improving Performance and Product Quality”.

93. Toyo (2003). "The improved ACES Urea Technology - Case studies in China and India" Nitrogen 2003.
94. Stamicarbon (2004). "Latest developments in revamping of conventional urea plants".
95. Stamicarbon (2003). "The environmental impact of a Stamicarbon 2002 mtpd urea plant".
96. Snamprogetti (1999). "The Urea Process".
97. Toyo (2006). "Process descriptions for ACES and ACES21 technology".
98. EFMA (2000). "Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
99. Stamicarbon (2006). "Emissions from Urea Plant Finishing Sections" 2006 IFA Technical Symposium.
100. Uhde (2004). "Urea".
101. Toyo (2002). "Mega-capacity urea plants".
102. Stamicarbon (2001). "Stamicarbon's mega urea plant: 4500 mtpd in a single train" IFA Technical Committee Meeting, 4.
103. Hydro Fertilizer Technology (2000). "Ammonia emissions abatement in a fluid bed urea granulation plant" IFA, 1-12.
104. Peudpièce (2006). "Integrated production of nitric acid and ammonium nitrate: Grande Paroisse experience" 2006 IFA Technical symposium, 13.
105. Nitrogen2003 (2003). "Nitrogen 2003 conference report" Nitrogen 2003, 19 - 26.
106. Uhde (2006). „EnviNOx - Solutions for clean air“.
107. Uhde (2006). „The Uhde pugmill granulation: The process for safe and reliable production of CAN and other AN based fertilizers“ 2006 IFA Technical Symposium.
108. EFMA (2000). "Production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
109. BASF (2006). "BASF De-N<sub>2</sub>O Technology for Nitric acid plants", personal communication.
110. Galindo and Cortón (1998). "Environmental and energy optimisation with cold production in an existing ammonia nitrate plant" IFA Technical Conference.
111. European Commission (2006). "BREF on Organic Fine Chemicals".
112. TWG on LVIC-AAF (2006). "Information provided after the 2nd TWG meeting", personal communication.
113. European Commission (2006). "BREF on Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and others".
114. Haldor Topsoe (2001). "Start-up of the World Largest Ammonia plant" Nitrogen 2001.
115. GreenBusinessCentre (2002). "Routing of ammonia vapours from urea plant to complex plant".



# 13. Glosario

## Pesos moleculares de algunos compuestos utilizados en este documento

Compuesto	Peso	Multiplicado por	Para convertirlo en
$P_2O_5$	142	1,38	$H_3PO_4$
$H_3PO_4$	98	0,725	$P_2O_5$
$Ca_3(PO_4)_2$	310		
$CaSO_4$	136		
$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	172		
$NH_3$	17	0,823	$N_2$
$CO_2$	44		
$F_2$	38		
HF	20		
HCl	36,5		
$HNO_3$	63	0,222	$N_2$
$H_2SiF_6$	144	0,792	$F_2$
$H_2SO_4$	98		

## Unidades de conversión de energía

Aporte		Producción	
1	GJ	0,2388	Gcal
		0,2778	MWh
		0,9478	MBtu <sup>(1)</sup>
1	Gcal	4,1868	GJ
		1,1630	MWh
		3,9683	MBtu
1	MWh	3,6	GJ
		0,86	Gcal
		3,4121	MBtu

<sup>(1)</sup> Megaunidad térmica británica

La conversión en línea de niveles energéticos se puede obtener en <http://www.eva.ac.at/enz/converter.htm>.

## Conversión de otras unidades

La conversión en línea de otras unidades, como presión, volumen, temperatura y masa, se puede obtener en <http://www.chemicool.com/cgi-bin/unit.pl>.

## Cálculo de las propiedades del vapor

Las propiedades del vapor se pueden calcular en línea en:

<http://www.higgins.ucdavis.edu/webMathematica/MSP/Examples/SteamTable>

[http://www.thexcel.de/HtmlDocs/Frame\\_funkt.html](http://www.thexcel.de/HtmlDocs/Frame_funkt.html).

**Abreviaciones y explicaciones****A**

---

AA	agencia ambiental
ACES	proceso avanzado para reducir costes y ahorrar energía (Advanced Process for Cost and Energy Saving)
ADEME	Agencia para el Medio Ambiente y la Gestión de la Energía (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
AG	aktiengesellschaft (sociedad anónima alemana)
aMDEA	metil-dietanolamina activada
AN	nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )
ANS	solución de nitrato de amonio
APC	control avanzado del proceso (Advanced Process Control)
ASN	sulfonitrato de amonio

**B**

---

BDO	demanda bioquímica de oxígeno
BFW	agua de alimentación de la caldera (Boiler Feed-water)
BPL	fosfatos tricálcicos (Bone phosphate of lime)
BREF	documento de referencia de las MTD

**C**

---

Cambio sustancial	según la Directiva IPPC, se considerará cambio sustancial en el funcionamiento cualquier cambio que, según la opinión de la autoridad competente, pueda tener un efecto negativo considerable en los seres humanos o el medio ambiente
CAN	nitrato de amonio cálcico
CCVS	condensador de carbamato vertical sumergido
CDM	mecanismo de desarrollo limpio (Clean Development Mechanism): proyectos de reducción de las emisiones para los cuales un país industrializado invierte en un país en vías de desarrollo
CEFIC	Consejo Europeo de la Industria Química
CHF	francos suizos
CIS	Comunidad de Estados Independientes: Armenia, Azerbaiyán, Bielorrusia, Georgia, Kazajistán, Kirguistán, Moldavia, Rusia, Tayikistán, Ucrania y Uzbekistán
CN	nitrato cálcico $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
CNTH	nitrato cálcico tetrahidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
COD	demanda química de oxígeno
Combinación de	como mínimo dos

**D**

---

DAP	fosfato diamónico $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
DeNO <sub>x</sub>	sistema de eliminación de los óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> )
DeN <sub>2</sub> O	sistema de eliminación del óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)
DH	proceso dihidrato
DHH o DH/HH	proceso de recristalización de di-hemihidrato con doble filtración

**E**


---

EFMA	Asociación Europea de Fabricantes de Fertilizantes (European Fertilizer Manufacturers Association)
EGTEI	Grupo de Expertos en Temas Técnico-Económicos (Expert Group of Techno Economic Issues): este grupo está amparado por las Naciones Unidas/Comisión Económica para Europa
EIPPCB	Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (European IPPC Bureau)
EMAS	Esquema Comunitario de Gestión y Auditoría Medioambientales (Eco-Management and Audit Scheme)
EMS	Sistema de Gestión Medioambiental
EPER	Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (European Pollutant Emission Register)
ERM	Gestión de Recursos Ambientales (Environmental Resources Management)
ESP	precipitador electroestático
EUR	Euro

**G**


---

GT	Grupo de trabajo técnico
----	--------------------------

**H**

HDH-1	proceso de recristalización de hemihidrato con filtración en una sola etapa
HDH-2	proceso de recristalización de hemihidrato con doble etapa de filtración
HDS	unidad de hidrodesulfuración
HEA	absorción de alta eficiencia
H/H	instalaciones de producción de ácido nítrico de presión dual alta/alta, véase la Tabla 3.1
HH	hemihidrato
HHV	poder calorífico superior: cantidad de calor producido con una cantidad específica (en un inicio, 25 °C) después de la combustión y cuando los productos vuelven a registrar una temperatura de 25 °C.
HMTA	hexametilentetramina
HP	vapor de alta presión
HRC	proceso de recristalización de hemihidrato

**I**


---

I+D	investigación y desarrollo
IDR	proceso de doble reciclaje isobárico
IEF	Foro de Intercambio de Información (Information Exchange Forum)
IFA	Asociación Internacional del Sector de los Fertilizantes (International Fertiliser Industry Association)
InfoMil	centro de información holandés para las licencias y la puesta en práctica de políticas ambientales
Instalación multifuncional	instalación de producción de NPK, AN/CAN y fertilizantes fosfóricos, con la misma línea de maquinaria y sistema de reducción de la contaminación
Instalación nueva	en contraposición a una instalación existente o la modificación sustancial de una instalación existente

IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (Intergovernmental Panel on Climate Change)
IPPC	Prevención y Control Integrados de la Contaminación (Integrated Pollution Prevention Control)
IRMA	Instituto Regional de Materiales Avanzados (Institut Régional des Matériaux Avancés)
ISO 14001	Organización Internacional de Normalización (International Standards Organization): gestión del medio ambiente

**J**

---

JI	aplicación conjunta: proyectos para la reducción de las emisiones en los cuales un país industrializado invierte en otro país industrializado. Los dos países deben haber ratificado el Protocolo de Kyoto
----	--

**L**

---

LEL	límite inferior de explosividad
LHV	bajo poder calórico: cantidad de calor liberado con la combustión de una cantidad específica (inicialmente a 25 °C o otro estado de referencia) y la devolución de la temperatura de los productos de combustión a 150 °C
L/M	plantas de producción de ácido nítrico duales de presión baja/media, véase la Tabla 3.1
LP	vapor de baja presión
LPG	gas licuado de petróleo

**M**

---

MAN	fertilizante nitrogenado con magnesio
MAP	fosfato monoamónico $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$
MEA	monoetanolamina
M/H	plantas de producción de ácido nítrico duales de presión media/alta, véase la Tabla 3.1
M/M	plantas de producción de ácido nítrico duales de presión media/media, véase la Tabla 3.1
MP	presión media
MTD	mejores técnicas disponibles

**N**

---

NG	gas natural
NLG	florines holandeses
NPK	fertilizante compuesto/multinutriente
NSCR	Reducción catalítica no selectiva

**O**

---

ODDA	véase el apartado 7.2.2
------	-------------------------

**P**

---

PAPR	roca de fosfato parcialmente acidulada, acidificada
Porcentaje de conversión	el porcentaje de conversión de $\text{SO}_2$ en la producción de $\text{H}_2\text{SO}_4$ se define de la siguiente manera:
porcentaje de conversión	= $\frac{(\text{SO}_2 \text{ entrada} - \text{SO}_2 \text{ salida}) \times 100 (\%)}{\text{SO}_2 \text{ entrada}}$

véase también el apartado 4.2.1

---

PRDS	reducción de presión y de sobrecalentamiento
PSA	adsorción con modulación de presión: proceso de desorción de gas en el cual el adsorbente se regenera reduciendo rápidamente la presión parcial del componente adsorbido, bien reduciendo la presión total o utilizando gas de purga
PTFE	politetrafluoroetileno

**Q**


---

Quemador con baja emisión de NO <sub>x</sub>	tecnología para reducir las emisiones de NO <sub>x</sub> de la combustión modificando la introducción de aire y combustible para retrasar la mezcla y reducir la disponibilidad de oxígeno y la temperatura máxima de la llama. Este sistema retrasa la conversión del nitrógeno que contiene el combustible en NO <sub>x</sub> y la formación de NO <sub>x</sub> térmico y, al mismo tiempo, mantiene una elevada eficiencia de combustión
--	---

**R**


---

RIZA	Instituto Holandés para la Gestión de las Aguas Interiores y la Depuración de las Aguas Residuales (Dutch Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment)
RTD	investigación y desarrollo tecnológico

**S**


---

S. A.	sociedad anónima
SCR	reducción catalítica selectiva
SNCR	reducción no catalítica selectiva
SSD	autodescomposición
SSP	superfosfatos simples

**T**


---

TAK-S	Technischer Arbeitskreis Schwefel
TSP	superfosfatos triples

**U**


---

UAN	soluciones de urea y nitrato de amonio
UBA	Agencia Ambiental Federal Umweltbundesamt (Umweltbundesamt Federal Environmental Agency)
UE	Unión Europea
UE-15	Austria, Bélgica, Dinamarca, Finlandia, Francia, Alemania, Grecia, Irlanda, Italia, Luxemburgo, Países Bajos, Portugal, España, Suecia, Reino Unido
UE-25	Austria, Bélgica, Chipre, República Checa, Dinamarca, Estonia, Finlandia, Francia, Alemania, Grecia, Hungría, Irlanda, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Países Bajos, Polonia, Portugal, Eslovaquia, Eslovenia, España, Suecia, Reino Unido
UNEP	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
UNFCCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
Urea	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
USD	dólar americano

**V**


---

VITO	Instituto Flamenco de Investigación Tecnológica (Flemish Institute for Technological Research)
VOC	compuestos orgánicos volátiles

## W

WESP	precipitador electroestático húmedo
WSA	ácido sulfúrico gaseoso húmedo (Topsøe)

## Fórmulas químicas

$\text{Al}_2\text{O}_3$	óxido de aluminio (alúmina)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	hidróxido cálcico
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$	fluorapatito
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	fosfato trícálcico
$\text{CaCO}_3$	carbonato cálcico (cal)
$\text{CaF}_2$	fluorita
$\text{CaO}$	óxido de calcio
$\text{CaSO}_4$	sulfato cálcico (yeso)
$\text{CH}_3\text{OH}$	metanol
$\text{CH}_4$	metano
CO	monóxido de carbono
$\text{CO}_2$	dióxido de carbono
$\text{Co}_3\text{O}_4$	tetraóxido de tricobalto
CoO	óxido de cobalto
$\text{CS}_2$	disulfuro de carbono
$\text{CuO}$	óxido de cobre
$\text{CuS}$	azufre cúprico (II)
$\text{C}_x\text{H}_y$	hidrocarburos
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	hematites, óxido férrico (III)
$\text{H}_2$	hidrógeno
$\text{H}_2\text{O}_2$	peróxido de hidrógeno
$\text{H}_2\text{S}$	sulfuro de hidrógeno
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	ácido fluosilícico, ácido hidrofluosilícico
$\text{H}_2\text{SO}_4$	ácido sulfúrico
$\text{H}_2\text{SO}_5$	ácido peroxomonosulfúrico
HCl	ácido clorhídrico
HF	ácido fluorhídrico
HNCO	ácido isociánico
$\text{HNO}_3$	ácido nítrico
$\text{K}_2\text{SO}_4$	sulfato potásico
KCl	cloruro potásico
LiBr	bromuro de litio
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	nitrato de magnesio
$\text{MgCO}_3$	carbonato magnésico
$\text{MgSiF}_6$	hexafluorosilicato de magnesio
$\text{MgSO}_4$	sulfato magnésico
$\text{MoS}_2$	molibdenita
$\text{N}_2$	nitrógeno
$\text{N}_2\text{O}$	óxido de dinitrógeno, óxido nitroso
$\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$	biuret

$\text{NH}_2\text{COONH}_4$	carbamato amónico
$\text{NH}_3$	amoníaco
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	sulfato amónico
NO	óxido nítrico
$\text{NO}_2$	dióxido de nitrógeno
$\text{NO}_x$	óxidos de nitrógeno
$\text{P}_2\text{O}_5$	pentóxido de fósforo
$\text{SiF}_4$	tetrafluorosilano
$\text{SiO}_2$	dióxido de silicio
$\text{SO}_2$	dióxido de azufre
$\text{SO}_3$	tríóxido de azufre
$\text{TiO}_2$	dióxido de titanio
$\text{V}_2\text{O}_5$	pentóxido de vanadio
$\text{ZnO}$	óxido de zinc
$\text{ZnS}$	sulfuro de zinc



## 14. Anexos

### 14.1 Estimaciones de los costes de la remodelación de plantas de producción de $\text{H}_2\text{SO}_4$

En la Tabla 14.1 se pueden consultar los costes estimados de la remodelación de plantas de producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los cálculos se basan en los siguientes supuestos:

Contenido de  $\text{SO}_2$ : con un 5 – 7 % de  $\text{SO}_2$ , calculado con un 5 %;  
con un 9 – 12 % de  $\text{SO}_2$ , calculado con un 10 %;  
Contenido de  $\text{O}_2$ : un 5 – 7 % de  $\text{SO}_2$  corresponde a un 6 – 9 % de  $\text{O}_2$ ;  
un 9 – 12 % de  $\text{SO}_2$  corresponde a un 8 – 11 % de  $\text{O}_2$ ;  
Porcentaje de conversión en %: precisión de 0,1 %.

Costes fijos: vida útil de 10 años para todas las instalaciones;  
costes de funcionamiento: 3 %;  
tasa de interés: 4 %;  
precio del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 20 EUR/t en fábrica;  
costes de personal: 37 000 EUR/trabajador/a;  
suministros para la depuración Peracidox y alcalina: +30 % de los costes de inversión de capital;  
contenido de  $\text{SO}_2$  garantizado después de la depuración: < 200 mg de  $\text{SO}_2/\text{Nm}^3$  (< 70 ppm  $\text{SO}_2$ );  
precio del vapor: 10 EUR/t.

Abreviaciones: CS contacto simple  
AS absorción simple  
CD contacto doble  
AD absorción doble.

Tabla 14.1: Estimación de los costes de la remodelación de plantas de producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [154, GT en LVIC-AAF, 2006], elaborado por un grupo de ESA para el Grupo de Expertos en Temas Técnicos-Económicos (Expert Group on Techno-Economic Issues, EGTEI)

Capacidad	t de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{d}$	Aporte de $\text{SO}_2$ %	Proceso	Conversión media de $\text{SO}_2$ %		Costes euros/t de $\text{H}_2\text{SO}_4$		
				Antes de la remodelación	Después de la remodelación	Antes	Después	Reducido
1			CS/AS con 4 lechos	CD/AD con 4 lechos	98,00	99,60	1,317	13,76
2			CS/AS con 4 lechos	CD/AD con 4 lechos + Cs en el lecho 4	98,00	99,70	1,159	12,87
3	5 – 7		CS/AS con 4 lechos	+ Cs en el lecho 4	98,00	99,10	3	0,02
4			CS/AS con 4 lechos	+ TGS Peracídox	98,00	99,87	1,048	12,80
5	250		CS/AS con 4 lechos	+ TGS (alcalino)	98,00	99,87	1,286	15,70
6			CD/AD con 4 lechos	+ Cs en el lecho 4	99,60	99,70	367	0,24
7			CD/AD con 4 lechos	CD/AD de 5 lechos + Cs en el lecho 5	99,60	99,80	3,100	4,03
8	9 – 12		CD/AD con 4 lechos	+ TGS Peracídox	99,60	99,94	3,910	8,68
9			CD/AD con 4 lechos	+ TGS (alcalino)	99,60	99,94	6,636	14,73
10			CS/AS con 4 lechos	CD/AD con 4 lechos	98,00	99,60	867	9,06
11			CS/AS con 4 lechos	CD/AD con 4 lechos + Cs en el lecho 4	98,00	99,70	835	9,27
12	5 – 7		CS/AS con 4 lechos	+ Cs en el lecho 4	98,00	99,10	5	0,04
13			CS/AS con 4 lechos	+ TGS Peracídox	98,00	99,87	718	8,77
14	500		CS/AS con 4 lechos	+ TGS (alcalino)	98,00	99,87	883	10,78
15			CD/AD con 4 lechos	+ Cs en el lecho 4	99,60	99,70	363	0,24
16			CD/AD con 4 lechos	CD/AD con 5 lechos + Cs en el lecho 5	99,60	99,80	1,559	2,03
17			CD/AD con 4 lechos	+ TGS Peracídox	99,60	99,94	2,209	4,90
18			CD/AD con 4 lechos	+ TGS (alcalino)	99,60	99,94	4,591	10,19
19			CD/AD con 4 lechos	+ Cs en el lecho 4	99,60	99,70	356	0,23
20	1000	9 – 12	CD/AD con 4 lechos	CD/AD con 5 lechos + Cs en el lecho 5	99,60	99,80	1,020	1,33
21			CD/AD con 4 lechos	+ TGS Peracídox	99,60	99,94	1,359	3,02
22			CD/AD con 4 lechos	+ TGS (alcalino)	99,60	99,94	3,432	7,62



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE MEDIO AMBIENTE  
Y MEDIO RURAL Y MARINO

ISBN 978-84-491-0975-8

9 788449 109751