

DESCRIPCION DE LAS MTDs PARA LOS SISTEMAS COMUNES DE TRATAMIENTO Y GESTIÓN DE GASES RESIDUALES EN EL SECTOR QUÍMICO

[illegible]

[illegible]

NA: No aplica

NOTA 1: se incluyen los procesos bajo las siguientes actividades recogidas en la Autorización Ambiental Integrada de General Química: 4.1.c *Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos orgánicos de base: Hidrocarburos sulfurados*, 4.1.d *Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos orgánicos de base: Hidrocarburos nitrogenados, en particular, aminas, amidas, compuestos nitrosos, nítricos o nitratos, nitrilos, cianatos*, 4.2.d *Instalaciones químicas para la fabricación de productos químicos inorgánicos de base, como: Sales como el cloruro de amonio, el clorato potásico, el carbonato potásico (potasa), el carbonato sódico (sosa), los perboratos, el nitrato argéntico* y 4.4. *Instalaciones químicas para la fabricación de productos de base fitofarmacéuticos y de biocidas*. No están incluidos los procesos, instalaciones y focos de emisión (focos 38 y 39) de las calderas dado que según la Decisión de Ejecución 2022/2427 están excluidos las siguientes instalaciones medianas de combustión definidas según la Directiva (UE) 2015/2193 del Parlamento Europeo y del Consejo.

NOTA MTD 1: General Química cuenta con un sistema de gestión ambiental certificado bajo la norma UNE-EN ISO 14001 que reúne las características especificadas en la MTD 1. En la actualidad las características de los apartados XXI a XXV está finalizado o en progreso según se indicará a continuación en el apartado correspondiente de este informe de las MTDs referenciadas en cada uno de los puntos incluye el alcance: XXI (MTD 2), XXII (MTD 3) XXIII (MTD 4) y XXIV (MTD 19). En relación con el punto XXV, dentro de las practicas que tiene establecida la compañía, está la búsqueda de alternativas para sustituir las sustancias altamente preocupantes utilizadas en el proceso a fin de detectar posibles alternativas nuevas y más seguras, con un impacto ambiental inferior o nulo. Dado la naturaleza de los productos producidos y los requerimientos de clientes, ha habido casos en los que no se ha conseguido hasta la fecha dado que es muy difícil encontrar alternativas nuevas para sustituir los compuestos indicados, aunque se sigue intentando.

NOTA MTD 2: General Química cuenta con inventario de emisiones canalizadas a la atmosfera con las características indicadas en la MTD2 que se adjunta como Anexo I de este documento. Por otro lado, cuenta con un inventario de emisiones difusas fugitivas y está en progreso la elaboración del inventario de difusas no fugitivas. Como resultado del inventario realizado, se han incluido 4 corrientes canalizadas adicionales a los incluidos en la Autorización Ambiental Integrada de General Química (que se corresponderán con los focos 40, 41, 42 y 43).

NOTA MTD 3: en la actualidad General Química realiza estudios de riesgos (HAZOP) para identificar las desviaciones del proceso que pueden generar incidente con repercusiones en las emisiones a atmosfera y en el que se estudia el funcionamiento de los equipos de reducción de emisiones para implementar las salvaguardas necesarias para asegurar su correcto funcionamiento. Por otro lado, todos los equipos de reducción de emisiones tienen elementos que tiene su plan específico mantenimiento. En cualquier caso, está en proceso una revisión del sistema de gestión para adaptarlo a los requisitos de la MTD.

NOTA MTD 4: General Química tiene implementada una estrategia integrada de gestión y valorización de gases residuales que incluye por orden de prioridad técnicas de valorización y reducción de emisiones integradas en el proceso. Se utilizan técnicas integradas en el proceso para la recuperación de compuestos orgánicos volátiles, como el stripping con vapor para la recuperación de tolueno en dos torres utilizando aceite de matizol y la destilación para las aminas (tercbutilamina y ciclohexilamina). Por otro lado, hay varios lavadores que utilizan agua para recuperar compuestos orgánicos volátiles (tercbutilamina y

ciclohexilamina). Estas tecnologías están consideradas como mejor tecnología disponible tanto en la MTD 9. El agua de lavado se envía a las torres de destilación (técnica integrada en el proceso) para su recuperación. En la planta de sulfuro de sodio se realiza una condensación con salmuera para recuperar el sulfuro de carbono. Para abatir el formaldehído se utilizan lavadores que utilizan agua para absorberlo. Esta técnica esta considera MTD según la MTD 11. Por otro lado, para la recuperación de producto en forma de partículas se utilizan filtros de mangas o ciclones. Todo el producto recuperado se reprocesa en las líneas de acabado. Las dos tecnologías están clasificadas como mejor tecnología disponible en la MTD 13.

Como se comentará más adelante, se está valorando la instalación de cuatro nuevos lavadores ácidos utilizando ácido sulfúrico para la recuperación de aminos dado que mejoran la recuperación con el objeto de cumplir los límites de la Decisión de Ejecución. Esta tecnología (absorción) es una MTD según la MTD 9.

En el inventario de emisiones canalizadas a la atmosfera adjunto como anexo I se indican los equipos utilizados en cada una de las corrientes para valorización, y en los casos que no es posible esto último, la reducción de emisiones.

NOTA MTD 5: General Química tiene implementada la MTD dado que para la valorización de materiales y la reducción de las emisiones canalizadas a la atmósfera según lo indicado previamente en la MTD 4, siempre que es seguro y técnicamente viable, combina los flujos de gases residuales con características similares, minimizando así el número de puntos de emisión.

NOTA MTD 6: todos los sistemas actuales y los lavadores que se está valorando instalar para cumplir los límites de la Decisión de Ejecución se han diseñado de tal forma que aseguran el cumplimiento de los límites de emisión en las diferentes condiciones. Por otro lado, los equipos tienen su plan de mantenimiento preventivo y correctivo que aseguran el funcionamiento del equipo.

NOTA MTD 7: en los flujos de gases que se envían a tratamiento se controlan los parámetros clave del proceso. En los equipos existentes se controlan en continuo las variables como el caudal de entrada de agua en el lavador. En las corrientes de los nuevos lavadores se controlan los parámetros caudal y pH para la dosificación del ácido.

NOTA MTD 8: actualmente General Química monitoriza las diferentes corrientes de emisiones canalizadas con la frecuencia y normas indicadas en la Autorización Ambiental Integrada con referencia AAI00173. General Química monitorizará con las periodicidades indicadas en el inventario de emisiones canalizadas que se adjunta en el anexo I. Las periodicidades se han definido en base los criterios especificados en la MTD 8.

NOTA MTD 9: como se ha indicado previamente en la MTD número 4, General Química tiene una estrategia integrada de gestión y valorización de gases residuales que incluye por orden de prioridad técnicas de valorización y reducción de emisiones integradas en el proceso. Actualmente existen varios lavadores que utilizan agua para recuperar compuestos orgánicos volátiles (tercbutilamina y ciclohexilamina) mediante la técnica de absorción. Estas tecnologías están consideradas como mejor tecnología disponible tanto en la MTD 9, como en la MTD 11. El agua de lavado se envía a las torres de destilación (técnica integrada en el proceso) para su recuperación. Por otro lado, se está valorando la instalación de cuatro nuevos lavadores ácidos utilizando ácido sulfúrico para la recuperación de aminos dado que mejoran la recuperación con el objeto de cumplir los límites de la Decisión de Ejecución. También utilizan la técnica de absorción.

En el inventario de emisiones canalizadas a la atmosfera adjunto como anexo I se indican los equipos utilizados en cada una de las corrientes para valorización mediante la técnica de absorción y se hace una comparativa por corriente de los valores registrados actualmente en cada una de ellas con los Niveles de emisión asociados a las MTD (NEA- MTD) indicados en el cuadro 1.1 de la Decisión de Ejecución 2022/2427.

Hay 5 corrientes existentes de las incluidas en la Autorización Ambiental Integrada que no se adecuan a los valores de la Decisión de Ejecución (Foco 12, Foco 13, Foco 20, Foco 32 y Foco 33) y dos nuevas corrientes identificadas (Foco 40 y Foco 41) que se han incluido en el inventario de emisiones canalizadas del anexo I que no se adecuan a los valores de la Decisión de Ejecución (Foco 40) o el límite de COVs que aparece actualmente en la Autorización Ambiental Integrada para los focos que emiten COVs (Foco 41). En este último, si se cumplen los límites de la Decisión de Ejecución 2022/2427.

Para cumplir los límites se está valorando realizar lo siguiente:

- ✓ en la corriente del Foco 20 se está valorando aumentar la eficacia de las columnas existentes mediante la sustitución del relleno actual por otro más eficiente para la recuperación de tolueno y aumentar el caudal de vapor vivo que entra a la columna de stripping.
- ✓ en las corrientes de los Focos 12 y 13 se está valorando la unificación para tratar los gases en un nuevo lavador acido que emitirá los gases de salida a través de la chimenea actual del foco 13.
- ✓ en las corrientes de los Focos 32 y 33 se está valorando su unificación para tratar los gases en un nuevo lavador acido que emitirá los gases de salida a través de la chimenea actual del foco 32.
- ✓ se está valorando la sustitución del lavador existente por un nuevo lavador acido que emitirá por una chimenea denominada como foco 40.
- ✓ se está valorando la sustitución del lavador existente por un nuevo lavador acido que emitirá por una chimenea denominada como foco 41.

NOTA MTD 10: dado que no se han identificado corrientes de gases que tengan poder calorífico suficiente, y en caso de enviarlas a las calderas existentes se pueden producir limitaciones para cumplir los límites de emisión en las mismas y/o pueden existir riesgos de seguridad, se ha priorizado la implementación de la MTD 9. Por todo lo anterior, no es de aplicación la MTD 10.

NOTA MTD 11: tal y como se ha indicado previamente en la MTD número 4, General Química tiene una estrategia integrada de gestión y valorización de gases residuales que incluye por orden de prioridad técnicas de valorización y reducción de emisiones integradas en el proceso. En la planta de sulfuro de sodio se realiza una condensación con salmuera para recuperar el sulfuro de carbono. Para abatir el formaldehído se utilizan lavadores que utilizan agua para absorberlo.

En el inventario de emisiones canalizadas a la atmosfera adjunto como anexo I se indican los equipos utilizados en cada una de las corrientes y se hace una comparativa por corriente de los valores registrados actualmente en cada una de ellas con los Niveles de emisión asociados a las MTD (NEA- MTD) indicados en el cuadro 1.1 de la Decisión de Ejecución 2022/2427.

La corriente del foco 25 no se adecua a los valores para el Sulfuro de Carbono de la Decisión de Ejecución. Se ha realizado una ingeniería para definir las instalaciones necesarias para cumplir los límites de la Decisión de Ejecución. Según los resultados de esta, para abatir el sulfuro de carbono presente en la

corriente la única tecnología que se puede utilizar es la adsorción mediante la instalación de uno lechos con carbón activo. En la fase de ingeniería realizada, se han encontrado una serie de limitaciones técnicas y riesgos de seguridad que se detallan a continuación:

1. Requerimiento de eliminar la humedad previamente a la entrada a los filtros de carbón activo:

- ✓ Requiere muy bajas temperaturas con la consiguiente formación de hielo, lo cual exige un control muy preciso de las condiciones de operación y problemas frente a las variaciones de composición y caudal.
- ✓ Genera condensados peligrosos (agua + CS_2 + SH_2) que deben ser enviados a tratamiento existente (TAS).
- ✓ Se estudiaron otras tecnologías alternativas de eliminación de humedad (secadores frigoríficos, PSA, etc...) mediante consultas a proveedores, pero resultan inviables por la presencia de las sustancias peligrosas y corrosivas (SH_2 y CS_2).

2. Riesgo de ignición en el carbón activo:

El sulfuro de carbono (CS_2) es un líquido extremadamente inflamable (punto de inflamación de aproximadamente $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y temperatura de autoignición cercana a $100\text{ }^\circ\text{C}$). Además, sus vapores, más densos que el aire, pueden formar mezclas explosivas en concentraciones entre 1,3% y 50% en volumen, desplazarse por zonas bajas y encenderse por chispas o electricidad estática. Por ello, su manipulación requiere estrictas medidas de seguridad. Eso implica que en la instalación de carbón activo se deben instalar una serie de medidas de protección que complican el diseño y control de la unidad de filtración:

- ✓ Prevención de puntos calientes: garantizar flujo mínimo, rutinas de barrido, incrementando el consumo eléctrico de las soplantes (ineficiencia).



- ✓ Sistemas de detección (CO , T^a , etc..) y sistemas de actuación (válvulas automáticas para venteo e inertización, rociadores de agua, etc...) con el correspondiente coste y riesgos adicionales por fallo.



3. Incremento del coste operativo e incremento de residuos generados: el carbón activo no es selectivo a contaminantes concretos y se puede saturar con otros componentes que acompañan al CS_2 en la corriente gaseosa. Esto incrementa el consumo de carbón activo de forma ineficiente y genera residuos adicionales (carbón gastado). A pesar de los esfuerzos de instalar trampas previas a la humedad y el SH_2 , si éstos llegan al carbón, lo van a saturar y reducirán su tiempo de vida. La previsión óptima sin SH_2 y sin humedad sería de 5 reemplazos de filtros al año (una vez cada 2-2,5 meses) con un consumo/residuo de carbón de aprox. 5.000 kg/año. (Ver ANEXO). Con la ineficiencia por no selectividad, este tiempo se puede reducir a mitad y duplicar el consumo y el coste.

4. Requerimientos de operaciones manuales por el personal de Dynasol para la sustitución de los filtros gastados y alineación de los lechos. Requiere secuencia de inertización y purga que definirá el proveedor, pero que ejecutará el personal de Dynasol previamente a la retirada y sustitución de los lechos.

La carga másica del foco de emisión es 77,5 gr/hora. Ese valor está muy cerca del umbral de carga indicado en la Nota 7 del cuadro 1.1. *Niveles de emisión asociados a las MTDs (NEA-MTD) correspondiente a las emisiones canalizadas a la atmosfera de compuestos orgánicos* que las clasifica como menor (50 gr/h). En estos casos, no se aplica el NEA-MTD en concentración.

El presupuesto estimado para la implantación de la instalación asciende a 580.000 euros y el coste operativo asciende a 50.000 euros al año.

La reducción de emisiones de sulfuro de carbono prevista sería de 446 kg al año.

En el documento “*Environmental Prices Handbook 2024: EU27 version. Methodical justification of key indicators used for the valuation of emissions and the environmental impact*” se incluyen precios ambientales que reflejan el coste del daño de la emisión de un contaminante en la Unión Europea. En concreto, para las emisiones al aire, se refleja el coste de los efectos en la salud humana y el medio ambiente. En la tabla 3 del apartado 2.3.1 *Environmental Prices for emissions to air* se encuentran los precios ambientales de la emisión de contaminantes al aire. En el caso de los compuestos orgánicos volátiles no metánicos, el coste está dentro del rango de 1,53 euros/kilogramo emitido y 3,49 euros/kilogramo emitido. Teniendo en cuenta el valor más alto del rango, el beneficio ambiental de la reducción de la emisión de 446 kg/año del foco 25 sería de 1557 euros/año.

Según el art. 7.5 del Real Decreto Legislativo 1/2016): el órgano competente para otorgar la AAI podrá fijar valores de emisión menos estrictos si se pone de manifiesto mediante una evaluación que la consecución de los niveles de emisión asociados con las mejores técnicas disponibles tal y como se describen en las conclusiones relativas a las MTD daría lugar a unos costes desproporcionadamente más elevados en comparación con el beneficio ambiental debido a:

- a) La ubicación geográfica o la situación del entorno local de la instalación de que se trate; o
- b) Las características técnicas de la instalación de que se trate.

Dado que el coste es desproporcionado en relación con el beneficio ambiental que se conseguiría debido las características técnicas de la instalación que es necesario montar para poder tratar el sulfuro de carbono, que la carga másica emitida está muy cercana del umbral para clasificar la corriente como menor, y por lo tanto no sería de aplicación el límite de la Decisión de Ejecución, y teniendo en cuenta las limitaciones técnicas y riesgos de seguridad descritos previamente, solicitamos que se mantengan los límites indicados para el foco 25 en la Autorización Ambiental integrada de General Química.

NOTA MTD 13: en la actualidad las corrientes inventariadas que emiten partículas utilizan filtros de mangas o ciclones para recuperar las partículas. Todo el producto recuperado se reprocesa en las líneas de acabado.

En el inventario de emisiones canalizadas a la atmosfera adjunto como anexo I se indican los equipos utilizados en cada una de las corrientes para valorización del producto existente en la corriente y se hace una comparativa por corriente de los valores registrados actualmente en cada una de ellas con los Niveles de emisión asociados a las MTD (NEA- MTD) indicados en el cuadro 1.3 *Niveles de emisión asociados a las MTD (NEA-MTD) correspondiente a las emisiones canalizadas a la atmosfera de partículas, plomo y níquel*. Como se puede comprobar en el mismo, se cumplen los límites de la Decisión de Ejecución 2022/2427.

NOTA MTD 14: no aplica dado que tal y como se ha indicado en la MTD 13, todo el producto recuperado se reprocesa en las líneas de acabado. En cualquier caso, en la MTD 13 se indica que se cumplen los límites de aplicación de Decisión de Ejecución 2022/2427.

NOTA MTD 18: actualmente en General Química hay tres corrientes de emisiones canalizadas (Foco 12, Foco 20 y Foco 30) que emiten SO₂. En las corrientes hay instalados lavadores que absorben el SO₂ para abatirlo. La Absorción es una de las técnicas consideradas como mejor tecnología disponible en la MTD 18.

En el inventario de emisiones canalizadas a la atmosfera adjunto como anexo I se indican los equipos utilizados en cada una de las corrientes para valorización mediante la técnica de absorción y se hace una comparativa por corriente de los valores registrados actualmente en cada una de ellas con los Niveles de emisión asociados a las MTD (NEA- MTD) indicados en el cuadro 1.6 Niveles de Emisión asociados a las MTD (NEA-MTD) correspondientes a las emisiones canalizadas a la atmosfera de compuestos inorgánicos de la Decisión de Ejecución 2022/2427.

En todos los casos se cumple con el límite de la Decisión de Ejecución.

NOTA MTD 19: General Química cuenta con un sistema de gestión ambiental certificado bajo la norma UNE-EN ISO 14001 que reúne las características especificadas en la MTD 1. En la actualidad las características de los apartados I a VII de la MTD 19 están finalizados o en progreso según se indicará a continuación en el apartado correspondiente de este informe de las MTDs referenciadas en cada uno de los puntos incluye el alcance de la MTD 19: I (MTD 2), II (MTD 21), III-IV (MTD 2 y 22), IV-VI (MTD 2 y 22) y V (MTD 2).

NOTA MTD 20: General Química estimará una vez al año las emisiones fugitivas y no fugitivas de COVs a la atmosfera por separado utilizando factores de emisión o balances de masa. En la medida que sea posible y representativo tendrá en cuenta los resultados de monitorización realizada de conformidad con la MTD 21 y 22 según se indica a continuación.

NOTA MTD 21: según se indica en el apartado de aplicabilidad de la MTD, esta se aplica a las instalaciones cuyo consumo anual de disolventes es superior a 50 toneladas. General Química ha realizado un balance de masa de tolueno de las entradas y salidas de la planta, según lo previsto en la parte 7 del anexo VII de la Directiva 2010/75/UE, dado que el consumo anual supera las 50 toneladas.

El tolueno se consume en dos procesos de fabricación:

- ✓ Fabricación de TMQ
- ✓ Fabricación de solución de NaMBT como intermedio en la producción de acelerantes.

Tal y como se indica en el apartado de condiciones iniciales de la Decisión de Ejecución: “En el caso de las emisiones difusas de COV procedentes del uso de disolventes o de la reutilización de disolventes recuperados, los NEA-MTD de las presentes conclusiones sobre las MTD se indican como un porcentaje de la entrada de disolvente, calculado anualmente con arreglo a la parte 7 del anexo VII de la Directiva 2010/75/UE”

En el cuadro 1.7 *Niveles de emisión asociado a las MTD (NEA-MTD) para las emisiones difusas a la atmósfera de COV procedentes del uso de disolventes o la reutilización de disolventes recuperados* aparece el NEA- MTD que se encuentra en la siguiente tabla.

Cuadro 1.7

Nivel de emisión asociado a las MTD (NEA-MTD) para las emisiones difusas a la atmósfera de COV procedentes del uso de disolventes o la reutilización de disolventes recuperados

Parámetro	NEA-MTD (porcentaje de los aportes de disolvente) (media anual) ⁽¹⁾
Emisiones difusas de COV	≤ 5 %
⁽¹⁾ El NEA-MTD no se aplica a plantas cuyo consumo anual total de disolventes sea inferior a 50 toneladas.	

General Química ha realizado una estimación de la entrada de disolvente calculado según arreglo a la parte 7 del anexo VII de la Directiva 2010/75/UE. El % de emisión difusa sobre la entrada de disolvente no supera el 5%.

NOTA MTD 22: en la MTD se indica la periodicidad en la que se tiene que realizar la monitorización de las emisiones fugitivas y no fugitivas, y las normas de aplicación. General Química actualmente está realizando la monitorización de las emisiones fugitivas mediante el método LDAR (Leak Detection And Repair). Se ajustará la monitorización actual para cumplir con la frecuencia mínima de monitorización especificada en la tabla:

- ✓ COVs no clasificados como CMR 1A o 1B una vez durante el periodo abarcado por cada programa LDAR. En el caso de General Química, dada la escala, complejidad de la planta y el número elevado de fuentes de emisión (3587 puntos), entendemos que el periodo del programa debe ser de 5 años.

La única sustancia clasificada como CMR 1B en General Química es el formaldehído. El formaldehído se utiliza en la planta de producción de Fosmet. En las dos últimas campañas del programa de LDAR realizadas en 2021 y 2025 las emisiones cuantificadas han sido de 0,3 y 0,02 toneladas. En el apartado de aplicabilidad de la MTD, se indica que será de aplicación para las emisiones fugitivas de COVs CMR 1A y 1B en el caso de que la cantidad anual de emisiones sea mayor de 1 tonelada al año. Teniendo en cuenta lo anterior, las mediciones de formaldehído se realizarán con la misma periodicidad que el los COVs no clasificados como CMR 1A y 1B.

En la MTD también se indica la periodicidad y norma para la realización de la monitorización de las emisiones no fugitivas. Todas las técnicas indicadas en la norma EN 17628 son muy novedosas, no habiéndose identificado proveedores que las realicen a excepción de la medición mediante la técnica OGI. En relación con esta última, la experiencia existente en los proveedores para la medición de emisiones difusas no fugitivas es muy escasa y los equipos que tienen no suelen ser precisos o no permiten la cuantificación de estas, encontrándose limitaciones en función de la sustancia emitida. General Química va a realizar una

prueba con una cámara OGI. En el caso de que el resultado de la prueba no sea satisfactorio, solicita realizar la cuantificación de las emisiones difusas no fugitivas utilizando factores de emisión o balances de masas de la MTD 20. En el caso de que se pueda realizar la medición, que resultado del balance de la MTD 20 y/o de las mediciones de difusas no fugitivas con la cámara supere las 5 toneladas de COVs, según se indica en el apartado de aplicación de la MTD, y según se indica en la nota 7 de la tabla de la MTD 22, para los COVs no clasificados como CMR 1A y 1B se realizará una vez cada 5 años. La única sustancia clasificada como CMR 1A o 1B en la planta es el formaldehído. Según el apartado de aplicabilidad de la MTD, para las emisiones no fugitivas es necesario hacer la medición anualmente en el caso de que la emisión sea superior a 1 tonelada al año. En el caso de que el resultado del balance de la MTD 20 y/o de las mediciones de difusas no fugitivas con la cámara no supere 1 tonelada no se realizará la medición.

NOTA MTD 23: a continuación, se indican las técnicas que están implantadas actualmente en General Química para reducir las emisiones difusas de COVs:

- ✓ Utilización de accesorios y conexiones soldadas
- ✓ Válvulas de fuelle
- ✓ Bombas de acondicionamiento magnético o doble cierre
- ✓ Empaquetaduras certificadas de gran calidad en ciertos equipos críticos como son los autoclaves
- ✓ Tapones en extremos abiertos
- ✓ Sustitución de equipos o piezas con potencial de fuga, incluidas la sustitución de empaquetaduras, elementos de sellado y material de relleno
- ✓ Reducción de la frecuencia y duración de apertura de reactor
- ✓ Prevención de la corrosión mediante el forrado o el revestimiento de los equipos, pintado de las tuberías
- ✓ Sistemas cerrados para la separación de fases