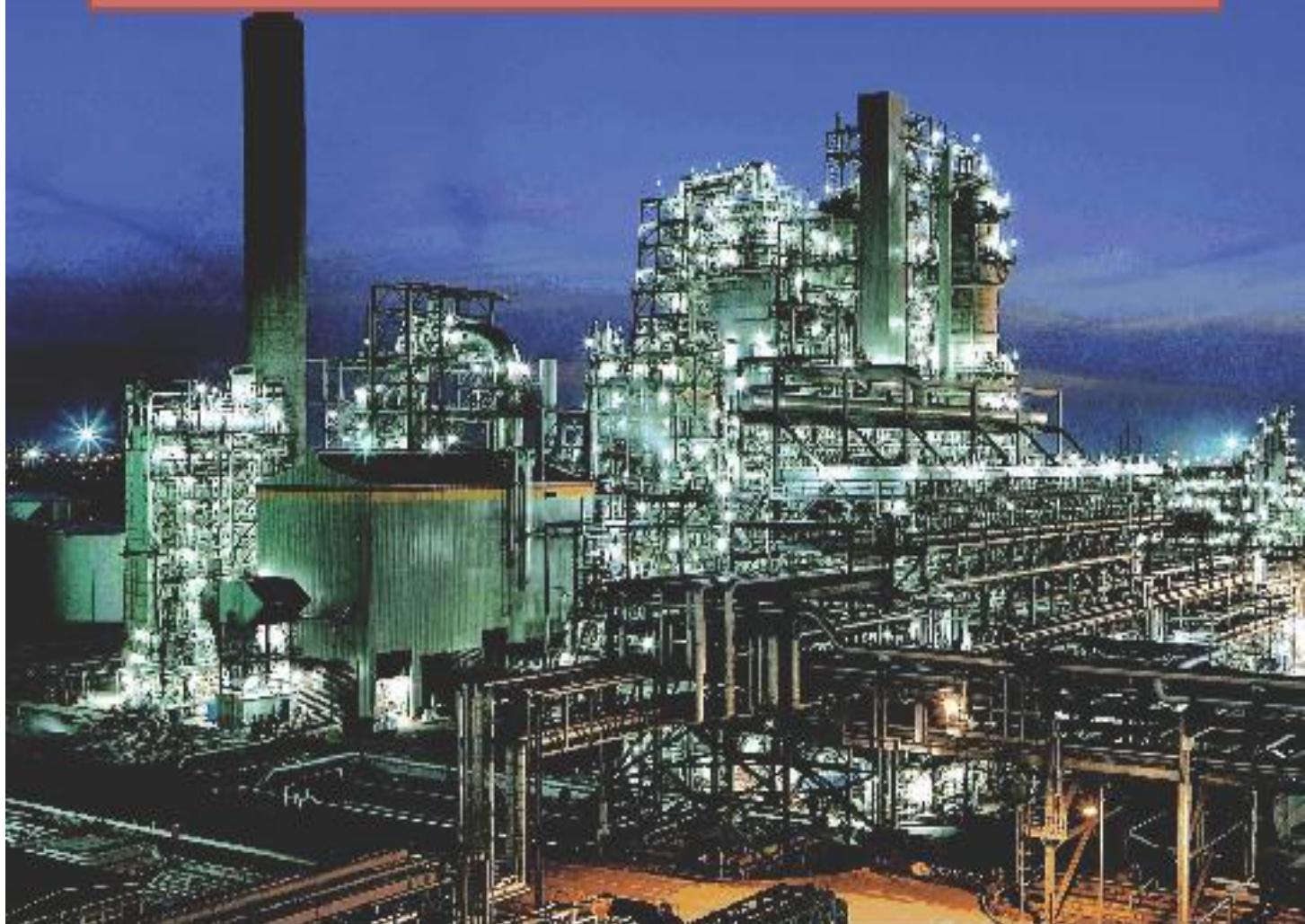


2012

PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ACRILONITRILo



Carolina Alonso Lara
Adrià Checa Aranda
Marc Giménez Soligó
Esther Martínez Font
Adela Paz Fernández

Tutor : Javier Lafuente Sancho

6.1. INTRODUCCIÓN	3
6.2. TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS GASEOSOS.....	5
6.2.1. NORMATIVA MEDIOAMBIENTAL REFERIDA A LA ATMÓSFERA.	5
6.2.2. DESCRIPCIÓN DE LA CORRIENTE A TRATAR	9
6.2.3. ELECCIÓN DEL MÉTODO DE TRATAMIENTO	10
6.2.4. TRATAMIENTO	14
6.2.5. CÁMARA DE COMBUSTIÓN CATALÍTICA	15
6.2.6. ELECCIÓN DEL CATALIZADOR.....	19
6.3. TRATAMIENTO AMBIENTAL DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS	19
6.3.1. INTRODUCCIÓN	19
6.3.2. LEGISLACIÓN	20
6.3.3. INTRODUCCIÓN A LAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTOS DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS	22
6.3.4. DESCRIPCIÓN DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS	24
6.3.5. TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS	24
6.3.5.1. PROCESO FENTON.....	26
6.4. TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS.....	29
6.4.1. INTRODUCCIÓN	29
6.4.2. LEGISLACIÓN	29
6.4.3. TRATAMIENTO DE LOS SÓLIDOS GENERADOS EN LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ACRILONITRILo	30

6 MEDIO AMBIENTE

6.1. INTRODUCCIÓN

Desde hace relativamente poco los residuos industriales no eran tratados y se depositaban en los ríos, mares o en el propio punto donde eran generados. No se era consciente de en qué grado podía esta actitud, afectar al medio ambiente o a la salud e higiene de las personas.

En el siglo XIX el crecimiento de la industria química generó una amplia variedad de compuestos fabricados por el hombre (antropogénicos) que dieron lugar a problemas de evacuación y daños en el medio ambiente tales como el cambio climático, la desertificación... De ahí que entre los años cincuenta y sesenta se comenzase a hacer frente a esa conducta, era necesario cambiar y poder garantizar la calidad de vida de las personas y la preservación del medio ambiente.

Por eso los gobiernos tomaron conciencia del problema tomando paulatinamente medidas legislativas a las cuales la industria química tenía que ceñirse y cumplir. Fue a partir de este momento cuando en toda industria se comenzó a desarrollar medidas de tratamiento de los contaminantes producidos, recuperación de subproductos y aprovechamiento de agua y energía.

La industria química del acrilonitrilo desarrolla una actividad potencialmente contaminante, y por tanto el tratamiento de residuos tiene un papel especialmente relevante. En este capítulo, se estudiarán las emisiones gaseosas, los efluentes líquidos y los residuos sólidos generados en la planta de producción de acrilonitrilo; y se analizarán las medidas pertinentes para reducirlos.

Principalmente se han detectado todos los puntos donde se generan residuos y se determina su naturaleza para después seleccionar el proceso adecuado para su tratamiento.

En la siguiente tabla se muestra la síntesis de esta información:

Tabla 6.1.1. Residuos de la planta de producción de acrilonitrilo

Estado físico	Componente	Área de procedencia	Tratamiento	
GAS	P	ÁREA 400	OXIDACIÓN CATALÍTICA	
	NH ₃			
	O ₂			
	N ₂			
	W			
	AN			
	ACN			
	HCN			
	CO			
	CO ₂			
	NO			
LÍQUIDO	NO _X			
	W	ÁREA 400	OXIDACIÓN FENTON	
	AN			
	ACN	ÁREA 500		
	HCN			
SÓLIDOS	(NH ₄) ₂ SO ₄			
	PAPEL /	ÁREA 1000	RECOGIDA SELECTIVA	
	CARTÓN			
	VIDRIO			
	PLÁSTICO			
	RESIDUOS			
	URBANOS			

Así se pueden diferenciar tres grandes grupos de residuos:

- Residuos gaseosos
- Residuos líquidos
- Residuos sólidos

6.2. TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS GASEOSOS

6.2.1. Normativa medioambiental referida a la atmósfera.

La contaminación atmosférica se puede definir con la presencia en la atmósfera de sustancias o formas de energía que impliquen un grado de molestia riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y otros bienes.

Para evitar esta contaminación atmosférica hay que establecer una normativa general referida básicamente a los límites de emisión de sustancias contaminantes y a la calidad del aire. Pero hoy en día hay también hay conciencia sobre el cambio climático, la contaminación luminosa y acústica, por lo cual también hay que establecer una cierta normativa.

Normativa general

La normativa general que hay que aplicar para prevenir, vigilar y corregir la contaminación atmosférica se presenta a continuación:

- Normativa de la Generalitat de Catalunya
 - Ley 22/1983, del 21 de noviembre, de Protección del Ambiente Atmosférico
- Normativa del Estado
 - Ley 34/2007, del 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de La atmósfera.
 - Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire
 - Real Decreto 100/2011, de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminantes de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación.

6. Medio Ambiente

- Real Decreto 117/2003, del 31 de enero, sobre límites de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidos a los de disolventes en determinadas actividades.
- Normativa Europea
 - Directiva 1999/13/CE del Consejo , del marco relativo a las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's) debidos a los de disolventes orgánicos en determinadas actividades industriales.
 - Directiva 96/62/CE del Consejo del 27-09-1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire.

En la planta de producción de acrilonitrilo hay compuestos orgánicos volátiles, monóxido de carbono, dióxido de carbono y ácido cianhídrico en los efluentes gaseosos, por tanto hay que atender a la normativa aplicada a estos compuestos.

Para controlar las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's) se aplica la Directiva 1999/13/CE i el RD 117/2003. Según la normativa, un COV es aquel compuesto orgánico que tiene a 293,15 Kuna presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. La reacción química entre los COV's y los óxidos de nitrógeno, en presencia de luz solar, forman el ozono troposférico que es muy contaminante.

En el Real Decreto 117/2003 se observan las actividades industriales a las cual aplicar esta normativa y se establecen unos límites de emisión de gases residuales, emisiones difusas y emisiones totales de COV's y obliga a su notificación anual para la comprobación anual del cumplimiento de los requisitos del Real Decreto.

En el anexo II de este Real Decreto se establece que en las empresas del punto 20 (Fabricación de productos químicos) los valores límite de emisión para gases residuales formados por COV's son de 20mg/Nm³.

Hay algunos compuestos específicos, que por su peligrosidad tienen unos límites de emisión más restrictivos. Los compuestos con la frase de riesgo R45, R46, R49, R60 o R61 en su etiquetado, que tienen un caudal másico superior 10 g/h han de tener emisiones inferiores a 2mg/Nm³.

 6. Medio Ambiente

El acrilonitrilo, por ser carcinógeno para los seres humanos y tener asociada la frase de riesgo R45, tiene una concentración límite de emisión, según el reglamento CE1272/2008 de 2 mg/Nm₃.

Finalmente hay que tener en cuenta los valores límite de emisión a la atmósfera establecidos en el *Inventario Europeo de emisiones y fuentes contaminantes EPER*, tanto para el ácido cianhídrico como para los óxidos de nitrógeno y el monóxido de carbono que se observan en la siguiente tabla 6.2.1

Tabla 6.2.1. Valores límite de emisión a la atmósfera del monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y ácido cianhídrico establecidos en el Inventario Europeo de emisiones y fuentes contaminantes EPER.

Contaminante	Umbrales de emisión a la atmósfera (kg/año)
NO/NO _x	100000
HCN	200
CO	500000

Normativa referida al cambio climático

El cambio climático debido a las elevadas emisiones de gases de efecto invernadero es cada vez más evidente. En la planta de producción de acrilonitrilo hay una elevada emisión de dióxido de carbono, por tanto hay que tener en cuenta la normativa referida a éste.

- Normativa de la Generalitat de Catalunya:
 - Decreto 397/2006, de 17 de octubre, de aplicación del régimen de comercio de datos de efecto invernadero y de regulación del sistema de acreditación de verificadores de informes de emisión de gases con efecto invernadero
- Normativa del Estado
 - Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de datos de emisión de gases de efecto invernadero.
 - Real Decreto 1370/2006, de 24-11-2006, por el que se aprueba el plan Nacional de Asignación de datos de emisión de gases de efecto invernadero.

6. Medio Ambiente

- Real Decreto 1264/2005 de 21-10-2005 que regula la organización y funcionamiento del Registro nacional de datos de emisión
- Real Decreto 1315/2005, de 04-11-2005, por el que se establecen las bases del sistema de seguimiento y verificación de emisiones de gases de efecto invernadero en las instalaciones incluidas en el ámbito de aplicación de la Ley 1/2005

Normativa referida a la contaminación acústica

El ruido también es considerado contaminación, ya que deteriora la calidad ambiental del territorio. Hay muchas actividades que pueden producir contaminación acústica como es el caso de la industria, por este motivo se pueden establecer unos niveles y realizar una zonificación de estas actividades. La normativa referida a la contaminación acústica se presenta a continuación.

- Normativa de la Generalitat de Catalunya
 - Ley 16/2002, de 28-06-2002, de protección contra la contaminación Acústica.
 - Decreto 176/2009, de 10-11-2009, por el cual se aprueba el Reglamento de la Ley 16/2002, de 28-06-2002, de protección contra la contaminación acústica, y se adapta a los anexos.
- Normativa del Estado
 - Ley 37/2003 de 17-11-2003 del ruido
 - Real Decreto 1367/2007, de 19-10-2007, por el que se desenvuelve la Ley 37/2003, de 17-11-2003, del ruido, referida a la zonificación acústica, objetivos de calidad y emisiones acústicas.
- Normativa Europea
 - Directiva 2002/49/CE de 25-06-2002, sobre evaluación y gestión del ruido ambiental.

Normativa referida a la contaminación luminosa

El exceso nocturno de iluminación puede tener problemas en el medio ambiente.

Por tanto al realizar una instalación de iluminación hay que reducir esta contaminación y también el consumo energético

La normativa referida a la contaminación atmosférica se presenta a continuación.

- Normativa de la Generalitat de Cataluña
 - Ley 6/2001, de 31-05-2001, de ordenación ambiental de la iluminación para la protección del medio nocturno.
 - Real Decreto 82/2005 de 03-05-2005, que aprueba el Reglamento de desarrollo de la Ley 6/2001

6.2.2. Descripción de la corriente a tratar

El efluente gaseoso que se produce en la planta de acrilonitrilo proviene de la torre de absorción situada en el área 400 de la planta y se corresponde con la corriente 25.

Los gases de escape del absorbedor de proceso, contienen compuestos no condensables como nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono además de propileno, acrilonitrilo, agua vaporizada, trazas de otros contaminantes orgánicos y trazas de ácido cianhídrico. Esta corriente puede tratarse por oxidación térmica o catalítica.

Además los venteos de los tanques y del reactor también deben tratarse, ya que la normativa es muy estricta en cuanto a la concentración de estos compuestos permitida en las emisiones, por lo tanto todas las purgas de los tanques se unirán en un colector de purgas, después serán enviados al oxidador catalítico para ser eliminados junto con el efluente gaseoso que proviene de la columna de absorción.

Las propiedades físicas y composición de la corriente a tratar quedan especificadas en la tabla siguiente:

Tabla 6.2.2. Propiedades físicas corriente a tratar

P (atm)	1
T^a (°C)	6,71
Estado Físico	G
Caudal molar	
(Kmol/h)	1052,33

Tabla 6.2.3. Composición corriente a tratar

Compuestos	PM	m_i (kg/h)	(Kmol/h)	n_i		Qi(m³/h)	C_i (mg/m³)
				X_i	Qi(m³/h)		
P	42,00	1088,74	25,92	0,02	594,88	45083,30	
NH₃	17,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O₂	32,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N₂	28,00	27483,98	981,57	0,93	22525,60	1138075,74	
W	18,00	182,26	10,13	0,01	232,37	7547,11	
AN	53,10	11,03	0,21	0,00	4,77	456,74	
HCN	27,00	4,82E-04	1,79E-05	1,70E-08	4,10E-04	0,02	
CO	28,00	484,62	17,31	0,02	397,19	20067,48	
CO₂	44,00	756,81	17,20	0,02	394,72	31338,51	
TOTAL		30007,44	1052,33	1,00	24149,52	1242568,90	

6.2.3. Elección del método de tratamiento

Como se ha descrito anteriormente, los efluentes gaseosos resultantes de la producción de acrilonitrilo son básicamente COV's, CO y HCN. Por lo tanto se hará referencia a las tecnologías existentes para tratar este tipo de emisiones.

En el Real Decreto 117/2003 se observan las actividades industriales a las cuales aplicar la normativa para el tratamiento de gases y se establecen unos límites de emisión de gases residuales, emisiones difusas y emisiones totales de COV's, que obliga al cumplimiento y comprobación de los requisitos del RD.

6. Medio Ambiente

En el anexo II de este Real Decreto se establece que en las empresas del punto 20 (fabricación de productos químicos) los valores límite de emisión para gases residuales formados por COV's son de 20mg/Nm³.

Hay algunos compuestos específicos, que por su peligrosidad tienen unos límites de emisión más restrictivos. Los compuestos con la frase de riesgo R45, R46, R49, R60 o R61 en su etiquetado, que tienen un caudal mísico superior 10 g/h han de tener emisiones inferiores a 2mg/Nm³.

El acrilonitrilo, por ser carcinógeno para los seres humanos y tener asociada la frase de riesgo R45, tiene una concentración límite de emisión, según el reglamento CE1272/2008 de 2 mg/Nm³. Éste es un valor muy bajo, determinante para la elección del sistema de tratamiento de gases. Además como se observa en la tabla 6.2.3 las concentraciones de la corriente de entrada son superiores a los límites establecidos por la legislación tanto para el acrilonitrilo como para el propileno.

La reducción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles requiere de una estrategia combinada de prevención y de control.

Es posible reducir la magnitud de las emisiones de estos compuestos, su toxicidad y su efecto sobre la formación de ozono mediante la racionalización de su consumo y la reformulación o sustitución de solventes.

Se requiere además de la implantación en la industria de prácticas adecuadas de manejo, almacenamiento, transporte y aplicación de estos compuestos para evitar la evaporación y liberación incontrolada en la atmósfera. Por otra parte existe la tecnología que permite el control de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles; los sistemas disponibles incluyen incineradores u otros sistemas de combustión que destruyen dichos compuestos; así como equipos que permiten su remoción eventual o recuperación con fines de reuso.

Existen diferentes tecnologías para el tratamiento de gases, en la siguiente figura 6.2.1 se presenta de forma esquemática cuales son las tecnologías más adecuadas en función de la concentración de contaminantes.

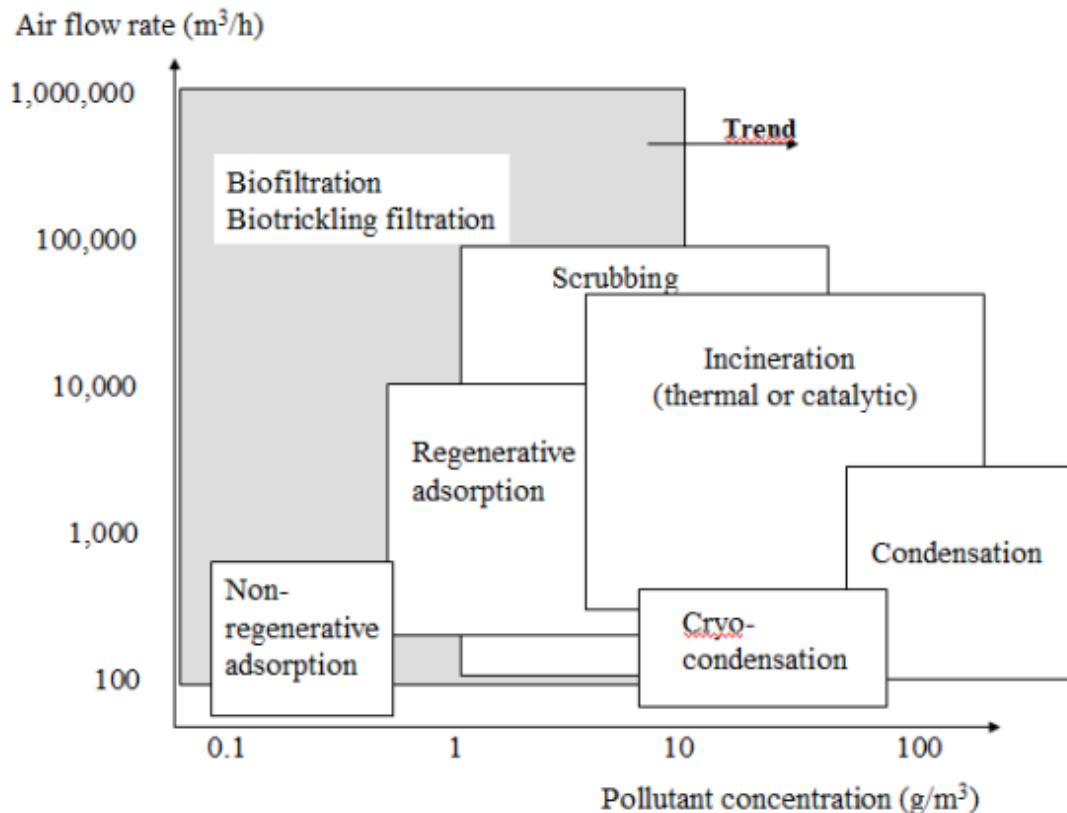


Figura 6.2.1: Tecnologías para el tratamiento de gases

Según la información que proporciona la figura 6.2.1, se puede ver a simple vista que tanto la biofiltración como la adsorción son dos tecnologías poco apropiadas para el tratamiento de los gases presentes en la corriente a tratar, ya que las concentraciones que se pueden tratar con estos procedimientos son mucho menores a las de los contaminantes de dicha corriente.

La condensación tampoco es una tecnología apropiada, ya que habría que bajar mucho la temperatura para que consigan condensar algunos compuestos, como por ejemplo el propileno ya que tiene un punto de ebullición de -48°C.

Por otra parte la absorción sería difícil de darse debido a la diversidad de compuestos que forman la corriente gaseosa, la elección del absorbente sería muy complicada.

Por tanto, la combustión será la mejor opción para el tratamiento de residuos gaseosos.

Además se ha optado por la utilización de la combustión por las siguientes razones:

- Es más adaptable al trabajo en continuo que los sistemas de adsorción o absorción (ya que estos necesitan regenerar con frecuencia el agente

6. Medio Ambiente

separador periódicamente, forzando la operación en batch, o equipos doblados con un sistema de regeneración en continuo).

- Es adecuado para la eliminación de hidrocarburos, que sirven de combustible a la reacción.

Entre los métodos de combustión hay que escoger entre la combustión térmica o la combustión catalítica. A continuación se hace una breve descripción de ambas.

- **Incineración térmica:** El método de incineración permite una reducción mayor al 99%, con un sistema muy simple donde la corriente gaseosa que contiene los COV's es conducida a un incinerador especial para este fin, o a los sistemas de combustión de la planta como parte del aire de combustión. Este método tiene un alto costo de operación, pero tiene un costo de mantenimiento nulo se recomienda su uso cuando se tiene un bajo volumen de aire y una alta concentración de COV's.
- **Incineración catalítica o combustión catalítica:** Tiene una eficiencia superior al 99%. Requiere de un catalizador a base de metales nobles, que funciona a partir de temperaturas cercanas a los de 350°C, los costos de operación y mantenimiento, son altos; pero se están ensayando nuevos catalizadores y sistemas que operen en condiciones menos enérgicas.

De los métodos de combustión se ha escogido, la incineración catalítica puesto que la oxidación catalítica se recomienda para tratar corrientes con COV's que requieran una alta eficacia de eliminación, con una concentración baja, como los que genera la planta de producción de acrilonitrilo.

La incineración catalítica es esencialmente un proceso de combustión sin llama, en el cual un lecho catalítico inicia la reacción a una temperatura mucho más baja. Históricamente, la principal razón para el uso de un incinerador catalítico ha sido la reducción del consumo de combustible auxiliar. Otra ventaja muy importante al operar a temperaturas bajas es la reducción de la cantidad de NOx formados en la combustión.

En incineradores catalíticos, la temperatura del gas residual a ser eliminado es típicamente elevada en un precalentador de 525(252) a 600 (327) K (°C). La mezcla del efluente gaseoso pasa directamente del precalentador a través de unidades especialmente diseñadas conteniendo al catalizador, en cuya superficie ocurre la

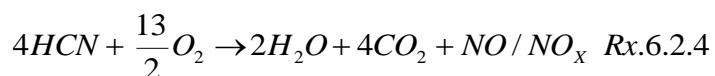
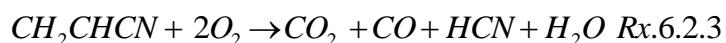
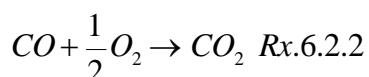
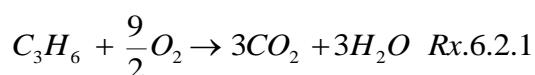
 6. Medio Ambiente

oxidación a temperaturas entre 650 (377) y 750 (477) K (°C). El calor de reacción debido a la oxidación de los COV's en el lecho catalítico causa un incremento de la temperatura del gas. La cantidad de COV's en el gas residual determina el incremento de la temperatura. La máxima temperatura a la cual el lecho catalítico puede ser expuesto continuamente es aproximadamente 900 (627) K (°C).

6.2.4. Tratamiento

En primer lugar se calcula la concentración de contaminantes presentes en la mezcla gaseosa que entrará en la cámara de combustión, después la cantidad de metano necesaria para aumentar la temperatura de los gases y finalmente del aire necesario que para que se produzcan todas las reacciones de oxidación.

Las reacciones de oxidación de los compuestos presentes en la corriente gaseosa son las siguientes.



Se obtiene una concentración de contaminantes de 65.61 g/m³, o lo que es lo mismo un 5% en volumen aproximadamente de contaminantes. La combustión catalítica es muy efectiva para un porcentaje en volumen de contaminantes de 1,1% pero la figura 6.2 muestra que hay un rango de aplicación respecto a la concentración. Por tanto se puede considerar que la concentración de la corriente es suficientemente baja y que entraría en el rango de aplicación.

Además un aspecto a tener muy en cuenta es la elección del catalizador, ya que la presencia de trazas de cianhídrico y su formación en la reacción de oxidación del acrilonitrilo puede causar el envenenamiento de este.

Como se observa en las reacciones de oxidación de la cámara de combustión, está presente el ácido cianhídrico, este compuesto se encuentra en unas proporciones muy

6. Medio Ambiente

pequeñas en la corriente a tratar pero además también como subproducto en la reacción de oxidación del acrilonitrilo Rx. 6.2.3, el ácido cianhídrico se puede clasificar como *contaminante especial de la atmósfera en el Anexo II del Real Decreto del 6 de febrero de 1975, num 833/75* y por tanto sus niveles de emisión están regulados en el Anexo IV del mismo decreto. Este hecho implica que hay que contemplar su presencia en el cálculo del aire y metano necesario para la combustión catalítica.

A continuación se presenta el diagrama de bloques correspondiente al tratamiento de gases de la planta de producción de acrilonitrilo.

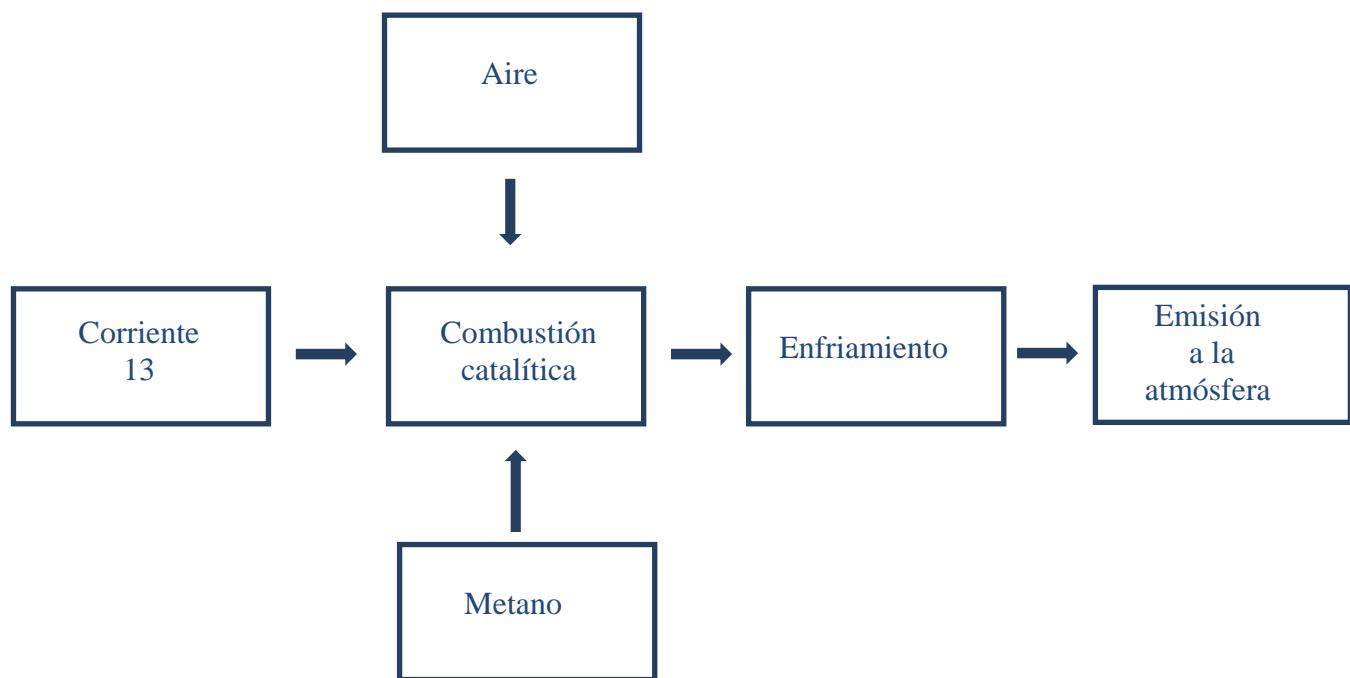


Figura 6.2.2. Diagrama de bloques del tratamiento de gases de la planta de acrilonitrilo

6.2.5. Cámara de combustión catalítica

Se ha escogido una cámara de combustión con precalentador, tal y como se muestra en la figura 6.2.3, ya que esta configuración aumenta la temperatura de la mezcla gaseosa a la entrada de la combustión y por lo tanto se disminuyen las necesidades de combustible adicional, además de esta forma también se disminuye la temperatura de los gases de salida, que es beneficioso puesto que no es necesario enfriarlos para su emisión al exterior.

A la hora de comprar la cámara de combustión catalítica se ha tenido en cuenta el caudal de los gases de entrada, pero únicamente los del efluente gaseoso procedente de

6. Medio Ambiente

la columna de absorción, no se han tenido en cuenta los caudales de venteo, puesto que los equipos no ventean en continuo, únicamente lo hacen cuando la presión en la válvula de alivio es superior a la permisible por lo que se ha sobredimensionado el oxígeno y el metano necesario para la combustión en un 30% , además se ha comprado un horno de oxidación catalítica para tratar un caudal de gases de entrada mayor que el efluente gaseoso que sale de la columna de absorción.

A continuación se presenta un esquema de la cámara de combustión catalítica utilizada.

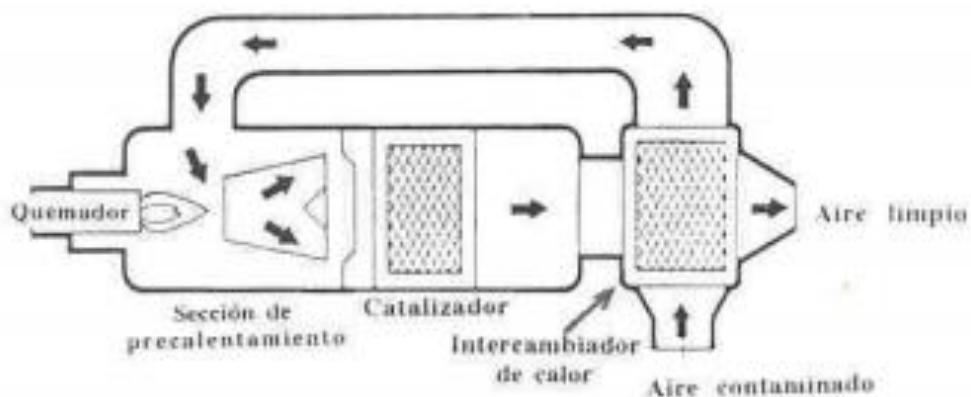


Figura 6.2.3. Cámara de combustión catalítica

Este equipo se ha comprado en *Hitemp Technology Corp* a continuación se presenta una imagen de la cámara de combustión catalítica comprada.



25,000 SCFM Catalytic Oxidizer with preheat exchanger (8 Weeks Deliv.)

Figura 6.2.4: Cámara de combustión catalítica del catálogo de *Hitemp technology Corp*

6. Medio Ambiente

Se ha escogido un equipo para la combustión capaz de tratar 45000 m³/h,(puesto que se ha sobredimensionado), ya que es la más apropiada para el caudal real que entra en la cámara.

Según el catálogo las dimensiones de la cámara son las siguientes:

Tabla 6.2.4. Dimensiones de la cámara de combustión

Ancho (m)	Altura (m)	Longitud (m)	Peso (Kg)	Longitud chimenea (m)
4.88	2.44	3,66	8154,00	6

A continuación se muestran de forma esquemática la corrientes que entran y salen de la cámara de combustión catalítica y algunas de sus características.

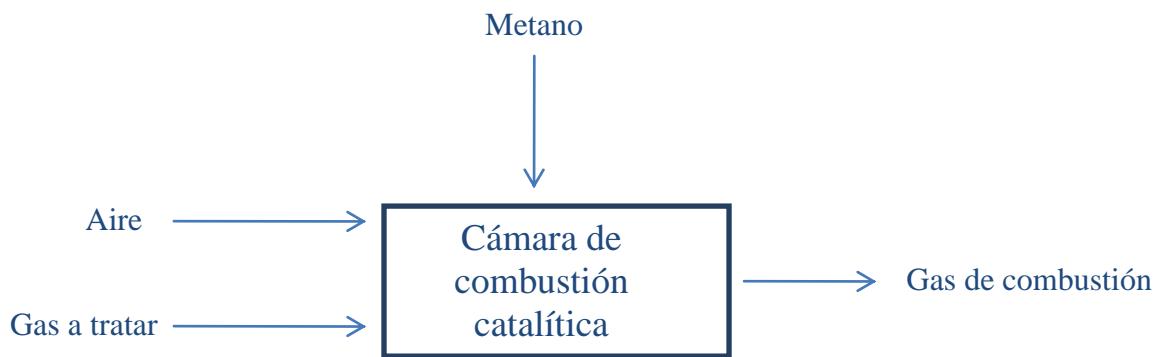


Figura 6.5: Corrientes de entrada y salida de la cámara de combustión

Tabla 6.2.5. Características de las corrientes de entrada y salida de la cámara de combustión

	Gas tratar	Aire	Metano	Gas de combustión
T ^a (°C)	6,71	25,00	25,00	266,03
P (atm)	1,00	1,00	1,00	1,00
Estado	G	G	G	G
Total				
(Kmol/h)	1052.33	781.00	8.54	1837.62

Tabla 6.2.6. Composición de las corrientes de entrada y salida de la cámara de combustión

Compuestos	n_{entrada} (Kmol/h)	n_{salida} (Kmol/h)	Q_{salida} (m³/h)	C_{salida} (mg/m³)
P	25,92	0,01	0,32	11.95
NH₃	0,00	0,00	0,00	0,00
O₂	164,00	39,10	968,26	27475,62
N₂	1598,57	1598,57	39587,01	982911,10
W	10,13	88,20	2184,29	34864,78
AN	0,21	1,04E-04	2,57E-03	1,21E-01
HCN	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	17,31	0,01	0,21	5,32
CO₂	17,20	112,90	2795,82	109085,21
NO	0,00	0,05	1,29	34.26
NO_x	0,00	0,05	1,29	52.53
TOTAL	1833,33	1838,89	45538,18	1154428,93

Cumplimiento de la normativa

Como se observa en la tabla 6.2.5, los caudales y composición de los gases de salida de la cámara de combustión cumplen con la normativa explicada en el apartado 6.2.1 además es necesario mencionar que tras el tratamiento la corriente puede ser expulsada a la atmósfera por la chimenea, ya que su altura es lo suficientemente alta para la eliminación de estos gases.

Tabla 6.1.7. Emisiones producidas por la planta y emisiones permitidas por la legislación

Contaminantes	Emisiones de contaminantes	Emisiones máximas
	después de la combustión catalítica	permisibles según legislación
AN	0,12 mg/m ³	2 mg/m ³
HCN	0,002Kg/año	200Kg/año
NO/Nox	27360 Kg/año	100000 Kg/año
CO	2016 Kg/año	500000 Kg/año
P	11,95 mg/m ³	20 mg/m ³

6.2.6. Elección del catalizador

Un catalizador de metales nobles para la cámara de combustión es muy efectivo, pero su alto coste, y su poca estabilidad ante elementos como el ácido cianhídrico han limitado su uso. Otros catalizadores formados con óxidos de metales de transición como el cromo, magnesio, níquel, cobalto, o formados por otros materiales como zeolitas por ejemplo el $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ han sido más estudiados y más utilizados, pero tienen una actividad baja y por lo general están sujetos a desactivarse cuando se trata de una oxidación con compuestos como es ácido cianhídrico.

Para la oxidación catalítica, finalmente se a optado por utilizar como catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$. Se ha escogido este catalizador porque además de ser muy selectivo, es altamente estable frente al ácido cianhídrico, y presenta una alta actividad de oxidación para el acrilonitrilo. La vida del catalizador varía segúnn del compuesto del que está formado, del caudal y de la concentración de las corrientes a tratar, los compuestos a quemar y la presencia de compuestos que puedan envenenarlo.

Algunas fuentes dicen que la vida del catalizador es de entre 8000 y 20000 horas, mientras que otras fuentes dicen que entre dos y cinco años (14000 y 36000 horas).

Al no tener datos exactos para el catalizador escogido, se ha decidido darle un valor medio entre los valores encontrados, es decir más o menos 14000 horas, ya que no se disponen de otros datos más fiables. Finalmente el catalizador utilizado para la cámara de combustión de la planta de producción de acrilonitrilo es el $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ y se habrá de cambiar cada 14000 horas de operación, lo que es equivalente a dos años aproximadamente.

6.3. TRATAMIENTO AMBIENTAL DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS

6.3.1. Introducción

La contaminación causada por el hombre es capaz de alterar el equilibrio natural de las aguas al verter residuos providentes de diversos orígenes. Los contaminantes se pueden introducir en cualquier punto del ciclo hídrico del agua (desde las precipitaciones, hasta

6. Medio Ambiente

procedente de filtraciones a través del terreno y la posterior contaminación de los acuíferos).

Este es el motivo por el cual los efluentes líquidos que llevan contaminantes deberán ser tratados o al menos enviados a tratar; por tal de evitar que se produzcan estas situaciones, y haya problemas tanto de carácter ambiental, como de salud humana derivada de éstos.

6.3.2. Legislación

La normativa ambiental referida al tratamiento de aguas, se enumera a continuación:

- Normativa de la Generalitat de Catalunya
 - Resolución MAH/1603/2004; del 21 de mayo; por la cual se establecen los criterios ambientales para otorgar el distintivo de garantía de calidad ambiental a los productos y a los sistemas que favorecen el ahorro de agua.
 - Decreto 130/2003, del 13 de mayo; por el cual se aprueba el Reglamento de los servicios públicos de saneamiento.
 - Reglamento metropolitano de vertido de aguas residuales.
- Normativa del estado

Ley 5/1981, de 4 de Junio, de Evacuación y Tratamiento de Aguas Residuales; cuya corrección de errores fue publicado en el BOE núm. 255, de 24 de octubre de 2002.

- Orden de 2 de Diciembre de 1982, sobre tabla de coeficientes específicos de contaminación para la estimación a cómputo de las cantidades vertidas a los medios naturales.
- Orden de 19 de febrero de 1987, por la que se establecen las normas complementarias en materia de Autorizaciones de Vertido de Aguas Residuales (DOGC 16.03.87).
- Ley 5/1991, de 4 de junio, sobre desarrollo legislativo en materia de Evacuación y Tratamiento de Aguas Residuales (DOGC 08.06.81).
- Decreto 83/1996, de 5 de marzo, por el que se establecen Medidas de Regularización de Vertidos de las Aguas Residuales (DOGC 11.03.96).

6. Medio Ambiente

- Ley 10/2000, de 7 de julio, de Ordenación del Transporte en Aguas Marítimas y Continentales (DOG 24.07.00).
- Decreto Legislativo 3/2003, de 4 de noviembre, por el que se aprueba el texto refundido de la legislación en materia de Aguas de Cataluña (DOG 21.11.03)
- Orden MAH/122/2004, de 13 de abril, por la que se aprueban los Modelos de Declaración de Vertidos (DOG 27.04.04).
- Decreto 130/2003 de 13 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento de los servicios públicos de saneamiento.

Los límites de vertido que se han de tener en cuenta, son los que se observan en la siguiente tabla, y que han sido extraídas del Real Decreto 130/2003:

Tabla 6.3.1. Valores límite de vertido en efluentes líquidos

Temperatura (°C)	40
pH (rango)	6-10
Materia en suspensión (mg/l)	750
DBO₅ (mg O₂/l)	750
DQO (mg O₂/l)	1500
Aceites y grasas (mg/l)	250
Cloruros (mg Cl⁻/l)	2500
Conductividad (μS/cm)	6000
Dióxido de azufre(mg SO₂/l)	15
Sulfatos (mg SO₄²⁻ /l)	1000
Sulfuros totales (mg S²⁻/l)	1
Sulfuros disueltos (mg S²⁻/l)	0,3
Fósforo total (mg P/l)	50
Nitratos (mg NO₃⁻/l)	100
Amonio (mg NH₄⁺/l)	60
Nitrógeno orgánico y amoniacal (mg N/l)	90
Cianuros (mg CN-/l)	1
Níquel (mg Ni/l)	5

6.3.3. Introducción a las tecnologías de tratamientos de los efluentes líquidos

Existen diversas tecnologías para tratar las aguas residuales industriales como compuestos orgánicos, ácidos y otros derivados que son los característicos de las aguas a tratar de la industria. Estas tecnologías se pueden dividir en procesos físicos, térmicos, biológicos y químicos.

Los procesos físicos consisten en la eliminación de los contaminantes de la fase líquida hacia otra fase para poder realizar un tratamiento posterior que sea más sencillo. Entre estos métodos destacan:

- Adsorción: Los contaminantes se transfieren del sí de la fase líquida, a la superficie de un sólido adsorbente, el cual tiene afinidad por el contaminante.
- Extracción líquido-líquido: Se utiliza un solvente orgánico para eliminar los contaminantes de una fase acuosa.

Los métodos térmicos consisten en la oxidación de los contaminantes realizando una incineración; aunque estos procesos requieren un elevado consumo de combustible y se pueden producir compuestos peligrosos como dioxinas y furanos mientras dura este proceso.

Los métodos biológicos constituyen una solución muy efectiva, ya que permiten la eliminación de una amplia gama de contaminantes, debida a la gran variedad de microorganismos que degradan una gran variedad de contaminantes. Por contra, estos métodos requieren un buen control de las condiciones de operación para poder asegurar un buen crecimiento de la biomasa y una buena actividad de los microorganismos. Además, tienen otro problema añadido, y es que sólo se pueden usar estos métodos cuando las concentraciones de contaminantes son bajas, y no hay contaminantes tóxicos.

- **Sistemas de biomasa en suspensión:** Son reactores donde los microorganismos se encuentran en suspensión en el agua y degradan las sustancias presentes; aunque posteriormente se deberán separar para poder obtener el efluente líquido. En caso de EDARs y reactores discontinuos secuenciales (SBR) la biomasa se separa por sedimentación. En el caso de los reactores de membrana (MBR) se separa por filtración.

6. Medio Ambiente

- **Sistemas de biomasa fijada:** En este caso, la biomasa crece sobre la superficie de un soporte formando una biopelícula. Al hacer circular el agua residual, a través de la superficie, hay una transferencia de los sustratos hacia la biopelícula de manera que los microorganismos los degradan. Esto se produce en biofiltros, biofiltros percoladores y contactores rotatorios (RBC).

Finalmente, también se deben tener en cuenta los tratamientos químicos. Éstos se basan en la reducción u oxidación de sustancias contaminantes. En la reducción química, se usa un agente reductor, en condiciones de temperatura y presión elevadas, y también un catalizador.

Para realizar una oxidación química, se usan los procesos de oxidación avanzados (AOP). En estos procesos se quiere generar especies transitorias con un elevado poder oxidante (como el radical hidroxilo OH^\cdot). El objetivo de estas reacciones es la transformación de los contaminantes en especies inocuas. Estas técnicas permiten degradar muchas especies contaminantes (como es el caso de aromáticos, ácidos,...).

Para realizar una correcta elección del método más adecuado para tratar los efluentes líquidos que se obtienen del proceso, se ha usado la figura 6.3.1.

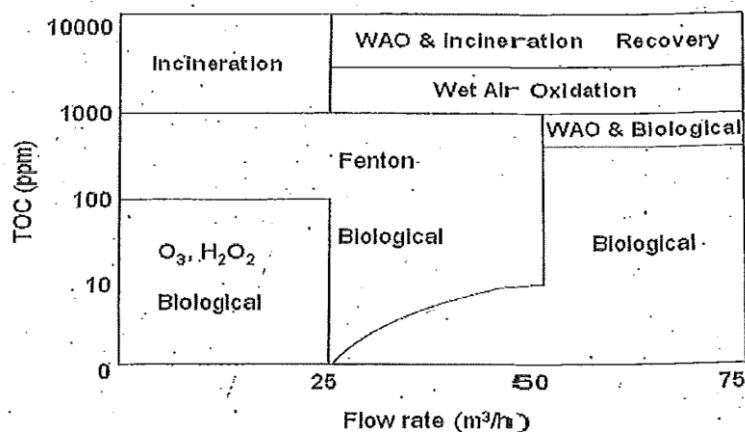


Figura 6.3.1. Esta figura permite una correcta elección del método de tratamiento según el caudal y la concentración de la corriente a tratar.

6.3.4. Descripción de los efluentes líquidos

Los efluentes que se deberán incluir en el tratamiento de los líquidos, provienen de las aguas madre provenientes del cristalizador, de las colas de la columna C-402 (columna de acetonitrilo), y de las colas de la columna de purificación del acrilonitrilo (C-502). Las características de las aguas a tratar se especifican en la tabla 6.3.2:

Tabla 6.3.2. Se muestran las concentraciones, los caudales y presión y temperatura de los corrientes a tratar.

	Aguas madre de cristalización	Colas de la columna C-502	Colas de la columna C-402
Temperatura [°C]	100	98,1323	99
Presión [bar]	1,014	1,212	1
Estado del fluido	L	L	L
Densidad [kg/m3]	857,72	905,21	896,33
Entalpia [kJ/h]	$-5,82 \cdot 10^8$	$-1,23 \cdot 10^6$	$-1,31 \cdot 10^{10}$
W [kg/h]	2146,9131	77,832409	899,7
AN [kg/h]	0	2,37E-13	45,2
ACN [kg/h]	0	3,0487838	0,0
HCN [kg/h]	0	0,156267	0,6
SA (KG/H)	378,867	0	0
Q (m ³ /h)	2,50	0,09	1,05
TOTAL	2146,9131	81,0374598	945,5

Como se puede observar, las condiciones de las corrientes son demasiado extremas en lo que a temperatura se refiere. Por lo tanto, será necesario un enfriamiento de las corrientes antes de ser tratadas.

6.3.5. Tratamiento de los efluentes líquidos

Para poder decidir cual es el mejor tratamiento para aplicar a estos efluentes, se deberá comprobar cual es la DQO que hay en las corrientes y en función de esta, aplicar el mejor método. Para empezar, se calcula cual es la concentración de carbono orgánico en las corrientes (al considerar el carbono orgánico, se excluye del cálculo el sulfato de amonio, puesto que es un compuesto inorgánico, y que no contiene ninguna fuente de carbono)

6. Medio Ambiente

La tabla 6.3.3 muestra la concentración de carbono orgánico de cada componente en cada corriente:

Tabla 6.3.3. Muestra la concentración de carbono orgánico (en ppm) de cada contaminante en los corrientes a tratar.

C _{orgánico}	Aguas madre de cristalización	Colas de la columna C-502	Colas de la columna C-402	TOTAL
AN	0	2,65·10 ⁹	42836,75	42836,75
ACN	0	34055,73	0,078	34055,80
HCN	0	1745,54	543,4	2288,94

A partir de esta concentración, se puede calcular la cantidad de DQO que se obtendrá en cada corriente. Lo primero es saber cuales son las reacciones de oxidación de los distintos compuestos con el oxígeno. Las reacciones serán de la forma:

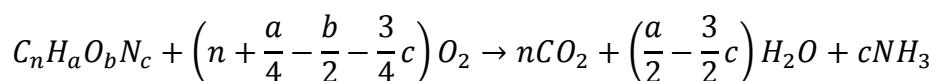


Tabla 6.3.4. Valores de n, a, b y c para los compuestos a tratar (acetonitrilo, acrilonitrilo y ácido cianhídrico).

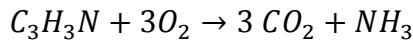
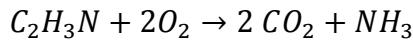
	Acetonitrilo	Acrilonitrilo	Ácido cianhídrico
n	2	3	1
a	3	3	1
b	0	0	0
c	1	1	1

Con estos datos, ya se pueden obtener los moles teóricos de oxígeno necesarios para los diferentes corrientes a tratar.

O ₂
Acetonitrilo 2
Acrilonitrilo 3
Ácido cianhídrico 0,5

 6. Medio Ambiente

Las reacciones de oxidación que se producirán son las siguientes:



Una vez conocidos los moles teóricos de oxígeno necesarios para hacer la oxidación de cada compuesto en cada corriente. Los resultados, se muestran en la tabla 6.3.5.

Tabla 6.3.5. Cantidad de DQO requerida para tratar cada compuesto en las corrientes de tratamiento.

DQO (mg O ₂ /L)	
Acetonitrilo	77444,97
Acrilonitrilo	53160,28
Ácido cianhídrico	1354,90
TOTAL	131.960,16

Como se puede observar, se obtiene para tratar, un corriente de 3,65 m³/h, y una concentración de DQO muy elevada. Además, los compuestos a tratar (la mayoría) son cianuros, cuya concentración es muy baja por legislación (solo se puede verter 1ppm). Por lo tanto, se opta por realizar un proceso de oxidación avanzada Fenton.

6.3.5.1. Proceso Fenton

El proceso Fenton es un proceso químico donde se generan radicales OH· partiendo de una reacción Fe²⁺/H₂O₂ a pH ácido y a temperatura ambiente.



Se produce una generación de radicales OH·; esta generación provoca reacciones secundarias incontroladas que permitirán la descomposición del efluente líquido que se quiere tratar, que puede llegar a ser completa (es decir, que se produzca CO₂ y agua). Este proceso tiene como contrapartida que el catión Fe³⁺ tiene mucha tendencia a precipitar, por lo tanto, se deberá controlar el pH con la finalidad de que el catión se encuentre disuelto. Esto puede ser un problema, ya que la generación de hidroxilos (OH⁻), hará aumentar el pH, por lo tanto, se deberá controlar el pH e ir adicionando ácido para poder mantener el pH lo más bajo posible.

6. Medio Ambiente

Las condiciones de operación óptimas son las siguientes:

- pH ácido -> El óptimo se encuentra entre 2 y 4 (a un pH superior a 5 el Fe^{3+} precipitaría). Se opta por un pH de 2,5.
- Temperatura moderada -> Una ventaja fundamental de este proceso es que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica; concretamente el rango de temperaturas de operación está comprendido entre los 20°C y los 40°C. Se deberá controlar que el proceso no sobrepase los 50°C, ya que a esta temperatura, el agua oxigenada se descompone en agua y oxígeno. Se escoge una temperatura de 30°C (que será la del ambiente, y por tanto, variará a lo largo del año).
- Ratio molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -> El ratio óptimo es 1; si es mayor se favorece la reacción entre el Fe^{3+} y la H_2O_2 ; mientras que si es menor, se produce poca formación de OH^- .
- FeSO_4 -> Se utiliza esta sal para suministrar cationes Fe^{2+} al medio de reacción. Se suministra en una solución diluida al 35 %.
- Agente floculante -> Al finalizar el proceso se deberá añadir un agente floculante para facilitar la precipitación del Fe^{3+} como Fe(OH)_3 , i así poderlo recuperar.

El proceso Fenton tendrá las características que se indican en la figura X.X:

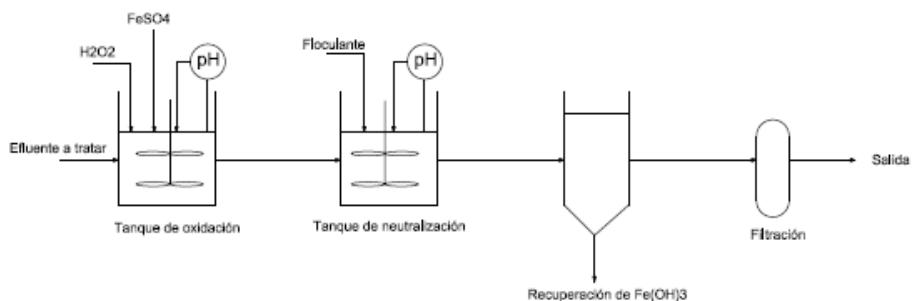


Figura 6.3.2. Esquema del proceso Fenton a seguir

En el primer tanque se da la reacción de oxidación entre los radicales OH^- i los compuestos que se pretende eliminar. Para poder iniciar el proceso, se añade el agua oxigenada (en una solución al 50 % en peso de H_2O_2), que proviene del tanque T-601

6. Medio Ambiente

(donde se encuentra almacenada esta), así como el $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que se suministra diluido al 35% en agua. Asimismo, se añade la cantidad de ácido sulfúrico (al 35%) que permita bajar el pH hasta el punto seleccionada (pH=2,5).

La tabla 6.3.6 muestra las cantidades de reactivos requeridas para tratar el efluente que se dispone de los deshechos de la planta.

Tabla 6.3.6. Cantidad de peróxido de hidrogeno y sulfato de hierro necesario para tratar el efluente.

Caudal volumétrico de efluente (m³/h)	3,65
Concentración de DQO en el efluente (mg O₂/L)	131.960,16
Caudal de H₂O₂ necesaria (m³/h)	0,81
Caudal de FeSO₄·7H₂O al 35% (m³/h)	0,23

Para tener una idea aproximada de la dimensión de las dimensiones del tanque de oxidación se ha buscado el tiempo de residencia típico en estos procesos. De forma bibliográfica se ha hallado que el tiempo de residencia para los cianuros oscila entre los 10 minutos y una hora. Como los compuestos a tratar son complejos (acetonitrilo y acrilonitrilo) se ha decidido sobredimensionar este tiempo y coger un tiempo de 2 horas para el reactor Fenton.

Tabla 6.3.7. Dimensiones del tanque de reacción Fenton.

Tiempo de residencia (h)	2
Diámetro del reactor (m)	1,81
Altura del reactor (m)	4,5
Volumen del reactor (m³)	11,61

Después del reactor Fenton, se dimensiona el reactor coagulador, que es donde se añade el agente floculante y se neutraliza el pH del agua del reactor anterior. Para ello, se usa NaOH (al 50% en peso) y se dimensiona para que el reactor posea un tiempo de residencia de 2 horas (también se sobredimensiona al igual que el reactor anterior).

Tabla 6.3.8. Dimensiones del tanque de reacción coagulador.

Tiempo de residencia (h)	2
Diámetro del reactor (m)	1,14
Altura del reactor (m)	3,5
Volumen del reactor (m³)	3,59

El último paso de este tratamiento consiste en un sedimentador, donde se pretende que sedimente el Fe(OH)_3 formado en el proceso para poder recuperar en forma de sal del Fe presente. El afluente se lleva al alcantarillado, donde pasará a la EDAR municipal y recibirá el tratamiento habitual a este tipo de aguas.

Tabla 6.3.9. Dimensiones del tanque del sedimentador.

Tiempo de residencia (h)	1,2
Diámetro del reactor (m)	1,89
Altura del reactor (m)	2
Área del sedimentador (m²)	2,81
Volumen del reactor (m³)	5,62

6.4. Tratamiento de los residuos sólidos

6.4.1. Introducción

Aunque los residuos sólidos son una parte minoritaria en lo referente al tratamiento de efluentes, no se dejarán de lado. En la planta se realizará una recogida selectiva de los diferentes tipos de residuos, para facilitar su gestión y su reciclaje cuando sea posible.

6.4.2. Legislación

- Decreto Legislativo 2/1991, de 26 de Septiembre de 1991, por el que se aprueba el Texto Refundido de la Legislación Vigente en materia de Residuos Industriales (DOG 27.09.91).
- Decreto 80/2002, de 19 de febrero, regulador de las condiciones para la Incineración de los Residuos (DOG 13.03.02).

6. Medio Ambiente

- Decreto 220/2001, de 1 de agosto, de Gestión de las Deyeciones Ganaderas (DOGC 07.08.01).
- Decreto 161/2001, de 12 de junio, de modificación del Decreto 201/1994, de 26 de julio, regulador de los Escombros y otros Residuos de la Construcción (DOGC 21.06.01).
- Decreto 217/1999, de 27 de julio, sobre la Gestión de los Vehículos Fuera de Uso (DOGC 04.08.99).
- Decreto 93/1999, de 6 de abril, sobre Procedimientos de Gestión de Residuos (DOGC 12.04.99).

6.4.3. Tratamiento de los sólidos generados en la planta de producción de acrilonitrilo

Los residuos generados en la planta de producción de acrilonitrilo, se pueden clasificar en las siguientes categorías según su naturaleza:

1. Residuos sólidos asimilables a urbanos no recuperables

Estos residuos corresponden básicamente a los restos de materia orgánica, y son generados por los propios trabajadores en determinadas áreas de la planta, como por ejemplo, en el comedor. Estos residuos se recogerán en contenedores habilitados para dicha tarea.

2. Residuos sólidos asimilables a urbanos recuperables

Estos residuos corresponden a los restos de papel, cartón y vidrio. Se realiza una recogida selectiva para facilitar el reciclaje y se habilitarán contenedores específicos para facilitar su recogida. Los residuos de papel son generados principalmente en el área de oficinas, y es por esto, que se habilitará un contendor en la misma zona para facilitar su recogida.

El cartón, proviene de los restos de cajas y embalajes y provendrán en su mayoría de la zona de almacén, es por esto que se habilitará allí un contenedor para su recogida.

Por último, el vidrio proviene especialmente de las botellas de bebida y del laboratorio, es por esto que se habilitarán contenedores tanto en el comedor, como en el laboratorio.

Los materiales serán gestionados por una empresa externa que se encargará de su reciclaje, y facilitará los contenedores para realizar la recogida selectiva.

3. Residuos peligrosos

Se consideran residuos peligrosos las tintas de impresión y los fluorescentes, los cuales se recogerán en contenedores específicos habilitados para su recogida.

La recogida y gestión de los residuos sólidos generados asimilables a residuos urbanos asimilables y no asimilables, y los peligrosos será efectuada por la empresa externa GRIÑÓ ECOLÓLGIC, SA. Esta empresa se encuentra certificada por la Agència Catalana de Residus como gestor de recogida y transferencia de residuos y se encuentra ubicada en Constantí (Tarragona). Es una buena opción, ya que al encontrarse cerca de la planta de producción, el coste de transporte se verá reducido considerablemente.

4. Catalizador

El catalizador se recogerá durante la parada de la planta, y principalmente proviene de la zona de reacción (A-200). El catalizador es óxido de bismuto y molibdeno.

En este caso, GRIÑÓ ECOLÓLGIC, SA también se encargará de la recogida y la gestión del catalizador usado en la reacción principal de producción de acrilonitrilo. El catalizador usado en la oxidación catalítica, también será recogido y gestionado por la misma empresa.

El transporte de los residuos sólidos generados en la planta lo llevará la empresa ECOJET, SL. Esta empresa está autorizada por la Agència Catalana de Residus como transportista autorizado y se encuentra en Tarragona, esto facilitará el transporte y hará que sea menos costoso.