2 Introducción

«Sustainable development is development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs»

(Dr. Brundtland, 1987)

2.1. LA INDUSTRIA DEL FLUOR Y DERIVADOS FLUORADOS

El flúor no existe en la naturaleza en forma elemental debido a la alta reactividad de esta molécula, pero es muy abundante en forma combinada. La corteza terrestre contiene entre 0,06 y 0,07 % en peso de flúor, encontrándose este elemento en la decimotercera posición en la escala de abundancia. Numerosos compuestos inorgánicos contienen flúor, pero a escala industrial, sólo tres familias de productos representan posibles materias primas explotables económicamente: criolita natural ($AlF_3.3NaF$), fluorita o espato flúor (CaF_2) y fluorapatito ($Ca_5(PO_4)_3F$). La presencia de compuestos de flúor en muchos minerales y en sus lixiviados originan que las aguas naturales, excepto el agua de lluvia, frecuentemente contengan 0,2 $mg \cdot L^{-1}$ de iones fluoruro. El agua del mar tiene mayor concentración, entre 1 y 1,4 $mg \cdot L^{-1}$. También existen compuestos de flúor en numerosos organismos vivos; en el cuerpo humano, el flúor es un importante elemento traza en dientes y huesos en $1\text{-}2 \cdot 10^{-3}$ % en base seca.

El ácido fluorhídrico es conocido desde finales del siglo XVIII como producto capaz de atacar el cristal. El ácido fluorhídrico anhidro fue obtenido a partir del bifluoruro potásico en 1856 por Fremy. Sin embargo, los usos del ácido fluorhídrico no serían ampliamente extendidos y desarrollados hasta 1930 con la fabricación de fluoruro de aluminio y criolita sintética para la industria del aluminio, la fabricación de fluorocarbonos y el acabado de aceros inoxidables. Desde 1940, el ácido fluorhídrico se ha utilizado para la producción de fluoruros de uranio y como catalizador en la alquilación de

Tabla 2.1. Aplicaciones del ácido fluorhídrico y derivados fluorados.

Sector	Forma Fluorada	Producto Final
Química Fina	Flúor soluble (KF) o intermedios reactivos orgánicos (agentes trifluorometálicos)	Derivados orgánicos aromáticos
Anestesia	HF anhidro y fluoralcoholes	Isofluorano, sevofluorano, halotano
Propelentes médicos	HF anhidro	Gases de fluorocarbonos licuados (1,1,1,2-tetrafluoroetano)
Refrigeración y aire acondicionado	HF anhidro	Gases de fluorocarbonos licuados (1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluorometano)
Fluoropolímeros	Fluorocarbonos (clorodifluorometano)	PTFE, PVDF y otros polímeros
Tratamiento de polímeros	Flúor gas (derivado de HF)	Polímeros
Semiconductores y consumibles electrónicos	Gases fluorados orgánicos e inorgánicos (F_2, NF_3, SiF_4, WF_6, CHF_3, CF_4, C_4F_6)	Flúor no presente en el producto final pero sí en efluentes
Baterías de alto rendimiento	HF anhidro	Hexafluorofosfato de litio
Transformadores de potencia	Hexafluoruro de azufre (SF_6)	Flúor presente en efluentes
Procesado de metales	HF acuoso, SF_6	Flúor presente en efluentes
Refinerías de petróleo	HF anhidro	Catalizador en alquilación, Flúor presente en efluentes

gasolinas. El desarrollo industrial a comienzos de la década de los 70 incrementa la producción de ácido fluorhídrico hasta $1 \cdot 10^6$ toneladas, sin embargo, este crecimiento se ha visto estancado como consecuencia de la reducción de su empleo y la depreciación de algunas actividades industriales en las que su uso era importante.

Actualmente los principales usos del ácido fluorhídrico, los cuales representan el 75% de su consumo total, son la fabricación de fluorocarbonos, la industria de semiconductores, vidrio, alquilación y la fabricación de fluoruro de aluminio y criolita para su aplicación en la industria del aluminio.

En la Tabla 2.1 se muestran las principales aplicaciones del ácido fluorhídrico y de distintos derivados inorgánicos y orgánicos fluorados. Del análisis de las aplicaciones mostradas es posible deducir la importancia que el ácido fluorhídrico y sus derivados tienen en el procesado de distintos productos y servicios fundamentales en el día a día de nuestra vida.

2.1.1. Fabricación de ácido fluorhídrico y derivados fluorados

i. Fabricación de ácido fluorhídrico vía fluorita

Las plantas de producción de ácido fluorhídrico en la Unión Europea se encuentran localizadas en Reino Unido, Alemania, Francia, Italia, Holanda, España y Grecia. La mayoría de estas plantas fueron construidas entre el año 1917 y 1989, sin embargo, en los últimos 15 años han experimentado una notable modernización. La producción de estas plantas varía de 40.000 a 50.000 toneladas/año y son 400 personas las que se encuentran empleadas de forma directa en la fabricación de ácido fluorhídrico (Draft Reference Documento on BAT in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers Industries, 2004).

Los procesos industriales usados actualmente para la fabricación de ácido fluorhídrico están basados en la reacción de ácido sulfúrico y fluorita. Sin embargo, la reserva natural de flúor más importante está constituida por roca fosfática, la cual contiene fluoroapatita ($CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$). Esta fuente de flúor, cuya aplicación más importante es la fabricación de ácido fosfórico, contiene entre un 3% y un 4% de flúor, y su reserva mundial es cinco veces superior que la de la fluorita.

En el tratamiento de la roca fosfática con ácido sulfúrico para producir ácido fosfórico, el flúor puede ser recuperado en forma de ácido fluosilícico diluido. Se han desarrollado numerosas investigaciones con el objetivo de producir ácido fluorhídrico a partir de disoluciones de ácido fluosilícico. Sin embargo, la dificultad de aplicar a escala industrial los procesos desarrollados constituye actualmente una asignatura pendiente de innegable interés en la industria del flúor. En la Figura 2.1 se indica un diagrama de flujo de materiales en la industria del flúor.

Figura 2.1. Flujo principal de materiales en la industria del flúor.

El fluoruro de hidrogeno es producido por medio de la conversión de fluorita usando ácido sulfúrico concentrado a elevadas temperaturas de acuerdo con la siguiente reacción:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HF + CaSO_4 \qquad (2.1)$$

Además, junto con la reacción anterior, se producen una serie de reacciones secundarias como consecuencia de la reacción de las impurezas presentes en la fluorita, dando lugar a la formación de tetrafluoruro de sílice, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, agua y azufre de acuerdo a las siguientes reacciones:

$SiO_2 + 2CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$ (2.2)

$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$ (2.3)

$R_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow R_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (R=Fe, Al) (2.4)

$MS + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2S$ (M=metales) (2.5)

$CH_3(CH_2)_nCOOH + (2n+3)H_2SO_4 \rightarrow (n+2)CO_2 + (3n+5)H_2O + (2n+3)SO_2$ (2.6)

$Fe\ (Reactor) + 2H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (2.7)

$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$ (2.8)

El H_2S formado a través de la reacción (2.5) se transforma completamente en azufre de acuerdo a la reacción 2.8. El agua formada en estas reacciones secundarias es eliminada de la corriente de gases por absorción en ácido sulfúrico.

La fluorita utilizada, denominada de grado ácido, tiene un tamaño de partícula medio de 150 µm y su riqueza es de en torno al 97%. Las principales impurezas que presenta el mineral son SiO_2, S, $CaCO_3$, $Al2O_3$+Fe_2O_3 y H_2O.

Dado que la fluorita es generalmente la materia prima más cara de las dos utilizadas, el proceso se realiza con un exceso estequiométrico de ácido a fin de asegurar la máxima conversión.

El proceso se lleva cabo a través de una operación continua usando hornos rotatorios con calentamiento indirecto. Se introduce SO_3 como oleum, el cual es mezclado con ácido sulfúrico concentrado (95-99% H_2SO_4), agua y sólidos recirculados tras el lavado de gases de proceso. En este punto, se obtiene la mezcla de ácido sulfúrico de alimentación con una concentración entre el 90 y 95% de H_2SO_4. La energía necesaria para llevar a cabo la reacción endotérmica se obtiene por el calentamiento indirecto de las paredes del horno por encima de 450 ºC.

Existen distintas opciones para la obtención de altos rendimientos de producción de HF: precalentamiento de la corriente de ácido sulfúrico, mezcla en un pre-reactor del ácido sulfúrico y la fluorita, calcinación de la fluorita por calentamiento directo con oxígeno a 400-450ºC.

Tabla 2.2. Parámetros característicos de efluentes líquidos en la industria del flúor.

Proceso de fabricación	Unidad generadora	Caudal (m^3/h)	Temperatura (ºC)	PH	[F-] (mg/l)	Sólidos (g/l)
Ácido Fluorhídrico	Venturis finales Hornos	Bajo	23	1,5	300	0
	Venturis redlers	Medio	26	2,5	45	0,3
	Venturis carga anhidrita	Medio	23	8	10	40
Fluoruro de Aluminio	Venturi	Alto	50	1	2000-3000	2,4
Criolita sódica	Torre reactor	Medio	27	5	120	0,05
	Torres calcinación	Alto	40	2,5	170	0,7
	Filtro rotativo	Alto	20	7	40	0,2
Fluoruro sódico	Venturi	Bajo	24	1	350	0
	Sifonados + Filtro	Bajo	22	11	150	1,5
Bi/Polifluoruro Amónico	Depurador Peterson	Bajo	20	1	225	0
Fluoruros Especiales	Conjunto torres de absorción	Bajo	20	2	50	0,15
	Filtros	Bajo	18	1	250 (Cl^-)	0,05

Los gases de proceso contienen, además de polvo y aire, H_2O, SO_2, CO_2, azufre gas y SiF_4, entre otros compuestos, en cantidades dependientes de la calidad de la fluorita utilizada. Así, la instalación para el lavado y condensación de gases consiste normalmente en una columna de pre-purificación con ácido sulfúrico concentrado para la eliminación de partículas y agua y para el enfriamiento de los gases por debajo de 100ºC, un lavador secundario con HF líquido para la eliminación de partículas residuales, H_2SO_4 y agua y para el enfriamiento de los gases por debajo de 20ºC, seguido de una etapa de condensación y una etapa de eliminación final de impurezas mediante destilación.

ii. Fabricación de derivados fluorados

Los derivados fluorados inorgánicos de mayor aplicación son el Fluoruro de Aluminio (AlF_3), Criolita Sódica (Na_3AlF_6), Fluoruro Sódico (NaF), Bifloruro Amónico (NH_4HF_2), Ácido Fluosilícico (H_2SiF_6) y Fluorocarbonos. Del análisis de los efluentes generados en la empresa Derivados del Flúor, S.A. recogidos en la Tabla 2.2 (Chapela, 1999) se desprende que la fabricación del fluoruro de aluminio se presenta como uno de los procesos más relevantes debido a la generación de mayores caudales y concentraciones más altas.

En este sentido, y con el objetivo de entender el origen de la corriente de fluoruros en el proceso de fabricación de trifluoruro de aluminio, se describe brevemente el proceso de síntesis del AlF_3 de acuerdo con el proceso Lurgi, cuyo diagrama de flujo se presenta en la Figura 2.2. El proceso se realiza en dos etapas:

1) Reacción en un reactor de lecho fluidizado con un ciclón de recirculación: el HF líquido es bombeado desde un tanque a un evaporador donde se acondiciona. Como agente de fluidización se utiliza una mezcla de vapores de ácido fluorhídrico y gases de combustión procedentes de la combustión de gas natural con exceso de aire. Ambas corrientes se mezclan y se alimentan al reactor por su parte inferior. Los sólidos que componen el lecho son arrastrados y se separan de la corriente gaseosa en el ciclón.

2) Reacción en un reactor Venturi: a este reactor se alimenta $Al(OH)_3$ seco o parcialmente deshidratado formándose un lecho fluido expandido al inyectar los gases calientes del ciclón de recirculación. El $Al(OH)_3$ reacciona con el HF contenido en la corriente gaseosa y

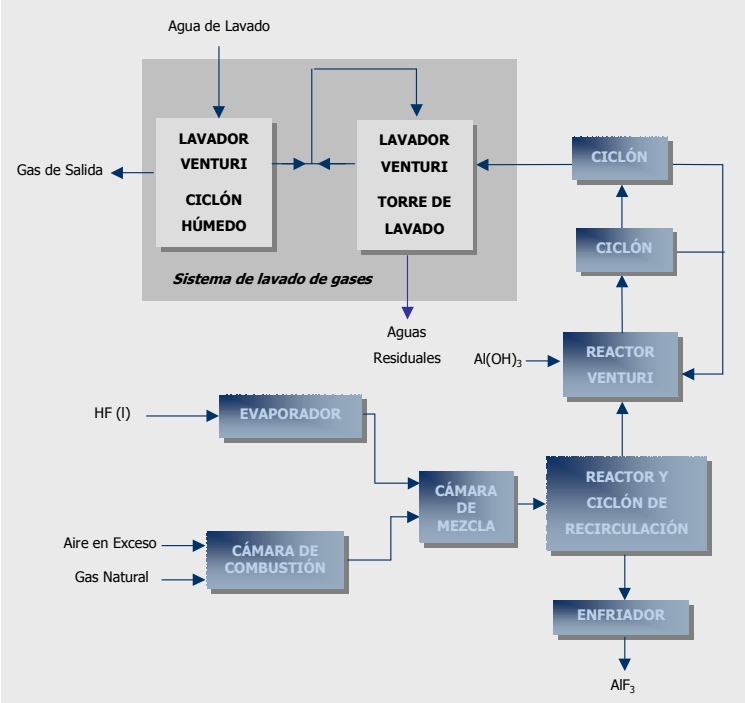

Figura 2.2. Diagrama del proceso Lurgi de fabricación de Trifluoruro de Aluminio.

los sólidos obtenidos salen del Venturi arrastrados por el gas. Se separan de la corriente gaseosa haciéndolos pasar por dos ciclones en serie. Los sólidos recogidos en los ciclones continúan reaccionando, siendo la reacción global exotérmica si el HF se añade como gas y se lleva a cabo entre 400ºC y 600ºC:

2.1.2. Niveles actuales de emisión y consumo

i. Consumo de materiales y servicios

Tal y como se ha indicado anteriormente, la materias primas utilizadas para la producción de HF son la fluorita (CaF_2) y el ácido sulfúrico. Los consumos típicos para la producción de 1 tonelada de HF son 2.100-2.200 Kg de CaF_2 y 2.600-2.700 Kg equivalentes de H_2SO_4 (100%).

Tabla 2.3. Consumo de servicios en la fabricación de HF.

Servicio	Rango de consumo (por tonelada de HF)
Vapor	150 – 800 Kg
Agua de proceso	0,5 – 25 m^3
Agua de refrigeración	30 – 100 m^3
Potencia eléctrica	150 – 300 kW·h
Refrigeración	2-3 x 10^9 J
Combustible	4 – 10 x 10^9 J

Otros productos químicos utilizados en el proceso son NaOH para el lavado alcalino de gases y $Ca(OH)_2$ o CaO para la neutralización de la anhidrita y efluentes líquidos.

En la Tabla 2.3. se muestran los rangos característicos del consumo de servicios para la producción de una tonelada de HF.

ii. Generación de subproductos

En el proceso de fabricación de HF se produce anhidrita ($CaSO_4$) como un subproducto que contiene entre 0,2 y 2,0% de CaF_2 no reaccionado y cantidades inferiores al 1% de H_2SO_4 cuyos contenidos pueden ser minimizados mediante un ajuste de la relación de alimentación, el tiempo de residencia y control de la temperatura en el reactor. Además, dicho subproducto contiene la mayor parte de las impurezas contenidas en la fluorita.

Aproximadamente se producen 3,7 toneladas de anhidrita por tonelada de HF producido. Este subproducto es anhidrita romboédrica, cristalográficamente idéntica a la anhidrita natural.

Los principales usos de ésta son como aditivo del cemento con el objetivo de controlar su velocidad de fraguado. Además, puede ser utilizado como material de construcción o en la minería, siendo necesario un tratamiento previo.

iii. Emisiones

Las principales emisiones en el proceso son partículas de CaF_2, $CaSO_4$ y CaO y/o $Ca(OH)_2$, así como SO_2 y HF.

La emisión de partículas de CaF_2 procede de lo secaderos de fluorita y de la salida de gases, siendo su tratamiento habitual a través de ciclones y filtros. Los valores medios de emisión son de 0,05 a 0,10 $Kg \cdot T^{-1}$ HF, con valores máximos de 0,50 $Kg \cdot T^{-1}$ HF.

Cuando la anhidrita es utilizada como subproducto comercial, por ejemplo en la industria del cemento, en la neutralización se produce la emisión de partículas de $CaSO_4$. Las tecnologías comúnmente utilizadas para su control incluyen ciclones, filtros y lavadores húmedos. Los niveles de emisión medios se encuentran en el intervalo de 0,05 a 0,1 $Kg \cdot T^{-1}$ de HF dependiendo de los diferentes tipos de tratamiento.

Para el control de emisiones de partículas de CaO y $Ca(OH)_2$ durante la manipulación de estas sustancias, se utilizan filtros, siendo sus niveles de emisión inferiores a 0,001 $Kg \cdot T^{-1}$ de HF.

La eliminación de SO_2 y HF de la corriente de gases se realiza habitualmente mediante lavadores húmedos, siendo sus valores de emisión habituales 0,3-0,5 $kg \cdot T^{-1}$ de HF para el SO_2 y 0,005-0,015 $kg \cdot T^{-1}$ de HF para el HF.

Por otro lado, el tratamiento de efluentes fluorados

mediante procesos convencionales de precipitación genera gran cantidad de lodos, cuyas características no permiten su valorización, siendo necesarias su deposición y gestión como residuo.

En el proceso de fabricación de trifluoruro de aluminio, indicado como ejemplo de proceso de fabricación de derivados fluorados, agotada la corriente gaseosa se envía al sistema de depuración constituido por dos lavadores Venturi, una torre de lavado y un ciclón húmedo.

iv. Efluentes líquidos y residuos sólidos

La cantidad de los gases de salida del proceso que necesita tratamiento está directamente relacionada con la composición de la fluorita. En el lavado de estos gases se generan efluentes que contienen fluoruros, cuyos rangos se indican en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Contaminantes en efluentes líquidos en fabricación de HF.

Contaminante	Cantidad
SO_4^{2-}	0,7 – 20 $kg \cdot T^{-1}$ HF
Fluoruros	0,07 – 1 $kg \cdot T^{-1}$ HF
Sólidos en suspensión	0,1 – 1 $kg \cdot T^{-1}$ HF

En el proceso de fabricación de trifluoruro de aluminio, el sistema de depuración de gases genera el único efluente líquido en esta instalación. El gas residual proveniente del último ciclón del sistema de reacción entra a un primer bloque compuesto por un lavador Venturi y una torre de lavado. Allí se pone en contacto con agua procedente del siguiente bloque y parte de la salida que se recircula. El siguiente bloque está constituido por un lavador Venturi y un ciclón húmedo donde se lava con agua procedente del exterior del sistema. El efluente líquido final contiene HF, SO_2 y H_2O además de arrastrar los sólidos ($Al(OH)_3$).

Para la eliminación de fluoruros del agua residual, la tecnología más comúnmente utilizada es la precipitación con distintos reactivos cálcicos en forma de fluoruro cálcico, lo cual genera gran cantidad de lodos, que debido a sus características químicas no es posible reutilizar como materia prima en el proceso de fabricación de HF.

En algunos casos, las aplicaciones de la anhidrita se enfrentan al reto de la competitividad económica y por tanto, sus aplicaciones prácticas son muy limitadas, siendo necesario su vertido.

En la Tabla 2.5 se muestra la clasificación de estos residuos de acuerdo a la Lista Europea de Residuos (ORDEN MAM/304/2002).

Tabla 2.5. Códigos LER de residuos generados en la fabricación de HF. (06 Residuos Pro. Quím. Inorg).

Residuo	Código LER
Lodo de tratamiento efluentes	060503
Residuo de fabricación de ácidos	060199

2.1.3. La fluorita como recurso natural en la industria del flúor

i. Reservas naturales de fluorita

La civilización moderna, sus patrones de desarrollo y estilos de vida, se sustentan en el uso de una gama sumamente amplia de recursos minerales existentes en la corteza terrestre y en los fondos marinos, que son transformados, gracias a la tecnología, en materiales susceptibles de ser usados por la sociedad. En este sentido, en los últimos años se ha puesto de manifiesto la importancia de considerar el límite en el que la corteza terrestre puede suministrar esos minerales, habida cuenta que se trata de recursos no renovables.

En la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano, en Estocolmo, se enfatizó el problema del agotamiento de los recursos «no renovables», se mostraron proyecciones que pronosticaban el colapso definitivo de la especie humana por el agotamiento del petróleo y otros recursos minerales. Más tarde en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo, en Río de Janeiro, la preocupación dominante era la escasez de agua, la pérdida de

diversidad biológica, la desaparición de los bosques, el agotamiento de los recursos del mar y la degradación de las tierras agrícolas. Todos estos considerados recursos renovables. El problema es, en definitiva, de cómo se utilizan los recursos; es un problema de gestión de recursos, gestión que puede ser sostenible o no sostenible. Lo que implica inmediatamente una dimensión fundamental: la temporal. La diferencia entre los recursos está determinada por la escala temporal de renovabilidad de los mismos y su sostenibilidad determinada por la relación entre la tasa de crecimiento de la reserva de los mismos y su tasa de extracción o cosecha. Si las tasas de extracción superan las de crecimiento de la reserva el recurso corre el riesgo de agotarse, y se dirá que su explotación es insostenible.

Tabla 2.6. Reserva mundial de fluorita (millones de toneladas).

País	Reservas	Reservas base
Estados Unidos	No Disponible	6
China	21	110
Francia	10	14
Kenia	2	3
Méjico	32	40
Mongolia	12	16
Namibia	3	5
Rusia	Mínima	18
Sudáfrica	41	80
España	6	8
Otros países	110	180
Total Mundial	**230**	**480**

Schurr y Netschert elaboraron un sistema de clasificación que distingue entre reservas y reservas base. El concepto de reserva base se refiere a la suma total de elementos, minerales o fuentes energéticas, existentes en la corteza terrestre. Es una medida de disponibilidad de minerales puramente física, enormemente amplia. Para el ejemplo concreto del espato flúor, el U.S. Geological Survey (Mineral Commodity Summaries, 2004), ha estimado la reserva base mundial de la fluorita en 480 millones de toneladas, tal y como se indica en la Tabla 2.6. Obviamente la cifra carece de valor práctico, la mayor parte de esos recursos o están en lugares inaccesibles o sus procesos de extracción y concentración son demasiado complejos y por consiguiente caros. Así, si se considera la disponibilidad real o efectiva, definida por la existencia física de recursos comprobados por técnicas de prospección geológica y consideraciones tecnológicas y económicas en relación con la factibilidad de su extracción, transformación, procesamiento y consumo, la reserva mundial se limita únicamente a 230 millones de toneladas.

ii. Producción y consumo mundial de fluorita

La producción mundial de fluorita ha incrementado desde 1950 a 1970, manteniéndose su producción hasta la década de los 90 tal y como se indica en la Figura 2.3.

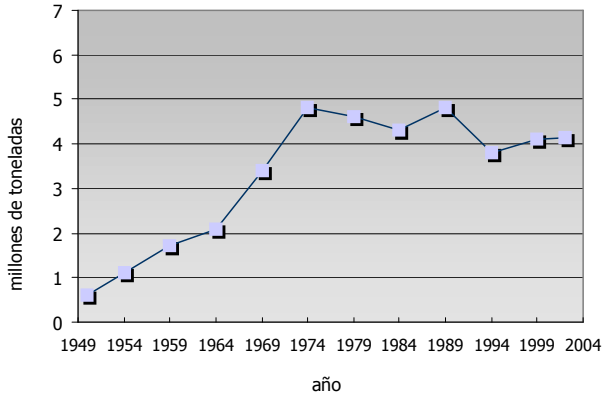

Figura 2.3. Producción mundial de fluorita, 1950-2002. (Word Mineral Statistics, 2004).

El incremento aparente de la producción entre 1950 y 1975, puede ser atribuido, en parte, a una mayor información en cuanto a los datos de algunos países, pero sin duda, el aumento de la producción de acero y aluminio y la fabricación de fluorocarbonos (CFCs) contribuyeron significativamente a dicho incremento. A partir de 1980 se ha mantenido la producción, pues si bien se ha producido un aumento sostenible de la fabricación de acero y aluminio, el mayor uso de ácido fluosilícico ha moderado el crecimiento en la producción. Por otro lado, en el sector químico, la sustitución de CFCs por HFCs en la fabricación de aerosoles y refrigerantes no

ha afectado significativamente a su producción, dado que los requerimientos de espato flúor para su fabricación son mayores.

En el contexto de la Unión Europea, la producción respecto del total mundial representa únicamente el 9,5%, siendo Francia y España los mayores productores como se muestra en la Figura 2.4 (European Mineral Statistics, 2002). Sin embargo, tal y como se desprende de la Figura 2.5, sólo Francia es capaz de autoabastecerse, resultando positiva la relación exportación/importación.

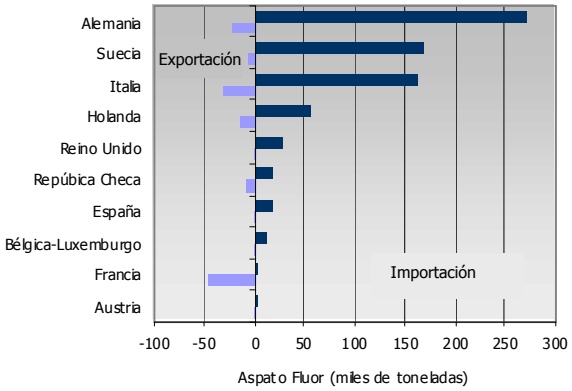

Figura 2.5. Importación-Exportación de Fluorita en la Unión Europea, 2002.

Del análisis de los datos presentados, es posible deducir que, a los ritmos actuales de explotación, y considerando la disponibilidad de fluorita como reserva base, se garantizaría el abastecimiento por lo menos unos 100 años. Este dato temporal se reduce a tan solo 50 años si se considera las reservas útiles actuales, considerando las tecnologías disponibles que permiten la viabilidad técnico-económica de su extracción y trasformación.

En el estudio Mineral Profile Fluorspar (British Geological Survey, 2004), se pone de manifiesto la vulnerabilidad que las reservas de fluorita en el Reino Unido. De las fuentes de obtención de fluorita, únicamente 1 millón de toneladas están disponibles para ser extraídas considerando la viabilidad económica de su extracción y algunas consideraciones ambientales de protección de espacios. Así, estas reservas serán suficientes para los próximos 10 años, considerando que al menos un tercio de las mismas serán importadas. En este contexto, y considerando a China como el mayor productor de fluorita, 11% de la producción mundial en 1982 y 53% en 2002 (European Mineral Statistics, 2002), su importación resulta sencilla. Sin embargo, y especialmente para requerimientos de fluorita «grado ácido», el abastecimiento del mineral desde largas distancias conduce a problemas en su calidad y a un aumento de los costes.

iii. Alternativas tecnológicas a la fluorita natural

Dos son las alternativas que actualmente se presentan a la fluorita natural como recurso para la fabricación de HF y derivados fluorados:

1) Ácido fluosilícico como fuente de ácido fluorhídrico. El ácido fluosilícico (FSA) es producido en grandes cantidades como subproducto en la producción de ácido fosfórico para la fabricación de fertilizantes y

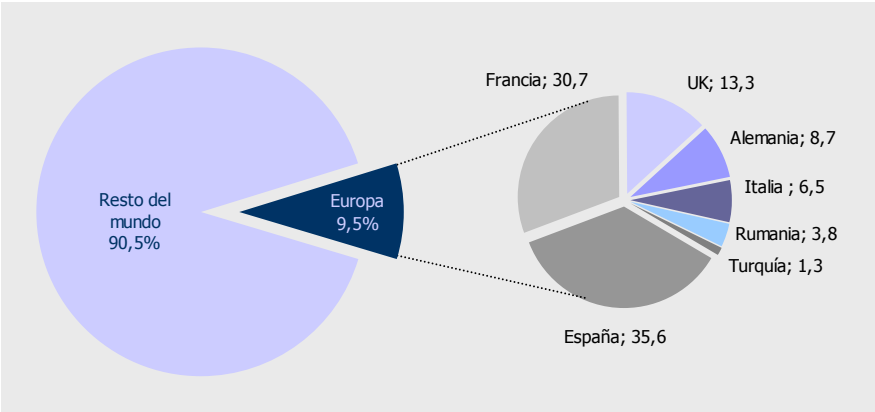

Figura 2.4. Producción de fluorita en la Unión Europea.

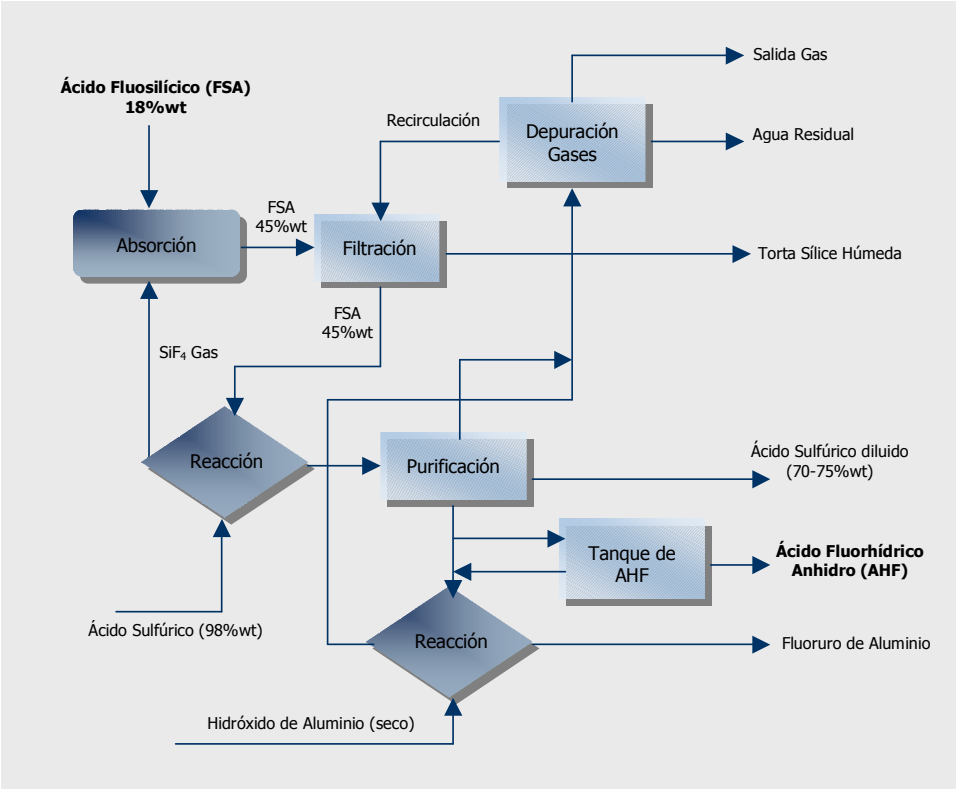

Figura 2.6. Fabricación de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico.

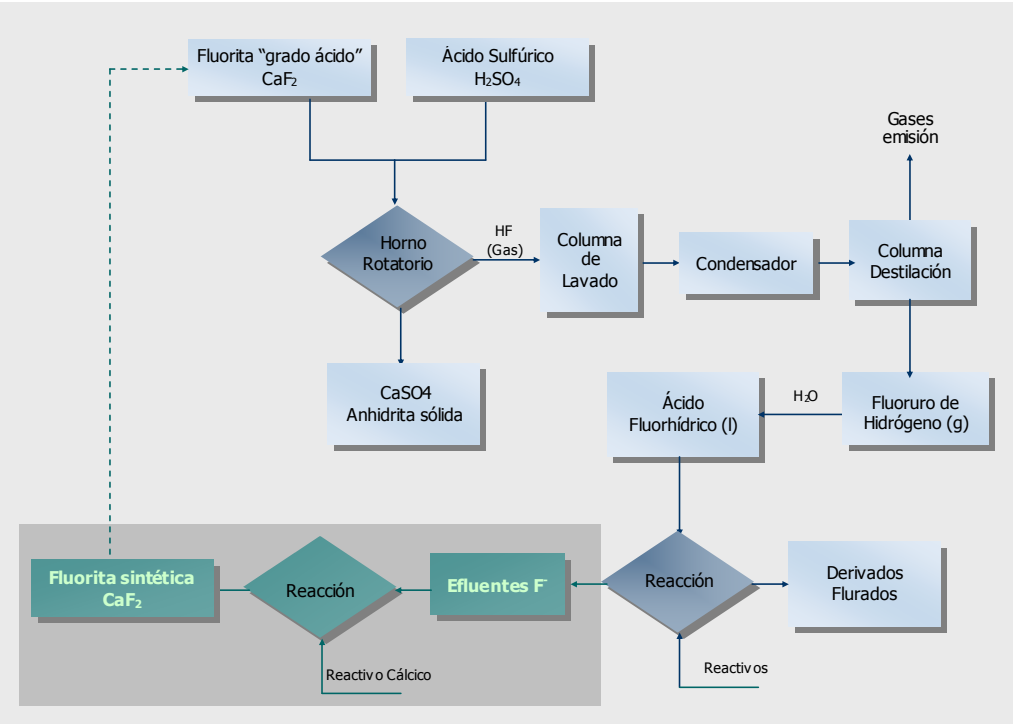

Figura 2.7. Obtención de fluorita sintética mediante la recuperación de fluoruros de efluentes industriales.

de fluoruro de aluminio y fluoración de aguas potables). El ácido fluorhídrico es producido por la descomposición de FSA acuoso en presencia de ácido sulfúrico, produciéndose HF y SiF_4 de acuerdo al diagrama de presentado en la Figura 2.6. Hasta el momento, la producción de ácido fluorhídrico vía ácido fluosilícico es más cara que la vía fluorita, por lo que es necesaria la búsqueda de alternativas más económicas.

2) Fluorita sintética. Son numerosas las posibles fuentes de obtención de fluorita a partir de aguas residuales de procesos industriales y su posterior integración en distintos procesos productivos, incluido el proceso de fabricación de ácido fluorhídrico tal y como se indica en la Figura 2.7.

En este sentido, y englobado en el objetivo de este trabajo, la limitación del proceso estará fuertemente marcada, no sólo por consideraciones de viabilidad económica, sino además por las limitaciones derivadas de los distintos grados de pureza requeridos para cada uno de los procesos.

2.2. GESTIÓN AMBIENTAL CON CRITERIOS DE SOSTENIBILIDAD

El sistema económico basado en la máxima producción, el consumo, la explotación ilimitada de recursos y el beneficio como único criterio de la buena marcha económica ha sido cuestionado en los últimos años. Un planeta limitado no puede suministrar indefinidamente los recursos que esta explotación exigiría. Por esto se ha impuesto la idea de avanzar hacia un desarrollo que permita la mejora de las condiciones de vida y a la vez sea compatible con una explotación racional del planeta que respete el medioambiente. Es el llamado Desarrollo Sostenible.

La definición más extendida de Desarrollo Sostenible es la de la Comisión Mundial sobre Ambiente y Desarrollo (Comisión Brundtland) que en 1987 definió Desarrollo Sostenible como «el desarrollo que asegura las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para enfrentarse a sus propias necesidades», (Brundtland Report, 1987). Según este planteamiento el desarrollo sostenible tiene que conseguir satisfacer a la vez las necesidades del presente, fomentando una actividad económica que suministre los bienes necesarios a toda la población mundial, y satisfacer las necesidades del futuro, reduciendo al mínimo los efectos negativos de la actividad económica, tanto en el consumo de recursos como en la generación de residuos, de tal forma que sean soportables por las próximas generaciones.

Un desarrollo que busca la manera de que la actividad económica mantenga o mejore el medio ambiente, asegura que la actividad económica mejore la calidad de vida de todos, usa los recursos eficientemente, promueve el máximo de reciclaje y reutilización, pone su confianza en el desarrollo e implantación de tecnologías limpias, restaura los ecosistemas dañados, promueve la autosuficiencia regional y reconoce la importancia de la naturaleza para el bienestar humano, puede considerarse un desarrollo sostenible.

En la Cumbre de la Tierra en Río de Janeiro en 1992 las Naciones Unidas establecieron una Comisión para el Desarrollo Sostenible con el objetivo de impulsar el cambio necesario para alcanzar dicho Desarrollo. El resultado final de esta cumbre fue un documento titulado Agenda 21, en el que se define una estrategia general de Desarrollo Sostenible a escala global (Agenda 21, 1992).

En la Unión Europea se elaboró en 1992 el V Programa de acción de la Comunidad en materia medio ambiente con el título «Hacia un desarrollo sostenible» (Resolución del Consejo de 01.02.93, 1993).

Posteriormente el VI Programa de acción de la Unión Europea en materia de medioambiente, bajo el título «Medio ambiente 2010: el futuro en nuestras manos» (Decisión 1600/2002/CE), define las prioridades y objetivos de la política medioambiental de la Unión hasta y después de 2010, y detalla las medidas a adoptar para contribuir a la aplicación de una estrategia en materia de sostenibilidad.

El VI Programa de acción en materia de medio ambiente se concentra en cuatro ámbitos de acción prioritarios: el cambio climático, la biodiversidad, el medio ambiente y la salud y la gestión sostenible de los recursos y de los residuos. En lo que respecta al último de los puntos, el objetivo es velar por que el consumo de los recursos renovables y no renovables no supere el umbral de lo soportable por el medio ambiente mediante la disociación de crecimiento económico y utilización de recursos, mejorando la eficacia de la segunda y reduciendo la producción de residuos. Por lo que se refiere a los residuos, el objetivo específico es reducir su cantidad final en un 20% hasta el año 2010 y en un 50% para 2050.

Las acciones a emprender son las siguientes:

- elaboración de una estrategia para la gestión sostenible de los recursos mediante el establecimiento de prioridades y la reducción del consumo,
- fiscalización de la utilización de los recursos,
- eliminación de las subvenciones que fomentan la utilización excesiva de recursos,
- integración del principio de utilización eficaz de los recursos en el marco de la política integrada de los productos, de los sistemas de concesión de la etiqueta ecológica, de los sistemas de evaluación medioambiental, etc.,
- diseño de una estrategia de reciclado de residuos,
- mejora de los sistemas existentes de gestión de residuos e inversión en la prevención cuantitativa y cualitativa,
- integración de la prevención de la producción de residuos en la política integrada de los productos y en la estrategia comunitaria relativa a las sustancias químicas.

De este modo, y de acuerdo con el objetivo de este estudio, dado que las actuaciones actuales en la explotación de la fluorita natural no renovable supone costes futuros inevitables, se deben buscar formas de compensar el efecto negativo que se está produciendo, en este caso, desarrollando nuevas tecnologías que sustituyan el recurso agotado o susceptible de serlo.

En este sentido, la innovación tecnológica a través de la investigación orientada puede contribuir considerablemente a la mejora de la sostenibilidad. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que uno de los objetivos de la innovación ante este reto de mayor sostenibilidad y mejora ambiental es el desarrollo de tecnologías limpias, tecnologías capaces de evitar la producción de efectos contaminantes que dañen el medio (Vegara i Carrió, 1997).

2.2.1. Gestión ambiental en la industria del flúor

Las actividades interaccionan en el medio que las rodea. Tradicionalmente las actividades industriales derivadas de la industria del flúor han sido consideradas como parte activa en su contribución al deterioro del medio natural a través del consumo de recursos naturales, como fuente de contaminación, como productora de residuos, etc.

En los últimos años, algunos productos fluorados han sido sometidos a distintas restricciones legales por consideraciones medioambientales. El ejemplo más representativo lo constituyen los clorofluorocarbonos (CFCs), los cuales, desde las primeras hipótesis realizadas por Molina y Rowland en 1974 sobre la capacidad precursora de reacciones fotoquímicas en la alta atmósfera de las moléculas de Clorofluorometano 11 (CCl_3F) y Clorofluorometano 12 (CCl_2F_2) causantes de la descomposición del ozono estratosférico han sido paulatinamente sustituidas. Así, en el Protocolo de Montreal de 1987 se acordó la limitación, en producción y consumo, antes del 1 de enero de 1996.

Desde entonces, otras sustancias fluoradas han sido objeto de limitaciones ambientales debido a sus efectos adversos para el entorno. La Comisión Europea, mediante el Reglamento (CE) nº 2037/2000, ha establecido una limitación a la producción, importación, exportación,

comercialización, uso, recuperación, reciclado y regeneración de, entre otros, los (productos o equipos que contienen) clorofluorocarburos (CFC), otros clorofluorocarburos totalmente halogenados, los hidrobromofluorocarburos y los CFC.

Todos estos controles han supuesto y supondrán cambios significativos en los modelos de producción de la industria del flúor, introduciendo consideraciones ambientales en todas las políticas y actuaciones empresariales. Lo anterior constituye una clara muestra de cómo tradicionalmente la industria ha tomado en consideración las cuestiones ambientales bajo circunstancias de presión, y de cómo en la mayor parte de los casos se ha respondido mediante planteamientos «reactivos» mediante la introducción de enfoques correctivos.

En el caso concreto del objeto de este trabajo, las limitaciones legales de descarga de los efluentes fluorados ha supuesto la introducción de técnicas de tratamiento al final de la línea, «end-of-pipe», resultando ser poco eficaces, parciales y corto plazo, generando costes, o en el mejor de los casos, disminuyendo los beneficios ambientales y económicos de una eficiente gestión ambiental. En la actualidad, el medioambiente constituye un factor determinante de competitividad empresarial, hasta el punto que la atención al medio ambiente puede llegar a determinar la supervivencia de una empresa, considerándose un elemento más de gestión. En este sentido, la industria del flúor debe optar por la incorporación a la gestión de sus compañías de criterios que permitan prevenir y minimizar los efectos ambientales negativos de los procesos. Estos criterios están basados en distintas vías de actuación, las cuales pasan, entre otras, por la adopción de prácticas de minimización de corrientes residuales y la implantación de mejores técnicas.

La opción por estas prácticas ofrece cuantiosas ventajas que abarcan desde beneficios económicos (ahorro de costes asociados a gestión de corrientes residuales, uso de recursos e incremento de la ecoeficiencia), pasando por mejoras en la imagen empresarial, seguridad y salud de los trabajadores e incluso como fuente de oportunidades (subvenciones públicas, ventajas fiscales, competitividad, etc.).

i. Minimización de corrientes residuales

Tal y como se ha mencionado, el control de la contaminación se puede abordar desde dos estrategias básicas: el tratamiento de los residuos producidos, previo vertido o almacenamiento, y la adopción de medidas que eviten o minimicen la eliminación de los mismos. La primera se encuentra dentro del marco genérico de las soluciones correctivas, mientras que la segunda configura un enfoque más avanzado en la política de residuos, que se inscribe dentro del ámbito de la prevención.

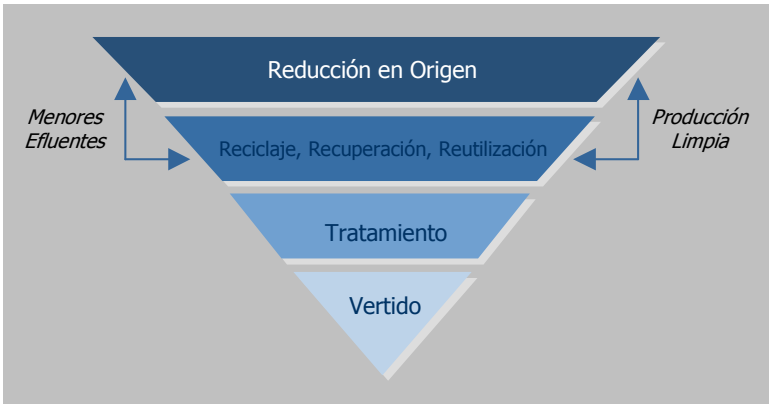

Figura 2.8. Estrategia global de gestión de residuos.

La exigencia creciente de las reglamentaciones medioambientales ha desempeñado, en los países más desarrollados, un papel fundamental en este sentido, ya que la necesidad de alcanzar niveles de emisión de contaminantes cada vez más restrictivos ha impulsado la investigación hacia la mejora continua de los procesos de fabricación, para minimizar la producción de residuos, y hacia el aprovechamiento de estos vía recuperación, reforzando de esta forma el interés en la industria por las materias primas, la energía y los servicios esenciales como el agua (Rodríguez e Irabien, 1999).

Minimizar implica la implantación de actuaciones de reducción, reutilización y reciclaje en origen que faciliten la disminución de las emisiones en cantidad y/o peligrosidad, posibilitando un balance ambiental favorable y la prevención de la contaminación, al tiempo que se incrementa la rentabilidad empresarial.

La Figura 2.8 muestra la jerarquía de actuación en materia de gestión de residuos, a partir de la cual, puede establecerse la relación que conduce a la minimización como estrategia de gestión ambiental. Esta jerarquía comienza con la reducción del contaminante en la fuente (estrategia de prevención), recuperación, reciclaje, reutilización, tratamiento ambiental adecuado y vertido controlado.

ii. Mejores Técnicas Disponibles

Un aspecto básico en la gestión ambiental es la implantación de mejoras en la técnica utilizada. Dicho establecimiento de mejoras técnicas puede enfocarse mediante la sustitución de la técnica existente por otra menos contaminante o bien mediante la sustitución de la técnica existente por la Mejor Técnica Disponible (MTD).

En el ámbito legislativo, así como en otros proyectos ambientales, es posible encontrar algunos hitos que permiten contextualizar política y normativamente las MTD a nivel Europeo.

El V Programa comunitario de Política y Actuación en materia de medio ambiente «Hacia un desarrollo sostenible», aprobado por la Comisión el 18 de marzo de 1992, pone de manifiesto que uno de los elementos en el que debe basarse la relación entre la política ambiental e industrial es el uso de la mejor técnica al alcance.

En el Reglamento (CE) Nº 761/2001 del Consejo, de 19 de marzo de 2001, por el que se permite que las organizaciones se adhieran con carácter voluntario a un sistema comunitario de gestión y auditoria medioambiental (EMAS), se afirma que dichas organizaciones deben comprometerse a la mejora continua en sus actuaciones ambientales y, por ello, pone como referencia los niveles de impacto asociados a la aplicación de las MTD (y a niveles económicamente viables), como niveles que se deben conseguir.

La Directiva 96/61/CE del consejo, de 24 de septiembre, relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación (IPPC), pone en consideración que las MTD deben tomarse como referencia para determinar los valores límite de emisiones y las prescripciones técnicas de una actividad.

La Decisión nº 2179/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de septiembre e 1998, relativa a la revisión del V Programa Comunitario antes mencionado, considera un objetivo prioritario la concienciación de la industria en la problemática medioambiental, mediante, entre otras actuaciones, la información de las MTD y tecnologías más limpias.

Por último, el VI Programa de Acción Comunitario en materia de Medioambiente, establecido por la Decisión nº 1600/2002/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 22 de julio de 2002, en su meta de promover modelos sostenibles de producción y consumo, se indica la necesidad de fomentar el uso de las mejores técnicas disponibles como estrategia básica para el respeto a la biodiversidad, que representa en este programa una de las metas básicas.

Así, entendiendo por MTD «*la fase más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y sus modalidades de explotación, que demuestre la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir, en principio, la base de los valores límite de emisión*

destinadas a evitar y, si esto no fuese posible reducir, en general, las emisiones y su impacto en el conjunto del medioambiente» (Directiva 96/61/CE, 1996), la determinación y aplicación de manera concreta de las MTD resulta fundamental en el contexto de la Directiva IPPC.

2.2.2. Documentos BREF en relación a la Directiva IPPC

i. IPPC y Mejores Técnicas Disponibles

Tradicionalmente, la legislación ha supuesto la principal fuerza para la mejora ambiental (Hillary y Thorsen, 1999). Sin embargo, el tipo de regulaciones es extremadamente importante. Mientras los valores límite de emisión son necesarios en ciertos aspectos, las regulaciones basadas únicamente en este concepto son insuficientes para favorecer el Desarrollo Sostenible en la Unión Europea.

En los últimos años se ha impuesto la tendencia a establecer mecanismos de control voluntarios que permiten una gestión ambiental responsable por parte de la empresa. Muchos de estos mecanismos están basados en Sistemas de Gestión Ambiental (SGA) como las ISO 14.001 y el Reglamento EMAS (Eco-Management and Audit Scheme) (Reglamento (CE) Nº 761/2001). Sin embargo, dichas herramientas, de carácter voluntario, no han sido suficientes para alcanzar los objetivos fijados.

Un intento por mejorar este problema es el desarrollo de la Directiva IPPC de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (Directiva 96/61/CE).

Antes de la adopción en septiembre de 1996 de la Directiva 96/61/CE de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, la contaminación del aire, aguas y vertido de residuos estaban regulados independientemente en la mayor parte de los estados miembros de la Unión Europea (O'Malley, 1999). Así, el objetivo de la Directiva IPPC, transpuesta al ordenamiento jurídico español en la Ley 16/2002 de 1 de julio de 2002, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, es evitar, reducir y controlar la contaminación de determinadas actividades sobre la atmósfera, el agua y el suelo mediante el establecimiento de un sistema de prevención y control integrados de la contaminación.

Esta ley supedita la puesta en marcha de las instalaciones incluidas en su ámbito de aplicación a la obtención de una autorización que se concederá de forma coordinada entre las diversas autoridades competentes que intervienen en el procedimiento.

Por tanto, su finalidad es una protección del medio ambiente en su conjunto a través de mediadas que eviten o al menos reduzcan las emisiones de las actividades industriales al fin de alcanzar un nivel óptimo de protección teniendo en cuentan las Mejores Técnicas Disponibles y las características técnicas de la instalación, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente. Su aplicación tiene en cuenta asimismo, otros objetivos comunitarios, como la competitividad de la industria comunitaria, contribuyendo así al desarrollo sostenible.

Para su aplicación se han establecido seis categorías principales de actividades industriales: energía, producción y procesado de metales, industria de minerales, industria química, gestión de residuos, y otras actividades como papel, curtido y ciertas actividades agrícolas. Concretamente, en el Anexo I de la Directiva, bajo el epígrafe «*Industria Química para la fabricación de productos químicos inorgánicos de base*» se cita el ácido fluorhídrico como sustancia cuyo proceso de producción debe someterse a prevención y control integrado en relación con esta Directiva.

En la práctica de la Directiva IPPC la aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles juega un papel fundamental en la medida en que la posibilidad de utilización de estas tecnologías sienta las bases para la determinación de los valores límite de emisión (VLE).

El concepto de «Mejores Técnicas Disponibles» (MTD), trascrito del apartado 11 del artículo 2 de la Directiva, puede aclararse adicionalmente tomando en consideración las siguientes definiciones:

- 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, tomando 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 par 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 tomarse en consideración 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. Entre estos aspectos:

- uso de técnicas que minimicen la generación de residuos.

- uso de sustancias menos peligrosas y la de obtención de materias primas que conduzcan a la generación de residuos con un menor grado de contaminación.

- desarrollo de las técnicas de recuperación y reciclado de sustancias generadas y utilizadas en el proceso, y de los residuos, cuando proceda, teniendo en cuenta que siempre que ello sea posible la vía de actuación más adecuada debe encaminarse a la reducción en origen, esto es, a una prevención más que a una corrección.

- procesos, instalaciones, o métodos de funcionamiento que hayan dado pruebas positivas a escala industrial. Se trata de optimizar el proceso o el método de funcionamiento, de manera que la generación de residuos y las sustancias potencialmente contaminantes sean mínimas bajo la necesidad de prevenir o reducir al mínimo el impacto global de las emisiones y los riesgos en el medio ambiente. Para esto, se deben tener en cuenta los avances técnicos y la evolución de los conocimientos científicos.

- estudio del volumen, carácter y efectos de las emisiones.

- determinación del consumo y naturaleza de las materias primas (incluido el agua) utilizada en procedimientos de eficacia energética teniendo en cuenta la cada vez mayor limitación de los recursos.

ii. Documentos BREF en la Industria del flúor

Elaborados en el marco del EIPPCB (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau), incluido a su vez en el Instituto de Estudios para la Prospectiva Tecnológica (IPTS), los documentos BREF o documentos de referencia con respecto a las Mejores Técnicas Disponibles es el resultado de un intercambio de información llevado a cabo por un Grupo Técnico de Trabajo (TWG) constituido para el desarrollo de dicho documento.

Un documento BREF contiene las conclusiones establecidas respecto de las MTD en un determinado sector. Estos documentos BREF ofrecen información a autoridades competentes de los Estados Miembros, a operadores industriales, a la Comisión y a la opinión pública de la guía para la concesión de la Autorización Ambiental Integrada en el marco de la Ley IPPC (IPPC BREF Outline and Guide, 2004).

Los documentos de referencia sobre las MTD, aunque no establecen normas jurídicamente vinculantes, tienen por objeto proporcionar información sobre los niveles de emisión y de consumo que pueden alcanzarse con técnicas específicas.

El proceso de aprobación de los Documentos BREF

puede resumirse esquemáticamente a través de la Figura 2.9, en el que se muestra como a través de la labor de distintos Grupos Técnicos de Trabajo (TWG) se elabora un primer documento borrador denominado DRAFT (borrador) para, posteriormente y desde un punto de vista técnico, obtener un documento consensuado: la propuesta de BREF. En último término, en el llamado Forum de Intercambio de Información (IEF), establecido por la Comisión Europea y formado por representantes oficiales de ésta, así como de la industria y de los Estados Miembros, son tratadas las propuestas de BREF presentadas y, formalmente aprobados los BREFs correspondientes para cada sector.

La elaboración de los BREFs, se desarrolla inicialmente para las actividades incluidas e el Anexo I de la Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre, relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC).

Para la aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles a través de los Documentos BREF, se pueden identificar dos niveles de análisis y determinación de MTD (Geldermann y Rentz, 2004):

1er nivel: Determinación general de MTD para un determinado sector en el ámbito de la Unión Europea.

2º nivel: Aplicación local de MTD identificada durante el proceso de solicitud de autorización tomando en consideración las características propias de la instalación.

Para la determinación de las MTD, caracterizadas por la selección de la técnica concreta y los niveles de emisión y consumo asociados, o rango de niveles, es necesario un análisis de un proceso iterativo constituido por varias etapas (AJH/EIPPCB/LVIC-AAF_Draft_2, 2004):

- identificación de los puntos ambientales más relevantes para un sector determinado,
- examen de las técnicas más importantes con objeto de dirigir dichos puntos ambientales,
- identificación de los niveles óptimos ambientales de las distintas instalaciones en base a la información disponible tanto en la Unión Europea como a escala mundial,
- examen de las condiciones bajo las cuales son alcanzados los niveles óptimos (costes, cross media, main driving forces implicados en la implantación de la técnica),
- selección de la MTD y los niveles de emisión y consumo asociados al sector concreto en un sentido general,

La Tabla 2.7 pertenece al European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, y corresponde al

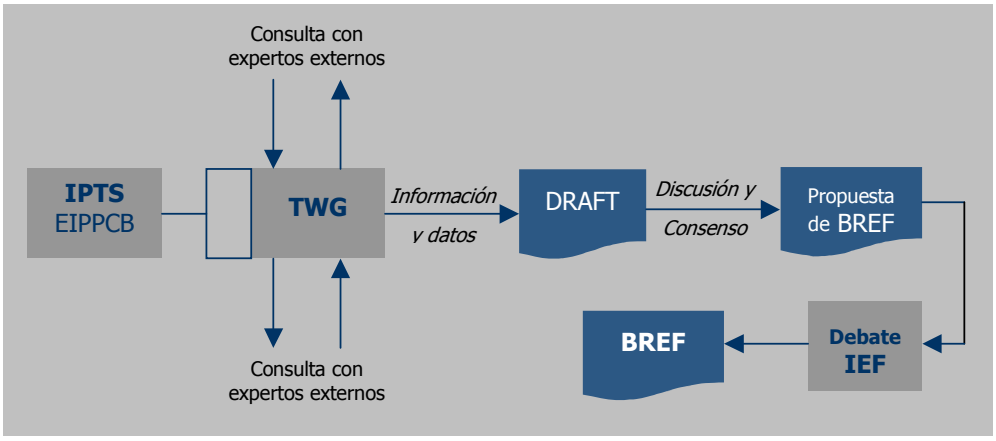

Figura 2.9. Proceso para la aprobación de los documentos BREF.

estado de elaboración de los documentos BREF para cada uno de los sectores objetivo a día 20 de abril de 2005. (http://www.eippcb.jrc.es)

En lo que se refiere al sector de la industria del flúor, los documentos BREF que, en principio, cabría tomar en consideración son los documentos de códigos LVIC-AAF (Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids & Fertlisers) y CWW (Common waste water and waste gas treatment and management systems in the chemical sector). Como se deduce de la Tabla 2.7 el documento BREF LVIC-AAF se encuentra como documento DRAFT (borrador) en la Oficina Europea de IPPC, y por tanto no constituye una publicación oficial de la Unión Europea y no refleja necesariamente la posición de la Comisión Europea. Además, el documento BREF CWW se encuentra oficialmente aprobado y constituye un Documento de Referencia BREF que debe ser considerado de acuerdo al Anexo IV de la Directiva cuando se determinen las MTD.

Una de las características fundamentales de los Documentos BREF es su carácter dinámico. Dado que las MTD van cambiando con el tiempo, los documentos pueden ser revisados y actualizados cuando resulte necesario, pudiéndose recibir observaciones y sugerencias a la Oficina Europea de IPCC del Instituto de Estudios para la Prospectiva Tecnológica.

Además, definidas las MTD para cada sector, la aplicación local de una tecnología concreta dependerá de diversos factores susceptibles de ser considerados, entre ellos, las características de la instalación, las condiciones del entorno y la viabilidad económica serán determinantes.

I. Documento BREF relativo a Grandes Volúmenes de Productos Químicos Inorgánicos (LVIC-AAF)

Las conclusiones preliminares del LVIC-AAF se pueden presentar en dos niveles: MTD generales (aplicables al sector en su conjunto) y MTD específicas (aplicables a procesos y actividades específicas).

1) MTD generales: se consideran en este punto MTD

Tabla 2.7. Estado de elaboración de Documentos BREF (20 abril 2005).

Sector	Documento disponible
Industria del papel y pasta de papel	BREF (12.01)
Industria de producción de hierro y acero	BREF (12.01)
Producción de cemento y cal	BREF (12.01)
Sistemas de refrigeración	BREF (12.01)
Fabricación de cloro-álcali	BREF (12.01)
Industria de metales férreos	BREF (12.01)
Industria de metales no férreos	BREF (12.01)
Industria de fabricación de vídrio	BREF (12.01)
Curtido de cueros y pieles	BREF (02.03)
Textil	BREF (07.03)
Sistemas de contol	BREF (07.03)
Refinerías	BREF (02.03)

Tabla 2.7. (*Continuación*) Estado de elaboración de Documentos BREF (20 abril 2005).

Sector	Documento disponible
Grandes volúmenes de productos químicos orgánicos	BREF (02.03)
Herrerías y fundición	BREF (07.04)
Ganadería intensiva	BREF (07.03)
Emisiones del almacenamiento de productos peligrosos	BREF (01.05)
Tratamiento de gases y aguas residuales en la industria química	BREF (02.03)
Temas económicos	FD (11.04)
Grandes instalaciones de combustión	FD (11.04)
Grandes volúmenes de productos químicos inorgánicos (amoniaco, ácidos, fertilizantes)	D2 (03.04)
Grandes volúmenes de productos químicos orgánicos (sólidos y otros)	D1 (08.04)
Mataderos y subproductos animales	BREF (11.03)
Procesos de leche, alimentación y bebida	D2 (05.03)
Cerámicas	D1 (10.04)
Gestión de residuos de la actividad minera	BREF (07.04)
Tratamiento de superficie de metales	D2 (04.04)
Tratamiento de superficie de disolventes	D1 (05.04)
Incineración de residuos	D2 (03.04)
Recuperación / tratamiento de residuos	D2 (01.04)
Química fina inorgánica	D1 (09.04)
Química fina orgánica	D2 (12.04)
Polímeros	D1 (09.04)
Eficiencia energética	2003

= BREF Formalmente adoptado | = BREF Finalizado | = Final Draft REF; | = en Trabajo Draft BREF; | = Trabajo empezado

para la gestión ambiental y la reducción, en un sentido general, de emisiones al aire, agua y residuos sólidos.

Algunas herramientas que favorecen las MTD en la gestión ambiental consisten en la implantación y adhesión a un Sistema de Gestión Ambiental (SGA). Por otro lado, en cuanto a las reducciones al aire, agua y suelo son consideradas MTD la mejora de eficacia energética, la segregación de corrientes o la implantación de sistemas de gestión de residuos, entre otras.

2) MTD específicas: En el sector específico del ácido fluorhídrico las MTD pueden suponerse agrupadas en tres puntos: medidas integradas en el proceso, valorización de subproductos y técnicas de eliminación al final de la línea.

Las medidas integradas en el proceso se centran fundamentalmente en la eficiencia energética, teniendo en cuenta las necesidades de aporte de calor para llevar a cabo la transformación principal y dadas las características de la alimentación y el producto, así como el gran tamaño del equipo que inhibe la entrada de calor.

En relación con las técnicas de eliminación, la absorción de HF en los gases de salida se plantea mediante dos etapas usando agua y álcali. Igualmente para la absorción de HF, SO_2 y CO_2 se plantea un sistema similar al anterior variando el control del proceso mediante la selección del pH adecuado.

Finalmente, como valorización de subproductos, es considerado como MTD el uso del ácido fluosilícico en la fluoración de agua potable, en la producción de sodio, potasio, magnesio, plomo, cobre, zinc, amonio, fluoruro sódico, criolita, hexafluoroaluminato de potasio, fluoruro de aluminio, para la producción de aluminio o recuperación de HF y SiO_2. Además, se plantea la valorización de la anhidrita como yeso, aditivo en la industria del cemento, agricultura, ladrillos. A pesar del reconocimiento de las dificultades que tiene la anhidrita para ser introducida en el mercado, el depósito en vertedero de este subproducto no está considerado como una MTD.

II. Documento BREF relativo a Sistema de Gestión y Tratamiento Común de Aguas y Gas Residual en la Industria Química (CWW)

La industria química cubre un rango amplio de empresas: pequeñas empresas con una o pocas fuentes de emisión de residuos y empresas con numerosas y complejas corrientes residuales. Resulta muy improbable que dos industria químicas, con rangos de producción similares, presenten una situación ambiental, cualitativa y cuantitativamente comparable respecto de sus emisiones, por lo que para describir una MTD para sus sistemas de tratamiento se plantean las distintas industrias químicas como un sector en su conjunto.

El documento BREF CWW presenta las MTD para la aplicación de un sistema de gestión y tratamiento común de aguas y gases residuales en la industria química. La implantación de MTD en plantas de nueva instalación no resulta normalmente un problema, sin embargo, en las plantas existentes, su establecimiento no es fácil dada la infraestructura y las condiciones locales (BREF CWW, 2003). En este sentido, el documento BREF no distingue entre plantas nuevas y existentes, entendiendo que esta distinción no ayuda a la mejora de la situación ambiental respecto de las instalaciones industriales. Por tanto, el análisis de la selección tecnológica, especialmente para las instalaciones existentes, es básico para la aplicación correcta de las consideradas MTD.

2.3. DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS SOSTENIBLES

2.3.1. Ingeniería química sostenible

En los últimos años ha aumentado la percepción de que la sociedad actual, y la industria química en particular debe ser sostenible. Los procesos y desarrollos tecnológicos actuales siguen siendo aún perjudiciales para el medio ambiente, están marcadamente orientados al crecimiento económico, y además son vulnerables a las necesidades y los cambios sociales, especialmente a las regulaciones y normativas.

A principios de la década de los 60 comenzó a tomarse en consideración el efecto que la actividad humana tiene en el medio ambiente, y que el rápido crecimiento económico de las sociedades más ricas podía impedir el desarrollo de las sociedades más pobres.

En este contexto, muchos de los problemas acaecidos en los últimos 40 años podrían haberse evitado limitando el bloqueo al «desarrollo deseable» por una parte, y aumentando el conocimiento y mejorando la gestión del «desarrollo indeseable» por otra (Korevaar, 2004).

Esta percepción invitó a la discusión a cerca de qué tipo de desarrollo podría favorecer el crecimiento económico, a la vez que favorecer el desarrollo social manteniendo un balance equilibrado con la naturaleza. Este desarrollo fue definido como «desarrollo sostenible» en el informe de la ONU «Nuestro futuro común» (World Commission on Environment and Development, 1987).

Para abordar los desafíos que presenta el desarrollo sostenible es necesario un nuevo enfoque, incluyendo nuevas tecnologías y nuevos modos de uso de las tecnologías. Se trata de un cambio para la sociedad en su conjunto, para la industria, y para la ciencia y la ingeniería en particular. En este nuevo cambio, en este nuevo enfoque, la ingeniería química juega un papel fundamental (Vanselaar, 2003).

i. Los retos de la industria química ante el desarrollo sostenible

Se puede afirmar sin temor a la exageración que la vida moderna y cualquiera de los aspectos que la caracterizan, sería imposible sin los conocimientos que proporcionan la química y la ingeniería química como ciencia y sin la producción industrial de productos químicos y materiales sintéticos.

Junto a estos efectos beneficiosos, motores de la producción química, resulta también patente que las sociedades más desarrolladas se han hecho muy sensibles a todo aquello que pueda afectar a la calidad ambiental, dañada por diversas formas de contaminación y golpeada por incidentes que causan graves daños a las personas o al entorno.

Las diversas formas de contaminación, así como los incidentes graves que tienen lugar en forma de explosiones, incendios, intoxicaciones masivas, tienen con gran frecuencia su origen en algunas sustancias químicas. La contaminación de la atmósfera, ríos, lagos, océanos, aguas subterráneas y suelos, así como el efecto invernadero, la reducción de la capa de ozono, son atribuidos a la producción química. Se ha creado así una opinión generalizada que contempla la química como una grave amenaza (Mestres, 2005).

Históricamente, la industria, especialmente la industria química, ha dirigido su rumbo hacia la sostenibilidad a través de la presión social en torno a su impacto en la salud pública. En la actualidad, dichas presiones y necesidades sociales, no sólo están dirigidas a la prevención de los impactos potenciales en la salud, sino también en el medio ambiente (Sikdar, 2003). Las imposiciones sociales y el cada vez mayor convencimiento de la necesidad de un desarrollo sostenible, plantea la necesidad de afrontar distintos cambios por parte de la industria química.

Los cambios en la industria química ante el reto del desarrollo sostenible deben dirigirse desde las mejoras en los procesos y productos existentes al desarrollo de nuevos productos y procesos, más sostenibles y que permitan mayor equidad, prosperidad y una situación estable a nivel mundial.

En este contexto Anastas y Wagner postularon los doce principios de la química sostenible, conocidos como «The Twelve Green Chemistry Principles», cuya aplicación pretende ser la base para la consecución de una industria química sostenible:

1. Es mejor prevenir la formación de residuos que tratarlos o limpiar tras su formación.

2. Lo métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.

3. En la medida en que sea posible, se deben diseñar metodologías para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad para seres humanos y medioambiente.

4. Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una toxicidad escasa.

5. Las sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) deben resultar innecesarias en lo posible y, cuanto menos deben ser inocuas.

6. Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación a sus impactos ambientales y económicos y minimizadas. Los métodos sintéticos deben ser llevados a término a temperatura y presión ambiente.

7. Las materias de partida deben ser renovables y no extinguibles, en la medida que esto resulte practicable técnica y económicamente.

8. La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe ser evitada en cuanto sea posible.

9. Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los estequiométricos.

10. Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su función, no persistan en el ambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inertes.

11. Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el monitoreo a tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.

12. Las sustancias y las formas de su uso en un proceso químico, deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes químicos, incluyendo emisiones, explosiones e incendios.

Por tanto, el papel de la industria química ante este reto se puede resumir en tres puntos básicos (Vanselaar, 2003):

- desarrollar compuestos y materiales para nuevos productos y actividades sostenibles,
- favorecer el desarrollo pero de una manera sostenible, lo que implica una reducción drástica del uso de recursos en la producción y aplicación de productos,
- desarrollar productos y procesos adecuados a los mercados y condiciones de los países en desarrollo, que contribuya a la generación de riqueza y bienestar.

Al mismo tiempo, si bien la industria química se ha adaptado a los cambios en el mercado y a las nuevas condiciones sociales surgidas de la globalización, debe continuar haciéndolo de una forma viable y rentable bajo unas condiciones que cambiarán sustancialmente y a pasos agigantados. Ante esta nueva coyuntura deben producirse cambios en el modo de operar de la industria química:

- en el modo en el que se desarrollan los procesos y productos, mediante la utilización de instalaciones modulares.
- en el modo de proceder al cambio de escala de los procesos, no sólo aumentando el tamaño de los equipos, que implica complicadas reglas de escalado, sino a través de cambios en la arquitectura de los procesos, favoreciendo los procesos en paralelo por medio de grandes ensamblajes de «production on a chip» derivados de las instalaciones a pequeña escala de los procesos a escala de laboratorio.

Todo ello permitirá reducir el tamaño de los grandes complejos de producción, permitiendo la producción de compuestos y productos en el mismo punto en el que son requeridos por parte de los clientes.

El desarrollo de la ingeniería química, a fin de poder liderar el cambio, debería orientarse en esta dirección, lo cual requiriere una visión clara de los objetivos de los nuevos procesos y productos, así como de las restricciones y los retos que plantea el desarrollo sostenible (Vanselaar, 2003).

ii. Los retos de la ingeniería química ante el desarrollo sostenible

La ingeniería química juega un papel fundamental en el debate sobre el desarrollo sostenible por dos razones fundamentales: (i) la industria química contribuye

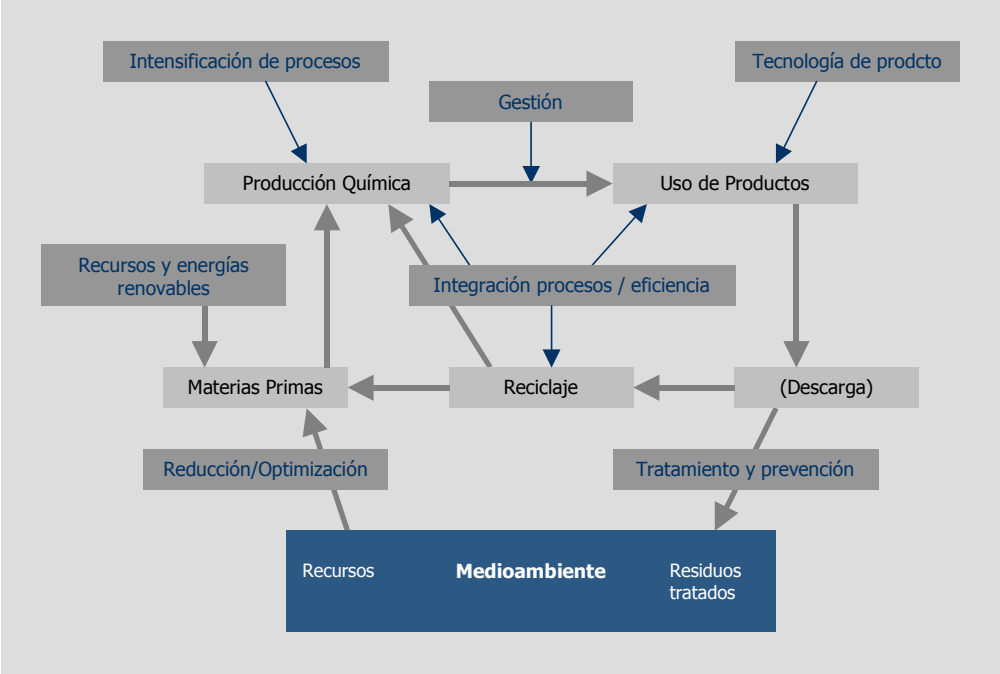

Figura 2.10. Integración de áreas para el desarrollo de la ingeniería química sostenible.

ampliamente al desarrollo económico y sus productos son absolutamente necesarios en la vida moderna, así, el desarrollo social está estrechamente relacionado con la industria de procesos químicos y viceversa y, (ii) la mayor parte de los problemas ambientales pueden relacionarse directamente con las operaciones llevadas a cabo en los procesos químicos, con el uso de productos químicos y con la generación de corrientes residuales contaminantes. El tratamiento de estas corrientes residuales y el análisis de cómo evitar su generación encaja también perfectamente con el campo de la ingeniería química.

Ante esta relación directa entre ingeniería química y desarrollo sostenible, los retos del ingeniero químico se pueden resumir en varios puntos (Korevaar, 2004):

- la definición y desarrollo de compuestos, materiales y productos anteriormente mencionados, cuya aplicación sea posible con el mínimo impacto ambiental y riesgo y fácilmente reciclables;

- en particular, desarrollo de productos y materiales necesarios para la obtención de energías renovables, por ejemplo celdas solares altamente eficientes, combustibles a partir de biomasa, celdas de combustible, etc;

- investigación y desarrollo de nuevos procesos y formas de producción más eficientes, limpios y seguros más allá de la optimización de los procesos existentes. La reducción del tamaño de las instalaciones es otro objetivo;

- desarrollo de procesos que permitan la utilización de recursos renovables;

- reciclado de recursos no renovables a través del desarrollo de procesos y tecnologías de reciclado.

Para afrontar estos retos es necesario que se involucren todas las áreas propias de la ingeniería química. Es evidente que con el objetivo de afrontar cada uno de los retos que plantea el desarrollo sostenible, no se puede aislar ninguno de los campos de la ingeniería química. Sin embargo el ensamblaje de todos ellos debe formularse de una forma coherente. En la Figura 2.10 se muestra una estructura posible de cómo deben unirse los distintos campos de la ingeniería química para poder

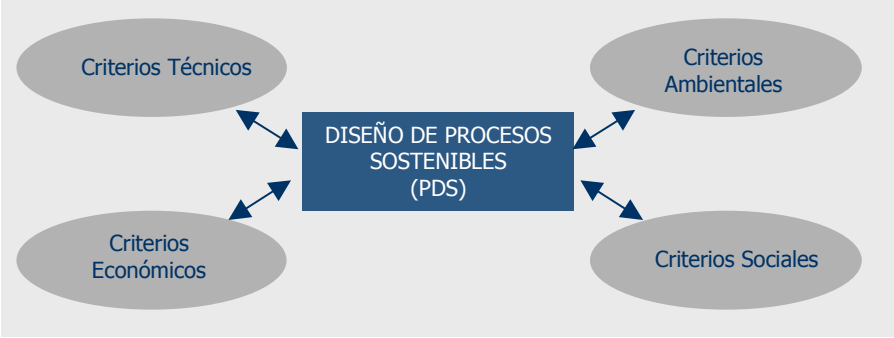

Figura 2.11. Criterios considerados para el diseño de procesos sostenibles.

afrontar con garantías los desafíos que el desarrollo sostenible presenta a la ingeniería química.

2.3.2. Diseño de tecnologías con criterios de sostenibilidad

El punto de partida de la aplicación de desarrollo sostenible es el conjunto de la Tierra, la cual puede verse afectada por problemas globales de contaminación y cuyas soluciones pasan por acuerdos globales. Un segundo sistema a considerar sería el confinado por límites regionales (ciudades, ecosistemas concretos, etc.) y para cuyo control es necesaria la aplicación de actuaciones técnicas que provienen de la ingeniería civil, ingeniería química, planificación urbanística, ecología, etc. El tercero de los sistemas estaría constituido por las empresas, que para alcanzar la sostenibilidad deberían poner en práctica actuaciones consistentes, entre otras, en el reciclado de corrientes, eliminación de residuos, minimización de consumos energéticos, etc. Por último, el menor de los sistemas serían las tecnologías sostenibles. La definición más aceptada de tecnología sostenible es la aportada por Sidkar, definiéndolas como «cada una de las tecnologías diseñadas para proporcionar valor económico a través de la química limpia» (Sidkar, 2003).

En este sentido, el desarrollo de tecnologías se ha basado tradicionalmente en consideraciones técnicas y micro-económicas, de manera que aseguraran altos rendimientos y maximizaran los beneficios económicos empresariales. Sin embargo, como se muestra en la Figura 2.11, las instalaciones y tecnologías del futuro no deberían estar diseñadas únicamente sobre la base de estos dos criterios, ya que, además, las otras dos consideraciones de sostenibilidad, medioambiente y sociedad, deberían tomarse en consideración como parte integral del diseño (Azapagic y col., 2004).

En la Figura 2.12 se muestra la interacción entre los tres elementos de sostenibilidad, además de las consideraciones tenidas en cuenta en el presente para el desarrollo de tecnologías y procesos y las condiciones a considerar en el futuro.

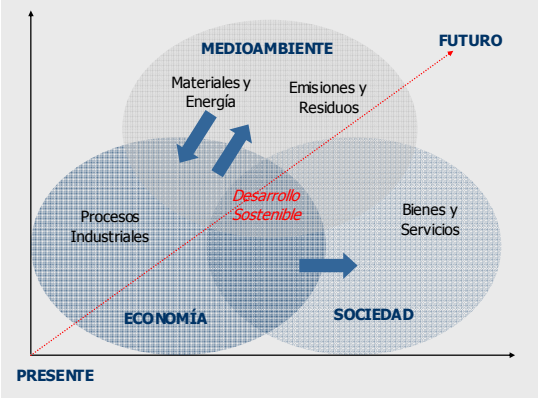

Figura 2.12. Industria y desarrollo sostenible.

Los principales inconvenientes en el diseño de tecnologías y procesos sostenibles se centran en la dificultad de trasladar la teoría de desarrollo sostenible al diseño práctico y en la integración de los tres criterios de sostenibilidad indicados con los argumentos técnicos (Azapagic, 2004).

Si bien es cierto que el diseño de un proceso puede variar sustancialmente dependiendo de muchos factores, en todo diseño de procesos se presentan una serie de etapas comunes:

1. iniciación del proyecto;
2. diseño preliminar;
3. diseño detallado; y
4. diseño final.

Tal y como se muestra en la Figura 2.13, cada una de estas cuatro etapas se divide a su vez en otras. Se presenta la comparación entre las etapas tradicionales del diseño de procesos y las etapas adicionales que tienen en cuenta variables de sostenibilidad. En este trabajo únicamente se presentará, incluido dentro del proceso global, los dos primeros puntos del diseño sostenible, sin embargo, se puede encontrar una información más detallada en otros trabajos (Ulrich, 1984; Ray y Johston, 1989; Sinnott, 2000; Seider y col., 1999; Azapagic y col., 2004).

Identificación de necesidades

Todos los proyectos de ingeniería, y por tanto los diseños de procesos, comienzan como resultado de la identificación de unas necesidades o con la perspectiva de una oportunidad económica.

En el contexto del desarrollo sostenible, estas necesidades deben completarse de modo responsable con consideraciones ambientales y sociales, pero al mismo tiempo, aportando beneficios económicos. Es importante

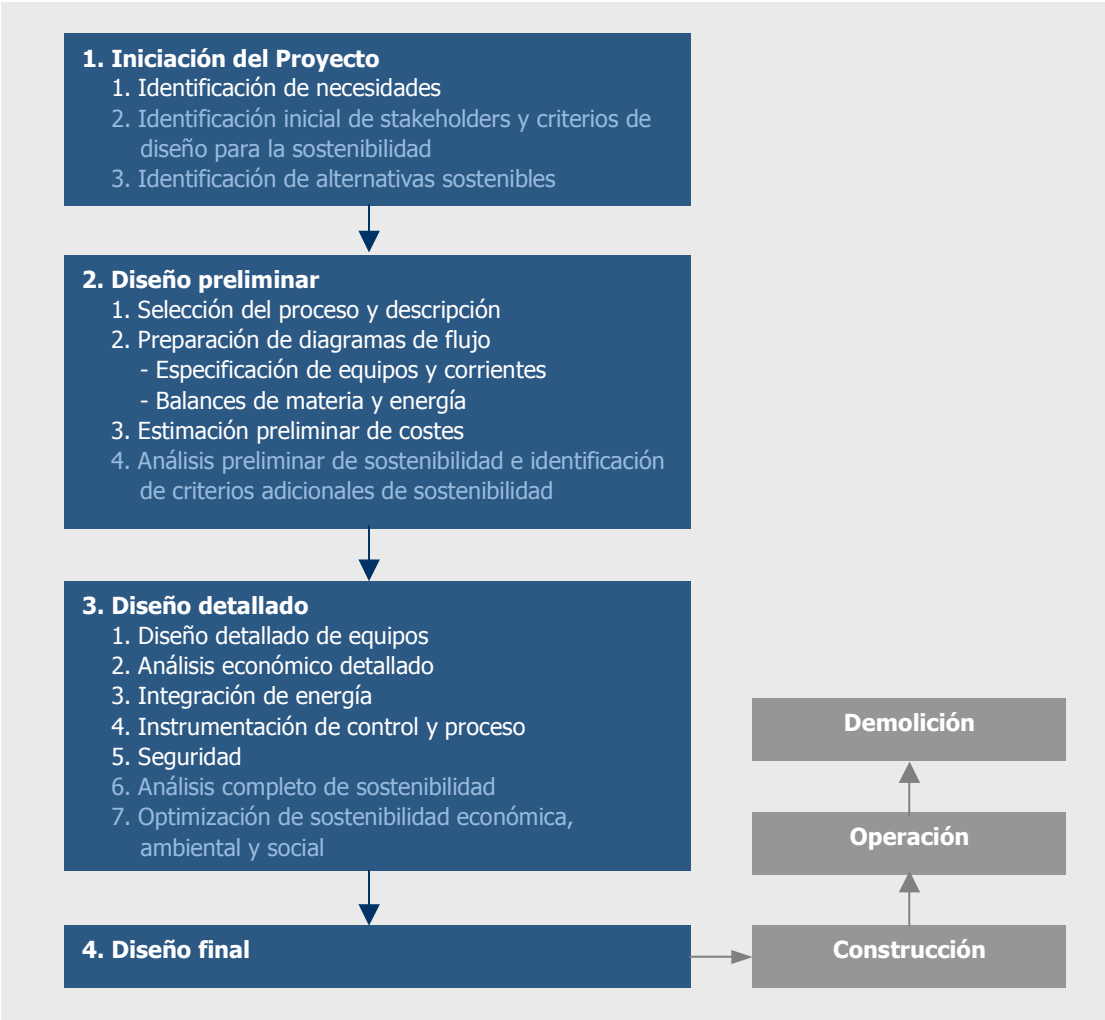

Figura 2.13. Etapas para el diseño de procesos sostenibles.

destacar, una vez más, que los beneficios económicos forman parte del desarrollo sostenible y que una actividad que no resulta económicamente viable no puede ser sostenible.

Identificación inicial de «interesados» y criterios de diseño sostenible

En la etapa inicial del diseño, cuando aún no están claras las alternativas existentes y qué beneficios sostenibles pueden ser relevantes para cada alternativa, especialmente cuado se trata de un nuevo proceso, es importante seleccionar los criterios de sostenibilidad, que en una primera aproximación serán comunes a la mayor parte de los procesos. En la Tabla 2.8 se presentan los típicos criterios de sostenibilidad para el diseño de procesos sostenibles.

Tabla 2.8. Criterios para el diseño de procesos sostenibles (Azapagic y col., 2004).

Económicos	Sociales	Ambientales
Micro-económicos - Costes Capital - Costes Operac. - Rentabilidad	Empleo	Uso de Energía
	Seguridad y Salud de empleados	Uso de agua
		Vertido de aguas
	Seguridad y Salud de empleadores	Residuos sólidos
Macroeconómicos - Valor añadido - Impuestos - Responsabilidad ambiental	Seguridad y salud de clientes	Electos Globales - Calent. Global - Ozono - Acidificación - Etrofización
	Aceptabilidad pública	Ecotoxicidad
	Molestias e Insalubridad	

Identificación de alternativas

En la mayor parte de los casos son posibles muchas soluciones alternativas, entre las que se incluyen tecnologías, materias primas, fuentes de energía, etc. Para la identificación de la solución más adecuada, será necesaria la descripción de dichas alternativas.

La identificación de los criterios de sostenibilidad identificados en etapas previas serán utilizados para evaluar las alternativas mediante la identificación de sus principales ventajas y desventajas.

Selección del proceso y descripción

La selección final de una alternativa apropiada es una importante decisión que afectará a las siguientes etapas del diseño del proceso. Es importante que la decisión esté basada en el mayor número de criterios técnicos, ambientales, económicos y sociales. Si bien, la elección final deberá basarse en un compromiso entre ventajas y desventajas de todas las alternativas.

La elección del proceso debe estar descrita con la mayor precisión, de modo que permita el desarrollo de las siguientes etapas del diseño. En esta descripción deben abordarse puntos como la química del proceso, reactivos, productos, subproductos, etc.

2.3.3. Indicadores de sostenibilidad en los procesos industriales

Las leyes de conservación de la materia y la energía son principios básicos utilizados por los ingenieros químicos. Sin embargo, el resultado del uso creciente de los recursos del planeta a través de estos principios han tenido y tienen graves consecuencias en el ecosistema global.

Con la clara evidencia de una explotación incontrolada de recursos no-renovables, se plantea la necesidad de reconducir las políticas de gestión industrial de modo que la disponibilidad de recursos quede asegurada para las generaciones venideras. Relacionado con la clásica definición de desarrollo sostenible, la ingeniería con criterios de sostenibilidad pretende aportar soluciones a las necesidades de la humanidad sin comprometer la posibilidad de las generaciones futuras de satisfacer sus necesidades.

En la última década, la industria de procesos ha avanzado significativamente en la mejora de la eficiencia de los procesos de producción y en sus actuaciones

ambientales. Sin embargo, y con el objetivo de la sostenibilidad, es necesario examinar y sobre todo mejorar otros aspectos a los que tradicionalmente no se les ha prestado demasiada atención, al menos en la práctica ingenieril.

Como ya se ha expuesto anteriormente, el impacto de la actividad industrial puede sintetizarse en el denominado «triple bottom line»: responsabilidad ambiental, responsabilidad económica y desarrollo social, en un marco cultural definido.

La publicación por parte de IChemE (Institution of Chemical Engineers) de una guía de indicadores de sostenibilidad (IchemE, 2002) supone el punto de partida para la consideración de estos aspectos, a partir de los cuales es posible la determinación objetiva del rendimiento sostenible de una unidad de operación, bien sea una planta, conjunto de plantas o una instalación o tecnología concreta como es el caso.

Los indicadores de sostenibilidad se agrupan en tres grupos, los cuales integran los tres componentes del desarrollo sostenible:

1. Indicadores ambientales
2. Indicadores económicos
3. Indicadores sociales

a los que se pueden añadir los indicadores culturales.

No todos los indicadores serán aplicables a la unidad concreta, e incluso en algunos casos pueden utilizarse otros indicadores específicos, siempre y cuando sean representativos de la unidad.

Para la medida y cálculo en los indicadores se deben determinar las variables apropiadas. Los indicadores en forma de ratio permiten una medida del impacto independientemente de la escala de operación, o bien sopesar costes frente a beneficios, y en algunos casos permite la comparación entre diferentes operaciones. Por ejemplo, en el contexto medioambiental, la unidad de impacto ambiental por unidad de valor añadido del producto o servicio sería un buen indicador de la ecoeficiencia.

2.3.4. Alternativas tecnológicas para el tratamiento de efluentes industriales fluorados

Los compuestos inorgánicos no se ven afectados por los tratamientos biológicos y pueden impedir el proceso biológico. Estas sustancias requieren un tratamiento consistente generalmente en la transformación química a productos sólidos que son separados de la corriente. En este contexto, los fluoruros son contaminantes inorgánicos que forman un producto sólido poco soluble al reaccionar con el calcio, por lo que la tecnología más empleada se basa en la transferencia del fluoruro desde la fase acuosa a la fase sólida (BREF CWW, 2003).

En general, los métodos convencionales de tratamiento de efluentes fluorados puede ser divididos en dos categorías: los basados en la adición de algún agente químico o agente neutralizante al agua residual y los basados en procesos de adsorción o intercambio iónico. Además de estos métodos, se han desarrollado nuevas tecnologías como la separación por medio de columnas rellenas de carbonato cálcico.

Los diferentes grupos de investigación que actualmente trabajan en la búsqueda de alternativas de tratamiento de estos efluentes, se enfocan en la optimización de las técnicas tradicionales, utilizando nuevos agentes adsorbentes y combinando métodos de separación para la obtención de un proceso con viabilidad técnica y económica a escala industrial.

Recientemente, el desarrollo de procesos de cristalización, concretamente cristalización en lechos fluidizados, ha permitido la obtención de elevados rendimientos y la obtención de cristales de tamaño adecuado que pueden ser fácilmente separados de la corriente tratada sin la aplicación de equipos específicos de filtración.

En este epígrafe del trabajo, se presenta una síntesis del estado del arte del tratamiento de efluentes industriales fluorados. En este sentido, es importante destacar que las tecnologías descritas tienen su aplicación

en corrientes de elevadas concentraciones, dejando a un lado aquellos procesos como los basados en electrolisis (Maneri y col., 1998), procesos con membranas (Lee y col., 1995), electrodiálisis (Amor y col., 2001; Amor y col., 1998) o diálisis (Hichour y col., 2000; Hichour y col., 1999) cuya aplicación se centra en la potabilización de aguas.

i. Procesos de precipitación

La precipitación es un proceso aplicado a diferentes tipos de efluentes líquidos consistente en la transformación de las especies disueltas en formas insolubles por adición de reactivos o agentes de ajuste de pH. Posteriormente son necesarias etapas adicionales como sedimentación, flotación con aire, filtración y en ocasiones microfiltración o ultrafiltración.

En relación al tratamiento de efluentes fluorados, la tecnología más utilizada consiste en la precipitación mediante la adición de cal como reactivo cálcico de acuerdo a la reacción:

$$Ca^{2+} + 2F^{-} \rightarrow CaF_2 \qquad (2.9)$$

La solubilidad del fluoruro cálcico en agua es aproximadamente 16 $mg \cdot L^{-1}$ a temperatura ambiente (17 $mg \cdot L^{-1}$ a 25 ºC), lo que corresponde con una concentración de fluoruro de aproximadamente 8 $mg \cdot L^{-1}$, que representa el límite teórico de eliminación de fluoruro utilizando cantidades estequiométricas de iones calcio. Sin embargo, este valor es difícilmente alcanzable usando únicamente cal como agente de precipitación. Para mejorar el proceso de precipitación, se puede utilizar el efecto del ion común añadiendo cloruro cálcico, $CaCl_2$, junto con la cal. Si los requerimientos de eliminación de fluoruros son mayores, se pueden emplear otros agentes de precipitación alternativos como el sulfato de aluminio, que puede rebajar la concentración de fluoruros por debajo de 1 $mg \cdot L^{-1}$ (Rodríguez e Irabien, 1999).

El intervalo óptimo de pH para la precipitación de fluoruro cálcico es 8-9 o superior a 12. Si se utiliza sulfato de aluminio, el intervalo óptimo es de 6.5-7.5, ya que es necesario un tratamiento mediante coagulación y sedimentación del hidróxido de aluminio coprecipitado (Rodríguez e Irabien, 1999).

El proceso de precipitación generalmente implica uno o dos tanques de mezcla agitados, donde son añadidos el agente de precipitación y distintos floculantes. Igualmente es requerido un tanque de sedimentación y tanques de almacenamiento para los agentes químicos. En ocasiones es necesario equipamiento adicional como equipos de filtración que disminuyen el contenido de sólidos en suspensión del efluente ya tratado. Además es común una etapa de secado del lodo generado en el proceso de tratamiento para disminuir el contenido en humedad de los lodos y por tanto su volumen, reduciendo los costes de deposición del residuo. La adecuada separación líquido/sólido depende de factores como pH, calidad del

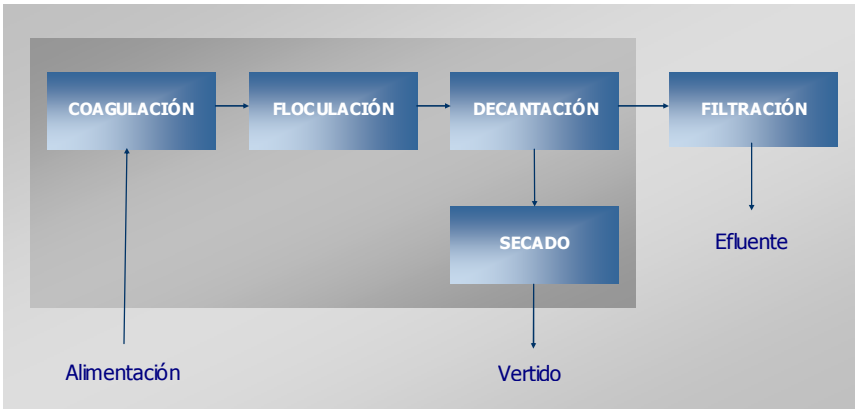

Figura 2.14. Tratamiento convencional de efluentes industriales fluorados.

mezclado, temperatura o tiempo de residencia en la etapa de precipitación. En la Figura 2.14 se muestra un diagrama de bloques del proceso de precipitación de efluentes fluorados. Esta tecnología convencional presenta múltiples e importantes desventajas. La primera de ellas es la generación de una gran cantidad de lodos de CaF_2 con un alto contenido en agua y dado que el coste de deposición de lodos es función del volumen, esto eleva el coste de gestión del residuo. Paralelamente, puesto que la Política Comunitaria en materia de Medioambiente impone tasas de vertido cada vez mayores, a menudo se realiza una última etapa de secado mecánico. Sin embargo, emplear esta etapa adicional no sólo aumenta los requerimientos de inversión, sino que, además introduce problemas de operación en los equipos.

Debido al alto contenido en agua (60-80%) y la baja calidad del lodo obtenido (30-40%), la reutilización de los fluoruros en este caso se presenta como una alternativa técnica y económicamente no viable.

ii. Procesos de adsorción

Tradicionalmente, las aguas residuales fluoradas han sido tratadas, tal y como se ha indicado anteriormente, en dos etapas: la precipitación en forma de CaF_2 con algún reactivo cálcico, y una segunda etapa de adsorción con el objetivo de reducir la concentración de fluoruros en los efluentes tratados.

Tradicionalmente, se han utilizado distintos compuestos para llevar a cabo dicha adsorción, entre los que pueden destacarse la alúmina activada (Hawai y Yamamoto, 1988; Lounici y col., 1997), distintas tierras metálicas (Nomura, 1988), intercambiadores iónicos (Kanazashi, 1982; Castel y col., 2000; Reardon y Wang, 2000) y distintos materiales residuales de diversos procesos utilizados como agentes adsorbentes, como residuos de bauxita de la fabricación de alúmina (Çengeloglu y col., 2002). Pero son las sales solubles de aluminio las que se han utilizado con mayor profusión.

En el tratamiento convencional, para alcanzar concentraciones menores que 8 $mg \cdot L^{-1}$ de fluoruro en disolución, se incluye una segunda etapa que requiere una gran cantidad de sal de aluminio, formándose una gran cantidad de lodos debido a la dificultad de llevar a cabo su deshidratación (Toyoda y Taira, 1994).

En este sentido, Toyoda y Taira mediante la modificación del proceso convencional, han desarrollado un proceso que permite reducir el volumen de lodo y los costes de operación del tratamiento convencional (Toyoda y Taira, 2000). Con el proceso descrito, es posible la eliminación de fluoruros sin la segunda etapa de tratamiento y empleando la misma cantidad de reactivos que con el tratamiento convencional. Se realiza el proceso en una sola etapa, teniendo la ventaja de la posibilidad de modificación del propio sistema de tratamiento convencional ya existente.

La reacción del reactivo cálcico y el efluente fluorado se produce en el tanque de reacción (A), dando lugar a la formación de CaF_2 de acuerdo a un proceso de precipitación convencional. En el tanque (B) se produce la floculación de las partículas del fluoruro cálcico mediante $Al(OH)_3$ en estado de gel que se forma por neutralización de iones Al^{+3} al añadir una sal de aluminio. Posteriormente, en el decantador C sedimentan el CaF_2 y $Al(OH)_3$, separándose del agua clarificada.

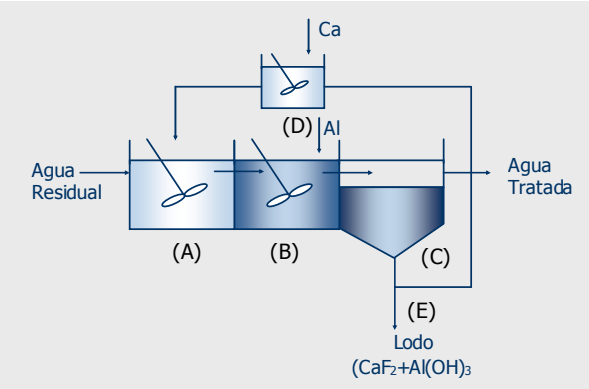

Figura 2.15. Diagrama de flujo del proceso de tratamiento efluentes fluorados con $Al(OH)_3$ como adsorbente.

Este procedimiento es similar al proceso convencional, sin embargo, en el procedimiento descrito, una parte del lodo decantado es recirculado al tanque de reacción para la recuperación de una parte del aluminio.

Además, el reactivo cálcico necesario para la precipitación se adiciona en la línea de recirculación. La Figura 2.15 muestra el diagrama de flujo del proceso descrito.

En el proceso descrito, el $Al(OH)_3$ contenido en el lodo decantado actúa como adsorbente de fluoruro, siendo este fluoruro desorbido en la corriente de recirculación y reaccionado con el reactivo cálcico adicionado en la línea de recirculación. De esta forma, el $Al(OH)_3$ puede ser recuperado y utilizado repetidamente como adsorbente, permitiendo además la optimización del exceso de reactivo cálcico mediante su recirculación junto el lodo decantado. En la Tabla 2.9 se presenta la comparación del lodo obtenido en el tratamiento convencional (1ª etapa) y en el proceso descrito por Toyoda y Taira.

Tabla 2.9. Comparación de proceso convencional y adsorción.

Parámetro	Tratamiento Convencional (1ª etapa)	Toyoda y Taira
Sólidos Totales	84 $mg \cdot L^{-1}$	7.000 $mg \cdot L^{-1}$
CaF_2	41 $mg \cdot L^{-1}$	4.500 $mg \cdot L^{-1}$
$Al(OH)_3$	15 $mg \cdot L^{-1}$	860 m $mg \cdot L^{-1}$
Fluoruros	≈20 $mg \cdot L^{-1}$	< 5 $mg \cdot L^{-1}$

El referido proceso resulta interesante desde el punto de vista económico dado que reduce los costes de reactivos utilizados, permitiendo alcanzar bajos niveles de fluoruro en disolución. Sin embargo, la composición del fluoruro cálcico obtenido se aleja de los estándares establecidos para su valorización.

iii. Procesos de flotación

Es conocida la importancia de los procesos de flotación como técnica de separación en minería. Además de su empleo en la separación de minerales como materia prima, su aplicación para la separación y concentración de distintas especies químicas ha sido muy beneficiosa (Lazaridis y col., 2004).

Los procesos de flotación se engloban dentro de los procesos de separación física y consiste en la concentración de las especies iónicas, inicialmente a través de la formación de un precipitado y posteriormente por la separación de dicho precipitado en suspensión desde la disolución a la superficie por el efecto de las burbujas de gas introducidas (Matis y Mavros, 1991).

La técnica se ha aplicado a la separación de cadmio en forma de hidróxido (Zouboulis y Matis, 1995), metales pesados en forma de sulfuros (Lazaridis y col., 1992) y fosfatos es forma de fosfato cálcico y hidroxiapatita (Kato y col., 1993).

Jane Huang y Liu han desarrollado un proceso para la eliminación de fluoruros de aguas residuales procedentes de la industria de semiconductores mediante flotación. El esquema del proceso de flotación propuesto se muestra en la Figura 2.16.

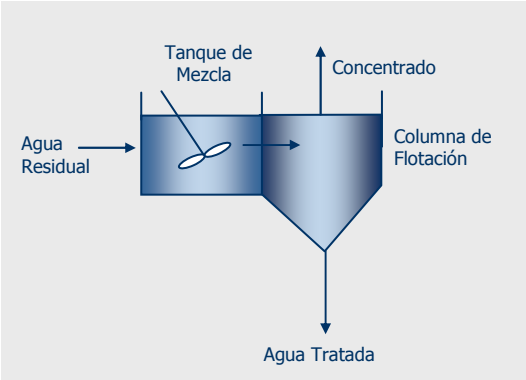

Figura 2.16. Diagrama de proceso de flotación de fluoruros.

Las principales conclusiones derivadas de los estudios realizados en la eliminación de fluoruros mediante flotación (Jane Huang y Liu, 1999) se centran en destacar la importancia crítica de los valores de $[Ca^{2+}]$ y pH para la determinación de la concentración residual de fluoruros. El uso combinado de $CaCl_2$ como reactivo cálcico y Sodio Dodecil Sulfato (SDS) como espumante para la obtención de mayores rendimientos. Además, el tiempo para la eliminación de CaF_2 puede completarse en 10 minutos, siendo la concentración de SDS el factor controlante. El SDS se absorbe en la superficie del CaF_2 por medio de fuerzas electrostáticas, haciendo la superficie más

hidrofóbica y facilitando así la flotación.

Los procesos de flotación suponen por tanto, en relación al proceso convencional de precipitación, una variación en la forma de llevar a cabo la separación del producto precipitado, presentando este producto unas características de composición y humedad que lo descartan como producto valorizable.

iv. Procesos de lecho fijo y fluidizado de carbonato cálcico

La reacción de F^- con partículas de carbonato de calcio ha sido propuesta desde la década de los setenta (Augustyns y col., 1978; Simonsson, 1979; Ekdunque y Simonsson, 1984) como proceso alternativo para la eliminación de fluoruros de aguas residuales industriales.

La reacción puede ser expresada por la ecuación 2.10, considerándose una sustitución pseudomórfica de los iones carbonato por los iones fluoruro, produciéndose un crecimiento epitaxial del plano (110) de la fluorita en el plano (1011) de la calcita (Yang y col., 1999).

$$2F^- + CaCO_3 \rightarrow CaF_2 + HCO_3^{2-} \qquad (2.10)$$

El volumen molar del fluoruro cálcico en la fluorita es casi un 33% menor que el del carbonato cálcico en la calcita, por lo que la reacción de sustitución deja una porosidad adicional en la partícula que facilita la difusión de los iones fluoruro al interior y permite la difusión de los iones carbonato hacia la disolución (Yang y col., 1999). Esta sustitución comienza en la superficie de las partículas y avanza hacia al interior de los granos de carbonato cálcico que componen el lecho.

En consecuencia, el tamaño y la forma de las partículas de carbonato cálcico inicial se mantiene prácticamente constante durante la reacción, mientras el carbonato cálcico se sustituye por fluoruro cálcico. Si se hiciera un corte en las partículas durante la evolución de la reacción, se observaría el decrecimiento del núcleo de carbonato debido a la formación de fluoruro cálcico, como se muestra en la Figura 2.17 (Sato y col., 1995).

En el proceso convencional, los iones de calcio son añadidos al agua residual para formar CaF_2 precipitado, de forma que el fluoruro residual que queda en disolución está principalmente determinado por la concentración de iones calcio cumpliendo el producto de solubilidad. En el proceso de tratamiento con calcita se produce la sustitución del carbonato cálcico por fluorita. Sin embargo, también se produce la formación de CaF_2 por un proceso análogo al que tiene lugar en el tratamiento convencional.

Aunque los iones de calcio no son añadidos del exterior, es posible que sean emitidos hacia la disolución durante la sustitución, y el flúor remanente reaccione con

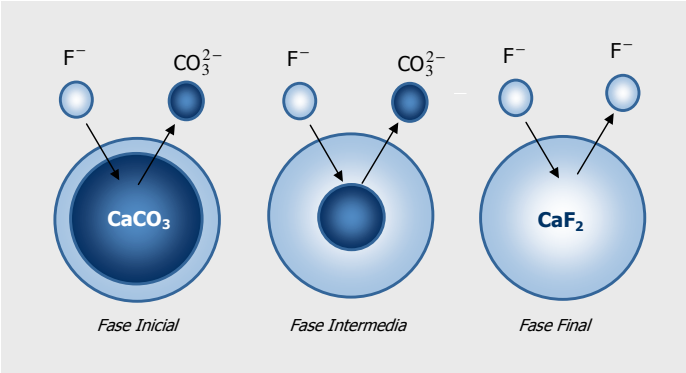

Figura 2.17. Esquema del proceso de reacción de fluoruros con carbonato cálcico.

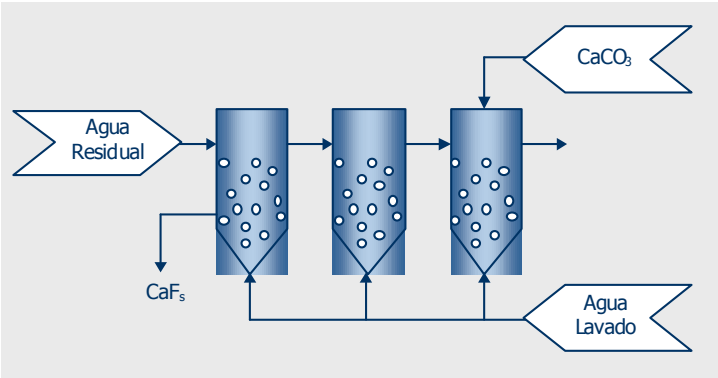

Figura 2.18. Configuración básica para la recuperación de fluoruros en lechos de carbonato cálcico.

el calcio formando fluoruro cálcico.

La configuración básica del proceso de recuperación de fluoruros en lecho fijo de carbonato cálcico puede verse en la Figura 2.18. Las aguas residuales fluoradas son homogeneizadas en un tanque que alimenta a tres reactores en serie que contienen un lecho de carbonato cálcico granular con un diámetro medio de 0,3 mm. Después de la eliminación de los fluoruros del agua, las partículas de fluoruro cálcico purificado son extraídas del reactor.

Se han realizado esfuerzos para aplicar el tratamiento a aguas residuales con alta concentración de fluoruros con el propósito de reducción de lodos y recuperación del producto obtenido del proceso, aunque el efluente obtenido necesita ser tratado nuevamente mediante el proceso convencional para reducir su concentración en el vertido.

Entre las variables más importantes que influyen en el proceso, la velocidad espacial presenta una influencia fundamental en la utilización efectiva del carbonato cálcico. En relación a esta variable, velocidades inferiores a 2 h^{-1} aumentan el rendimiento de conversión de la calcita. No obstante, es necesario alcanzar un compromiso entre las velocidades seleccionadas en la columna, pues de su correcta elección depende la no formación de grumos en el lecho.

Además, otro factor que influye en el rendimiento de la operación es la temperatura de reacción, afectando positivamente en el proceso un aumento de la misma. En la práctica, es posible obtener buenos rendimientos a 25ºC mediante la elección correcta de la velocidad espacial.

Por tanto, algunas cuestiones pendientes en este método de tratamiento son el incremento de la velocidad de conversión de la calcita y cómo evitar la formación de grumos en el lecho fijo (Yang y col., 1999). Estos aspectos hacen que se descarte este proceso en la mayor parte de las aplicaciones industriales.

Una alternativa más eficiente en la aplicación de carbonato cálcico como tratamiento de efluentes fluorados lo constituyen los reactores de lecho fluidizado (Clayton y col., 1990).

Algunos resultados y conclusiones obtenidas muestran una relación directa entre la eficiencia y la dosificación de $CaCO_3$ y su tamaño de partícula. Así, a diferencia de en los reactores de lecho fijo, la conversión de la calcita puede completarse para tamaños de partícula mayores de 0,15 mm (Maree y col., 1992).

v. Procesos de cristalización

El uso de procesos de cristalización en la industria química como técnica de purificación y como proceso de separación ha sido tradicionalmente desarrollado con una extraordinaria importancia desde un punto de vista técnico y económico (Garside, 1985). La cristalización es

una operación utilizada en la fabricación de un amplio rango de materiales; desde materias primas de origen químico a una vasta variedad de especialidades químicas y farmacéuticas (Myerson, 2002). Más recientemente, el desarrollo de procesos de cristalización se ha extendido a otras aplicaciones.

La aplicación de cristalizadores de lecho fluidizado para el control de efluentes comenzó en la década de los 70 con el ablandamiento de agua de proceso y de consumo mediante la formación de carbonato cálcico (Graveland y col., 1983). Actualmente, la cristalización en lecho fluidizado es aplicada para la eliminación de metales de corrientes residuales. Los fluoruros, sulfatos y fosfatos también pueden ser tratados mediante esta tecnología.

La cristalización en lecho fluidizado aplicado al tratamiento de efluentes fluorados tiene, desde el punto de vista químico, una relación directa con la precipitación. Sin embargo, a diferencia de la precipitación convencional, el precipitado no se forma en la fase líquida, sino que es producido sobre la superficie de un material de siembra, formando partículas que van creciendo y caen al fondo del reactor. Un esquema del reactor se muestra en la Figura 2.19.

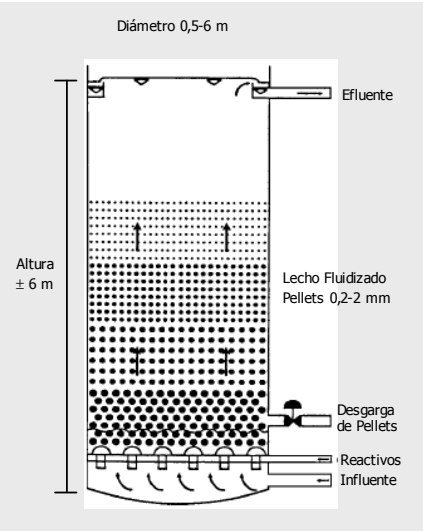

Figura 2.19. Cristalizador de lecho fluidizado.

El Documento BREF CWW presenta este proceso como Mejor Técnica Disponible para el tratamiento de distintos efluentes industriales. Prueba de ello son las numerosas referencias bibliográficas que muestran su viabilidad (Chen y Yu, 2000; Battistoni y col., 2000, Nielsen y col., 1997; Hirasawa y Toya, 1990; Lee y col., 2004; Giesen y col., 1998; Zhou y col., 1999; Nielsen y col., 1997; Seckler y col. 1996; Graveland y col., 1983)

En el mencionado Documento BREF CWW se presenta una descripción del sistema empleado y sus posibles aplicaciones, así como las ventajas y desventajas, los efectos colaterales existentes y una evaluación económica general.

El equipo de cristalización consiste en un reactor cilíndrico, relleno de material sólido, normalmente arena de sílice mantenida estado fluidizado mediante la adecuada selección de la velocidad superficial de la corriente residual alimentada por su parte inferior.

El lecho fluidizado proporciona una gran superficie de cristalización (5000-10000 $m^2 \cdot m^{-3}$) que, junto a la elevada velocidad de la reacción, permite que la mayor parte de los aniones o metales existentes en el agua residual cristalicen sobre los pellets de arena. Periódicamente, una parte de esos pellets son descargados y sustituidos por nuevo material de siembra.

Mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado se pueden tratar concentraciones entre 10 y 100.000 $mg \cdot L^{-1}$ con un simple ajuste de la relación de recirculación. No obstante, debe ser mejorada la calidad del efluente para satisfacer demandas estrictas, por lo que el efluente de salida del reactor puede ser llevado a una etapa de filtración convencional o continua en un filtro de arena o realizar filtración mediante membranas.

La etapa de filtración puede estar situada en el interior del ciclo de recirculación o en el efluente de salida. Este efluente también se empleará para lavar el filtro de arena convencional cuando sea necesario. Los sólidos que habían sido retenidos en el filtro serán redisueltos con ácidos y recirculados al reactor.

Los límites y restricciones de la tecnología descrita se

muestran en la Tabla 2.10.

En principio, casi todos los metales, metaloides y aniones pueden ser eliminados de toda clase de agua residual por cristalización. La formación de los pellets de la sal es posible cuando la solubilidad de la sal generada es baja y el metal o anión cristaliza rápidamente en un cristal estable. Los metales son recuperados como carbonatos, hidróxidos, sulfuros, fosfatos, sulfatos, fluoruros, etc. y los aniones como sales de calcio.

Tabla 2.10. Límites y restricciones de la tecnología de cristalización.

Parámetro	Límite/Restricción
Caudal	0,1-1.000 $m^3 \cdot h^{-1}$
Concentración	10 $mg \cdot L^{-1}$ – 100 $g \cdot L^{-1}$
Capacidad de eliminación	Por encima de 100 $kg \cdot h^{-1}$

Se han desarrollado distintos procesos aplicados al tratamiento de efluentes industriales fluorados. Jansen en la Patente de invención US 5.106.509 presenta un proceso para la eliminación de fluoruros de aguas residuales industriales mediante la adición de $CaCl_2$ y posterior ajuste de pH en un reactor de lecho fluidizado, utilizando arena como material de siembra de tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 0,3 mm y obteniendo como resultado pellets de CaF_2 de tamaño de partícula comprendido entre 1,0 y 3,0 mm.

Lee en la Patente US 6.210.589B1 describe dos procedimientos para la eliminación de fluoruros de aguas residuales mediante la adición de sodio, aluminio y calcio o magnesio como reactivos en un cristalizador de lecho fluidizado. Además para la eliminación de los fluoruros residuales del proceso se realiza una segunda operación con hidróxido de aluminio y alternativamente hidróxido cálcico en un segundo cristalizador. Tras el proceso de cristalización llevado a cabo, se obtienen pellets de $NaCaAlF_6H_2O$ y $NaMgAlF_6$.

Igualmente, Lee en la Patente US 6.235.203B1 refiere un proceso con el objetivo de eliminar fluoruros de corrientes industriales y obtener criolita sódica (Na_3AlF_6) mediante la adición de sales de sodio y aluminio, obteniendo cristales con una humedad menor del 10% y una composición adecuada para su reutilización.

Las principales ventajas del proceso son su flexibilidad, la no producción de lodos y la obtención de pellets de baja humedad y alta pureza que pueden ser reutilizados como materia prima en otros procesos. Sin embargo, el proceso está limitado a la utilización de reactivo no peligroso, y para constituyentes iónicos que forman sales insolubles. Además, algunas cuestiones no resueltas son la eliminación total de los finos no cristalizados sobre la superficie del material de siembra y arrastrados junto la fracción en disolución no reaccionada en el efluente de salida.

2.3.5. Selección de tecnología sostenible para el tratamiento de efluentes industriales fluorados

De acuerdo a la metodología definida para el diseño de tecnologías y procesos con criterios de sostenibilidad, es necesaria la selección preliminar de la tecnología que posteriormente debe describirse con el objetivo de determinar su viabilidad de aplicación a un proceso dado, considerando factores técnicos, económicos, ambientales y sociales.

Identificación de necesidades

Tal y como se ha descrito, la iniciación del proceso de selección comienza con la identificación de las necesidades. En el caso concreto de este trabajo, estás se centran fundamentalmente en aspectos ambientales. Sin embargo, de forma indirecta, la satisfacción de dichas necesidades ambientales puede suponer la forma de satisfacer otras necesidades de carácter económico y social.

La recuperación de fluoruros de las aguas residuales industriales se presenta como objetivo técnico prioritario dados los requerimientos de la Directiva IPPC y la necesidad de integración de la calidad ambiental en la

gestión industrial. Además, la posible recuperación de fluoruros permitirá contribuir a la necesidad de introducir prácticas ecoeficientes en la actividad industrial, contribuyendo a la necesidad de supervivencia de las empresas a través del aumento y mejora de la productividad mediante el consumo de menos materias primas y la generación de menos contaminación y residuos.

De este modo, la reducción del consumo de materias primas en los procesos de producción de ácido fluorhídrico y derivados fluorados, permitiría contribuir al cumplimiento de la necesidad de minimizar el uso de fluorita, dadas las previsibles limitaciones de disponibilidad de dicho recurso natural.

Derivadas de estas necesidades, la posibilidad de recuperación de fluoruros puede suponer beneficios económicos a la empresa que desemboquen en la satisfacción de la necesidad de aumentar su competitividad, tomando en consideración el ahorro de costes asociados a la gestión de corrientes residuales (cánones de vertido, gestión de residuos, etc.) y el ahorro de costes asociados al uso de materias primas.

Por último, una necesidad importante para el cumplimiento de las anteriores reside en las características técnicas del fluoruro cálcico recuperado. La necesidad de un producto de elevada pureza, especialmente en lo que al contenido de sílice se refiere, es un requerimiento técnico muy importante aún sin resolver.

Identificación de «interesados» y criterios sostenibles

Reconocidas las necesidades, corresponde la identificación de los grupos interesados y los criterios de sostenibilidad que debería cumplir la tecnología seleccionada.

Resulta obvio que los beneficiarios del desarrollo de una tecnología sostenible son numerosos, bien sea de forma directa o indirecta.

Tomando en consideración los subconjuntos de interés ambiental y social, las comunidades y administraciones locales se presentan como principales interesados de la consecución de tecnologías sostenibles. En el subgrupo de interés económico, son los empleados, directivos, inversores y clientes los que se manifestarían como principales interesados.

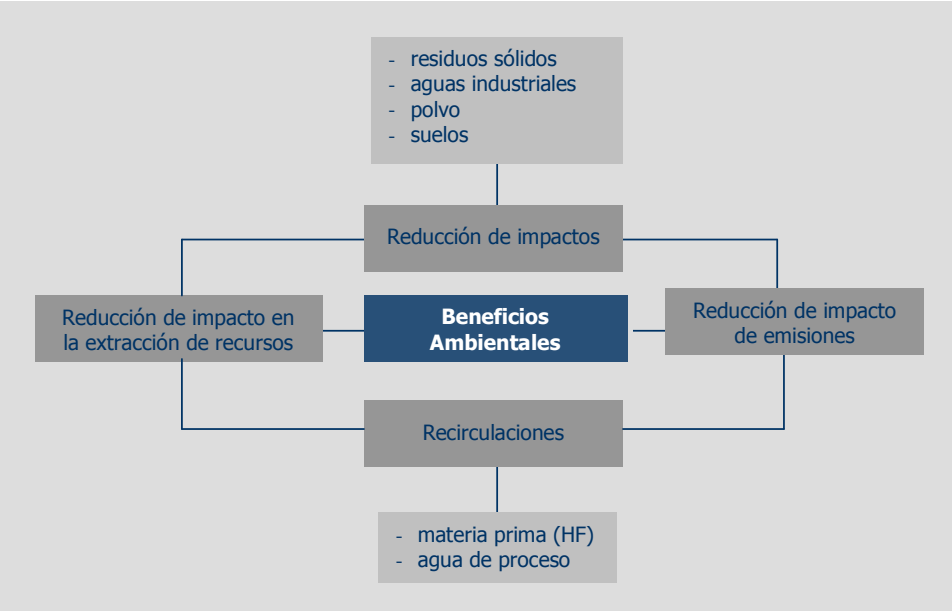

Figura 2.20. Beneficios ambientales derivados de la utilización de la cristalización en reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de efluentes industriales con fluoruros.

Tabla 2.11. Estimación de los costes y beneficios económicos del tratamiento de aguas con fluoruros mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado (BREF CWW, 2003)

Indicador económico	Costes[a] ($€\cdot Kg^{-1}$)	Comentario
Costes de capital		
Costes de operación:		
Depreciación	2,5-22	función de la capacidad
Reactivos químicos	0,4-2,2	función de la concentración
Energía	0,2	
Mano de obra		1 hora diaria
Mantenimiento		3-5% de la inversión
Beneficios:		
Valorización	0-12,5	
Reducción de reactivo en residuo	1,7-7	función de la concentración en el lodo
Reducción de costes de operación para la precipitación	0,4-2,5	en caso de pretratamiento
Reducción de costes de vertido	25-35	en caso de tratamiento final

a: por Kg de anión o metal recuperado

La selección de los criterios de sostenibilidad a considerar en la elección de la tecnología alternativa al control de fluoruros, ha quedado reflejada con la definición de las necesidades y los interesados. Estos criterios pasan por tanto, por ponderaciones de tipo económico como costes de operación, rentabilidad y valor añadido; criterios sociales como aceptabilidad pública y reducción de molestias; y sobre todo criterios ambientales como minimización de la generación de residuos y reducción del vertido de aguas contaminadas.

En la Figura 2.20 se muestra un diagrama con los principales beneficios ambientales derivados de la aplicación de la cristalización en un reactor lecho fluidizado para el tratamiento de efluente industriales con fluoruros. Considerando la posibilidad de la recuperación de fluoruros como fluoruro cálcico sintético para la fabricación de ácido fluorhídrico, los beneficios ambientales se derivan de la reducción del impacto de la extracción de la fluorita natural y de la reducción del impacto del vertido de aguas con fluoruro. Además, en contraposición al proceso de precipitación de fluoruros, se evita la generación de lodos de alta humedad y su posterior gestión en vertederos controlados, por lo que el proceso de cristalización permite una reducción del uso de vertedero.

En la Figura 2.21 se presentan los beneficios económicos de la aplicación de la cristalización como tecnología alternativa a la precipitación convencional. El análisis de los beneficios económicos derivados de su aplicación se ha realizado tomando en consideración la estimación de los costes y beneficios económicos presentados en el documento BREF relativo al tratamiento de gases y aguas industriales en la industria química (BREF CWW, 2003) y que se muestra en la Tabla 2.11.

Los ventajas económicas del empleo de la cristalización en reactor de lecho fluidizado al tratamiento de efluentes fluorados se centran en la reducción de los costes relacionados con la gestión de los residuos generados en el proceso de precipitación, el ahorro de reactivos químicos y los beneficios derivados de la valorización del fluoruro cálcico sintético obtenido en el proceso como materia prima en distintas aplicaciones industriales.

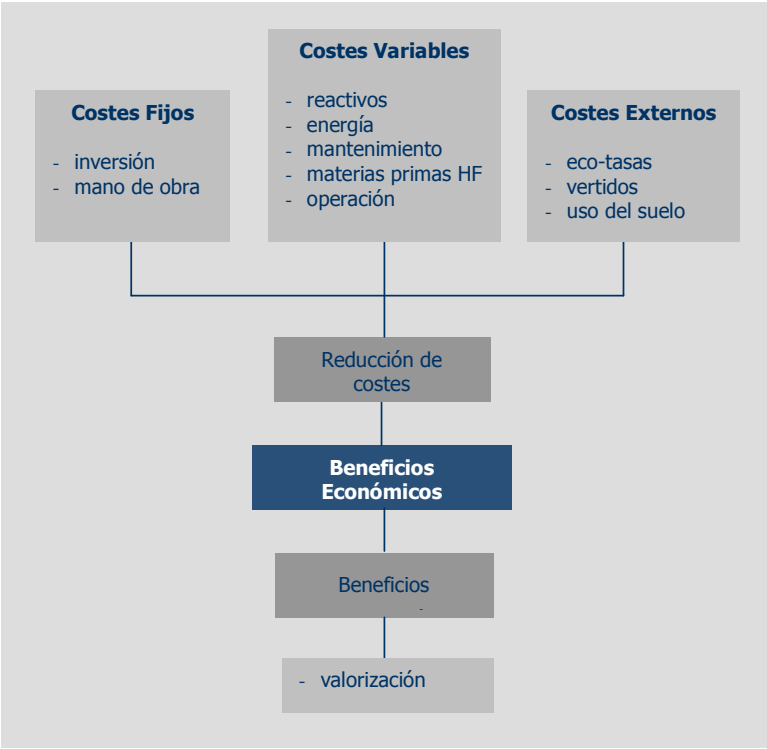

Figura 2.21. Beneficios económicos derivados de la utilización de la cristalización en reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de efluentes industriales con fluoruros.

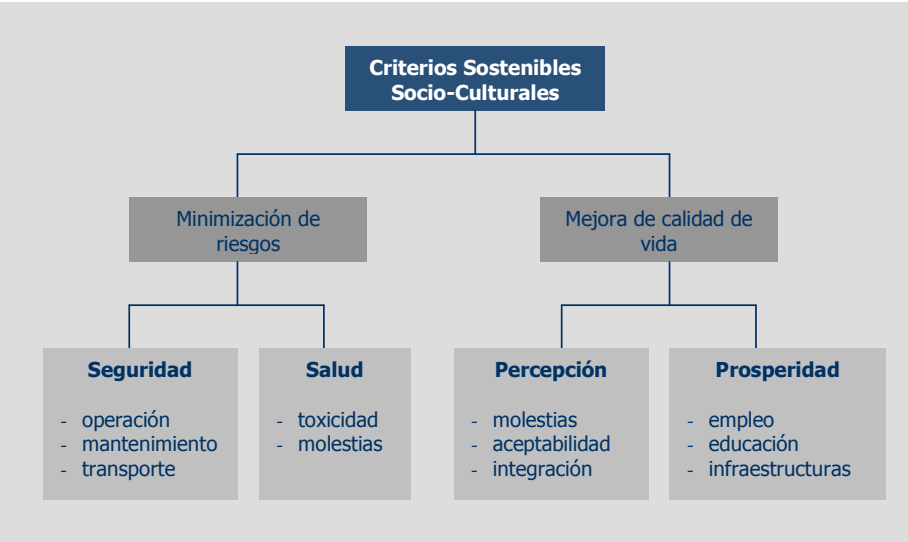

Figura 2.22. Beneficios socio-culturales derivados de la utilización de la cristalización en reactor de lecho fluidizado para el tratamiento de efluentes industriales con fluoruros.

Tal y como se ha indicado, un desarrollo que satisface las necesidades de las generaciones actuales sin comprometer las necesidades de las generaciones futuras tiene un claro componente social en un contexto cultural. En este sentido, la cristalización en reactor de lecho fluidizado permitiría tanto la minimización del riesgo para la salud y la seguridad de los distintos interesados, como su mejora de la calidad de vida a través de una menor percepción de las molestias derivadas de la actividad industrial. Es obvio que la utilización de una tecnología ambiental y económicamente sostenible se traduce en beneficios sociales tangibles, favoreciendo el empleo.

Selección del proceso y descripción

En base a las identificaciones realizadas, la recuperación de fluoruros mediante cristalización en un reactor de lecho fluidizado se presenta como una alternativa tecnológica que a priori, puede satisfacer cada una de las necesidades planteadas por los distintos grupos interesados en base a los criterios de sostenibilidad seleccionados.

La descripción y desarrollo del proceso en unas condiciones que permitan satisfacer los criterios de sostenibilidad planteados constituye uno de los objetivos de este trabajo, como paso previo al diseño detallado y final del proceso de cara a su posible aplicación industrial como Mejor Técnica Disponible de acuerdo a los requerimiento de la Directiva IPPC sobre Prevención y Control Integrados de la Contaminación.

2.4. BIBLIOGRAÍA

1. Agenda 21, Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, 14 de junio de 1992. ttp://www.un.org/esa/sustdev/documents/agenda21/

2. Aldaco R., Irabien A. (2002). Tratamiento de aguas ácidas con cal: eliminación/precipitación de fluoruros. Reunión Científico-Técnica sobre Acidificación de Suelos y Aguas: Problemas y Soluciones. Oviedo, 2002.

3. Amor Z., Bariou B., Mameri N., Taky M., Nicolas S. y Elmidaoui A. (2001). Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. Desalination, vol. 133, no. 3, pp. 215-223.

4. Amor Z., Malki S., Taky M., Bariou B., Mameri N. y Elmidaoui A. (1998). Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis. Desalination, vol. 120, pp. 263-271.

5. Augustyn W., Dzieegielewska A., Kossuth A. y Librant Z. (1978) Studies of the reaction of crystalline calcium carbonate with aqueous solutions of NH_4F, KF and NaF. J. Fluorine Chem. 12, 281-292.

6. Azapagic A. (2004). Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. Journal of Cleaner Production, vol. 12, pp. 639-662.

7. Azapagic A. (2004). Integrating sustainability criteria into process design. Expert Group Meeting on «Process Simulation and sustainable industrial development: present state-of-the-art» San Marino, 29 noviembre – 1 diciembre 2004.

8. Azapagic A., Perdad S. y Clift R. (2004). Sustainable development in practice. Case studies for engineers and scientific. John Wiley & Sons Ltd, pp. 201-249.

9. Battistoni O., De Angelis A., Prisciandaro M., Boccadoro R. y Dolzonella D. (2002). P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling. Water Research, vol. 36, pp. 1927-1938.

10. BREF CWW. (2003). Common waste water and waste gas treatment and management systems

in the chemical sector. BREF 02.03.

11. British Geological Survey. (2004). World Mineral Statistics 1998–2002: production: exports: imports. Minerals Programme Report No. 13.

12. Brundtand Report, «Our common future». (1987). United Nations. http://ods-ddsny.un.org/doc/UNDOC/GEN/N87/184/67/IMG/N8718467.pdf?OpenElement.

13. Castel C., Schweizer M. O. y Sardin M. (2000). Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process Chemical Engineering Science. vol. 55, no. 17, pp. 3341-3352.

14. Çengeloglu Y., Kir E., Ersöz M. (2002). Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. Separation and Purification Technology, vol. 28, pp. 81-86.

15. Clayton J. A., de Villiers M. G., Maree J. P. and Pienar G. (1999). Calcium carbonate neutralization of acidic effluents in a fluidized bed. Proceedings of the Southern Africa Industrial Water Symposium, Indaba Hotel, Witkoppen, Johannesburg, 27-28 September.

16. Chapela E. (1999). Tratamiento de aguas residuales de la industria Derivados del Flúor, S.A. Aula de Medio Ambiente de Suances, UC, Jul 1999.

17. Chen J. P. y Yu H. (2000). Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor. J. Environ. Sci. Health, vol. A35, no. 6, pp. 817-835.

18. D. Cunningham. (2000). IPPC, BAT, and voluntary agreements. Journal of Hazardous Materials Journal of Hazardous Materials, Vol. 78, no. 1-3, pp. 105-121.

19. Decisión 1600/2002/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 22 de julio de 2002, por la que se establece el sexto programa de acción comunitaria para el medio ambiente. DOCE L 242 de 10.09.2002.

20. Decisión nº 2179/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de septiembre e 1998, relativa a la revisión del V Programa Comunitario. DOCE L 275 de 10.10.1998

21. Directiva 96/61/CE del consejo, de 24 de septiembre, relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación (IPPC).

22. Douglas J. M. (1988). Conceptual design of chemical process. McGraw-Hill, New York, 301 pp.

23. Draft Reference Document on BAT in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers Industries, 2004. European Comission. Directorate-General JRC Joint Research Centre, mayo 2004.

24. Ekdunge P., y Simonsson D. (1984). Treatment of ammonium fluoride solutions in a semicontinuous fixed bed process. J. Chem. Tech. Biotechnol. vol. 34A, pp. 1-9.

25. European Mineral Statistics 1998-2002. British Geological Survey. Natural Environment Research Council, 2002. http://www.mineralsuk.com/britmin/EMS1998-2002.pdf

26. Garside J. (1985). Industrial crystallization from solution. Chemical Engineering science, vol. 40, no. 1. pp. 3-26.

27. Gelderman J., Rentz O. (2004) The reference installation approach for the techno-economic assessment of emission abatement options and the determination of BAT according to de IPPC-directive. Journal of Cleaner Production 12, 389-402.

28. Giesen A., Zhang E. H. C. y Chang S. (1998).

Fluoride removal al low cost. European Semiconductor, vol. 20, no. 4, pp. 103-105.

29. Graveland A., van Dijk J. C., de Moel P. J. y Oomen J. H. C. M. (1983). Development in water softening by means of pellet reactors. American Water Works Association Journal, vol. 75, no. 12, pp. 619-625.

30. Hichour M., Persin F., Sandeaux J. y Gavach C. (2000). Fluoride removal from waters by Donnan dialysis. Separation and Purification Technology, vol. 18, no. 1, pp. 1-11.

31. Hichour M., Persin F., Molénat J., Sandeaux J. y Gavach C. (1999). Fluoride removal from diluted soltions by Donan dialysis with anion-exchange membranes. Desalination, no. 122, pp. 53-62.

32. Hirasawa I. Y Toya Y. (1990). Fluidized-bed process for phosphate removal by calcium phosphate crystallization. Crystallization as Separation Process. ACS, pp. 355-363.

33. IChemE. Sustainability metrics. Rugby: the Institution of Chemical Engineers, 2002.

34. IPPC BREF Outline and Guide (2004). http://eippcb.jcr.es/pages/Boutline.htm

35. Jane Huang C. y Liu J.C. (1999). Precipitate flotation of fluoride-coating wastewater from a semiconductor manufacturer. Wat. Res. Vol. 33, No. 16, 3403-3412.

36. Kanazashi H. (1982) High level treatment method for wastewater containing fluorine. PPM, vol. 13. no. 9, pp. 67-85.

37. Kato Y., Nakau T., Sato Y., Takahashi N. Y Matsuoka I. (1993) Removal of phosphorus in wastewater by flotation method. 1st Int. Conference on Processing Mater. The Minerals, Metal and Minerals Soc, Warrendale, PA. U.S.A. 109-112.

38. Kawai T. y Yamamoto T. (1988) Removal of fluorine ion from waste water by adsorption on activated alumina. Jpn. J. Water Pollution Res., vol. 11, no. 5, pp. 299-306.

39. Korevaar, G. (2004). Sustainable chemical process and products. PhD Thesis, Technische Iniversiteit Delft, Delft, The Netherlands.

40. Lazaridis N. K., Matis K.A., Stalidis G. A. y Mavros P. (1992) Dissolved air flotation of metal ions. Sep. Sci. Technol 20, 1743-1758.

41. Lazaridis N.K., Peleka E. N., Karapantsios Th. D. and Matis K. A. (2004) Copper removal from effluents by various separation techniques. Hydrometallurgy, Volume 74, Issues 1-2, August 2004, Pages 149-156

42. Lee C. I., Yang W. F. y Hsieh C. I. (2004). Removal of Cu(II) from aqueous solution in a fluidized-bed reactor. Chemosphere, vol. 57, pp. 1173-1180.

43. Lee D. R., Hargreaves J. M., Badertocher L., Rein L. y Kassir F. (1995). Reverse osmosis and activated alumina water treatment plant for the California State prisons located near Blythe. Desalination, vol. 103, no. 1-2, pp. 155-161.

44. LEY 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación. BOE No 157.2.7.2002.

45. Lounici H., Addour L., Belhocine D., Grib H., Nicolas S., Bariou B. y Maneri N. (1997). Study of a new technique for fluoride removal from water. Desalination, vol. 114, pp. 241-251.

46. Maneri N., Yeddou A. R., Lounici H., Belhocine D., Grib H. y Bariu B. (1998). Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. Water Research, vol. 32, no. 5, pp. 1604-1612.

47. Maree J.P., du Plessis P. y van der Walt C. J. (1992). Treatment of acidic effluents with limestone instead of lime. Wat. Sci. Tech, vol. 26, no. 1-2, pp. 345-355.

48. Matis K.A. y Mavros P. (1991). Recovery of metal by ion flotation from dilute aqueous solutions. Sep. Purif. Methods no. 20, pp. 1-48.

49. Mestres R. (2005). Hacia la calidad ambiental a través de la química sostenible: Green Chemistry. http://www.reefviews.com.

50. Mineral Commodity Summaries, U. S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, United States Government Printing Office, Washington Enero 2004, pp. 62-63.

51. Mineral Profile «Fluorspar». British Geological Survey. Natural Environment Research Council, junio 2004. http://www.mineralsuk.com/britmin/mp2fluorsparjun04.pdf

52. Myerson A. S. (2002). Handbook of industrial crystallization. Butterworth-Heinemsnn, 2ª edición., pp. xi.

53. Nielsen P. B., Christensen T. C. y Vendrup M. (1997). Continuous removal of heavy metals from FGD wastewaters in a fluidised bed without sludge generation. Water Science and Technology, vol. 36, no. 2-3, pp. 391-397.

54. Nomura J. (1988) Trouble of fluorine ion in waste eater and its countermeasure. MOL, vol. 26, no. 3, pp. 299-306.

55. O'Malley V. (1999) The Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Directive and its implications for the environment and industrial activities in Europe. Sensors and Actuators, no. B 59, pp. 78-82.

56. ORDEN MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. BOE 43, pp. 6494-6515.

57. Patente Nº US 5.106.509. Process for the removal of fluoride from waste water. Jansen, C. W. DHV Raadgevend Ingenieursbureau B.V. Amersfoort (NL), 21 de abril de 1992.

58. Patente Nº US 6.210.589. Process for removing fluoride from wastewater. Lee M., Liao C., y Horng R., Ind Tech Res Inst. Industrial Technology Research Institute. Hsinchu (TW), 3 de abril de 2001.

59. Patente Nº US 6.235.203. Crystallization process for removing fluoride from waste water. Lee M., Liao C., y Horng R., Ind Tech Res Inst. Industrial Technology Research Institute. Hsinchu (TW), 22 de mayo de 2001.

60. R. Hillary, N. Thorsen, Regulatory and self-regulatory measures as routes to promote cleaner production, Journal of Cleaner Production, vol. 7, no. 1, pp. 1-11.

61. Ray M. S. y Johston D.W. (1989). Chemical engineering design project. A case study approach. Gordon and Breach Science Publishers, London, 357 pp.

62. Reardon E. J. y Wang Y. (2000). A Limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. Environ. Sci. Tevcnol. vol. 34, no. 15, pp. 3247.

63. Reglamento (CE) Nº 761/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de marzo de 2001, por el que se permite que organizaciones se adhieran con carácter voluntario a un sistema comunitario de gestión y auditoria medioambiental (EMAS). DOCE 24.4.2001 ES L 114/1.

64. Resolución del Consejo de 01.02.93. V programa comunitario de política y actuación en materia de medio ambiente «Hacia un desarrollo

sostenible». DOCE Nº. C 138 de 17.05.1993

65. Rodríguez J.J., Irabien, A. (1999). Los residuos peligrosos. Caracterización, tratamiento y gestión. Madrid: Ed. Síntesis.

66. S.H. Schurr, y B.C. Netschert, Energy in American economy, Resources for the future, Inc., Johns Hopkins Press, 1960.

67. Sato S., Hitotsuyanagi N. y Yabe k. (1995). Practical application of fluoride recovery and processing technology to existing waste water treatment systems. Conference Proceedings – Annual Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference 1995.

68. Seider R. K., Seader J. D. y Lewin D.R. (1999). Process design principles. Synthesis, analysis and evaluation. John Wiley & Sons, New York, 824 pp.

69. Sikdar S. K. (2003). Journey towards sustainable development: A role for chemical engineers. Environmental Progress, vol. 22, no. 4, pp. 227-232.

70. Simonsson D. (1979) Reduction of fluoride by reaction with limestone particles in a fixed bed. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 18, no 2, pp. 288-292.

71. Sinnott R. K. (2000) Coulson & Richardson's chemical engineering, vol.6 (design), 3ª Edición. Pergamon Press, Exeter.

72. Toyoda A. y Taira T. (1994) A high level treatment of fluorine wastewater to reduce sludge. 4th IEEE/UCS/SEMI Int. Symp. Semiconductor Manufact. (ISSM´95), Austin, TX. pp. 201-204.

73. Toyoda A. y Taira T. (2000) A new method for treating fluorine wastewater to reduce sludge and running costs. IEEE Transactions on semiconductor manufacturing, vol. 13, no. 3, pp. 305-309.

74. Ulrich G. D. (1984). A guide to chemical engineering process design and economics. John Wiley & Sons, New York, 472 pp.

75. Vanselaar J. (2003). Sustainable growth and chemical engineering. Chemical Engineering and Technology, vol. 26, no. 8, pp. 868-874.

76. Vegara I Carrió J.M. (1997). Conferencia Fundación Campalans. Barcelona, 21 de enero de 1997.

77. Yang M., Hashimoto T., Hoshi N. y Myoga H. (1999). Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite. Wat. Res. Vol. 33, No. 16, 3395-3402.

78. Zhou P., Huang J. C., Li A. W. F. y Wei S. (1999). Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. Water Research, vol. 33, no. 8, pp. 1918-1924.

79. Zoubilis A. I., y Matis K. A. (1995) Removal of cadmium from dilute solution by flotation. Water Sci. Tech. 31, 315-326.