

DOCUMENTS DE REFERÈNCIA SOBRE LES
MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES
APLICABLES A LA INDÚSTRIA

3

LA INDÚSTRIA
DEL CLOR-ÀLCALI

Biblioteca de Catalunya. Dades CIP:

Martínez Sinibaldi, Sílvia

La Indústria del clor-àlcali. - (Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria ; 3)

Bibliografia

ISBN 84-393-6100-9

I Avellaneda Bargués, Albert, dir. II Samitier i Martí, Salvador, dir. III Catalunya. Departament de Medi Ambient IV. Títol V. Col·lecció: Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria ; 3

1. Clor - Indústria i comerç - Aspectes ambientals
661.41:504.06

La indústria del clor-àlcali

(Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria; 3)

©Generalitat de Catalunya

Departament de Medi Ambient

<http://www.gencat.net/mediamb/>

Primera edició: Juliol de 2003

Tiratge: 500 exemplars

Disseny: MTMGRUP

Impressió: 50 ROSES GRUP

Autor: Sílvia Martínez Sinibaldi, Direcció General de Qualitat Ambiental

Coordinació tècnica: Albert Avellaneda Bargués, Direcció General de Qualitat Ambiental i Salvador Samitier i Martí, Direcció General de Qualitat Ambiental

Col·laboradors: Enric Elias Cao (Junta de Residus), Meritxell Rodríguez Viloca (D.G. Qualitat Ambiental), Antoni Sans Mesalles (D.T. Medi Ambient Tarragona), Josep Ignasi Olivella Comas (D.T. Medi Ambient Barcelona), Ramon Queral Torrell (Agència Catalana de l'Aigua), Belén Gállego Peire (Centre per l'Empresa i el Medi Ambient)

Aquesta publicació ha estat realitzada amb paper ecològic estucat mat de 125 g i les cobertes en cartolina ecològica de 400 g.

D.L.: B-33900/2003

ISBN: 84-393-6100-9

Índex

1. Introducció	4
2. Descripció del sector	6
3. Processos productius	11
3.1. Procés cel·la de mercuri	13
3.2. Procés cel·la de diafragma	15
3.3. Procés cel·la de membrana	16
4. Aspectes ambientals associats	22
4.1. Matèries primeres i productes contaminants	22
4.2. Aspectes ambientals associats a les emissions a l'atmosfera	32
4.3. Aspectes ambientals associats a les emissions a l'aigua	32
4.4. Aspectes ambientals associats als residus generats	34
5. Les millors tècniques disponibles aplicables i valors d'emissió associats	36
5.1. General	36
5.2. Plantes de cel·les de membrana	41
5.3. Plantes de cel·la de mercuri	42
5.4. Conclusions sobre les millors tècniques disponibles (MTD)	45
5.4.1. Valors d'emissió associats a les millors tècniques disponibles	45
5.4.2. Valors d'emissió proposats	46
6. Annex	53
7. Bibliografia	55

1. Introducció

El mes d'agost de l'any 2000, l'Information Exchange Forum (IEF), creat per la Comissió (DG Medi Ambient), d'acord amb l'article 16.2 de la Directiva 96/61/EC, relativa a la prevenció i el control integrat de la contaminació (IPPC), va aprovar el document de referència (BREF) sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria del clor-àlcali. L'esmentat BREF va ser adoptat per la Comissió per la Decisió 2002/C 12/04 de data 21 de desembre de 2001, publicada en el DOCE sèrie C número 12 de 16 de gener de 2002.

4

L'objectiu d'aquesta publicació és elaborar un document de síntesi que, d'acord amb l'article 8 del Reglament general de desplegament de la Llei 3/1998, de 27 de febrer, d'intervenció integral de l'administració ambiental (IIAA), permeti una comprensió més àgil del document esmentat a les parts interessades (empreses, enginyeries, consultories, ...) i serveixi d'orientació en les tasques que té encomanades el Departament de Medi Ambient (unitat tècnica central i unitats tècniques territorials) en la fixació de límits d'emissió i

prescripcions tècniques de caràcter general pel que fa a les activitats sotmeses al règim objecte de l'esmentada Llei.

L'informe s'estructura en sis apartats: introducció, descripció del sector, processos productius, aspectes ambientals associats, les millors tècniques disponibles aplicables i valors d'emissió associats i annex.

Per a l'elaboració d'aquest document, s'ha comptat amb el suport tècnic de personal del Departament de Medi Ambient i amb la col·laboració de les empreses del sector ubicades a Catalunya i a l'Associació Nacional d'Electroquímica (ANE).

Finalment, cal agrair especialment als tècnics de les empreses del sector, i a l'ANE les seves opinions en l'elaboració d'aquest document, el seu suport i col·laboració.

DESCRIPCIÓ DEL SECTOR

2. Descripció del sector

La indústria del clor-àlcali produeix clor (Cl_2) i hidròxid sòdic (NaOH) o hidròxid potàssic (KOH), mitjançant l'electròlisi d'una solució salina. Les principals tecnologies aplicades a la fabricació de clor-àlcali són l'electròlisi en cel·les de mercuri, diafragma i membrana, emprant principalment clorur sòdic (NaCl) com matèria primera o, en menor grau, utilitzant clorur potàssic (KCl), quan es vol produir hidròxid potàssic.

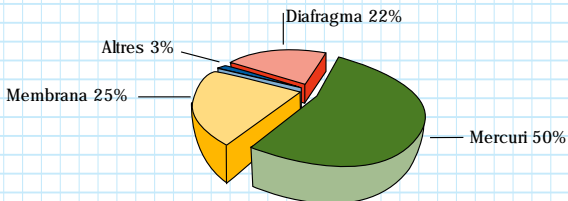
6

Tant el procés en cel·la de diafragma (cel·la Griesheim, 1885) com el procés en cel·la de mercuri (cel·la Castner-Kellner, 1892) van ser introduïts a finals del segle XIX. El procés en cel·la de membrana ha estat desenvolupat molt més recentment el 1970. Cadascun d'aquests processos representa un mètode diferent de mantenir el clor produït a l'ànode, separat de la sosa càustica (hidròxid sòdic) i de l'hidrogen produïts, de manera directa o indirecta, al càtode. Actualment, el 98% de la fabricació mundial de clor s'obté mitjançant aquests tres processos.

La distribució geogràfica dels processos clor-àlcali arreu del món difereix d'una manera apreciable pel que fa a la capacitat de fabricació de clor. L'any 2001 era la següent:

- Europa Occidental, on predomina el procés de cel·la de mercuri: 54 %
- Estats Units, on predomina el procés de cel·la de diafragma: 75 %
- Japó, on predomina el procés de cel·la de membrana: > 90 %

VÍES DE PRODUCCIÓ DE CLOR A EUROPA OCCIDENTAL (2002)



Font: Eurochlor 2002 (productors europeus clor-àlcali)

El sector del clor-àlcali a Europa s'ha desenvolupat amb el temps i és geogràficament dispers. La coproducció de clor i d'hidròxid de sodi en quantitats pràcticament iguals és inevitable. Ambdós productes s'utilitzen per a usos finals molt diferents amb unes dinàmiques de mercat diversificades i, només en comptades ocasions, la demanda d'ambdós coincideix.

DESCRIPCIÓ DEL SECTOR

A l'Estat espanyol, de les sis comunitats autònomes amb plantes de producció, la comunitat amb més capacitat instal·lada és Catalunya, amb 558.000 t de clor, és a dir, amb el 67,5% del total. D'aquestes plantes, 503.000 t tenen la tecnologia de mercuri i les 55.000 t restants la tecnologia de membrana. La capacitat instal·lada a Catalunya representa un 66,5% del total espanyol en tecnologia de mercuri, mentre que en tecnologia de membrana el percentatge sobre el total de l'Estat espanyol és del 78,5%.

8

Productors	Fàbriques	Capacitat Instal·lada t/a de clor Tecnologies de producció	
		Amalgama	Membrana
Aragonesas	Vilaseca (Tarragona)	135.000	55.000
Ercros Industrial	Flix (Tarragona)	150.000	—
Solvay Química	Martorell (Barcelona)	218.000	—
Total	558.000	503.000	55.000
Total España	827.000	757.000	70.000

Font: Associació Nacional Electroquímica (ANE), dels productors espanyols del clor

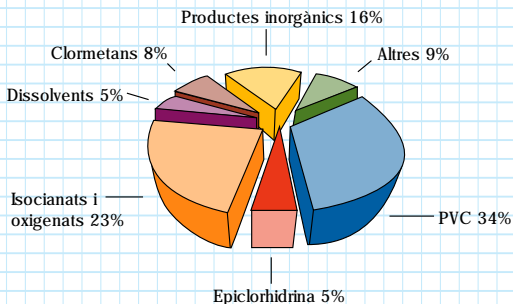
A Catalunya, la tecnologia d'amalgama representa un 90% del total de la capacitat instal·lada de clor i la nova tecnologia de membrana representa un 10% aproximadament. A nivell estatal, totes les plantes són de clor-sosa, excepte una que és de clor-potassa. La producció a l'Estat espanyol l'any 2001 va ser de 650.000 t; és a dir, un 7% de l'europea (9,26 milions de tones) amb un 78,6% d'utilitat de les plantes. Pràcticament totes les plantes treballen per aconseguir un aprofitament òptim dels preus de l'electricitat ja que el kWh és més econòmic en hores vall (nits i dies festius) i en hores pla davant les hores punta. El cost de l'electricitat és el més important, per tant, la seva reducció ha estat i és prioritària per al sector.

A Catalunya hi ha tres empreses d'aquest sector: dues que utilitzen la tecnologia de cel·les de mercuri i una que utilitza cel·les de membrana i cel·les de mercuri. En totes aquestes cel·les, la matèria primera és la salmorra de clorur sòdic (NaCl). Cal esmentar que a Catalunya, tota la salmorra emprada (aproximadament 800.000 tones/any) són residus miners de les explotacions de Súria i Cardona.

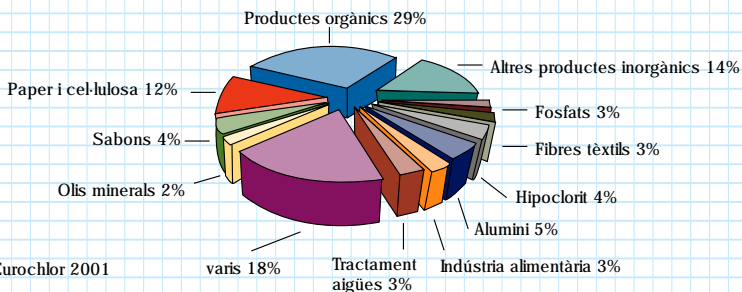
DESCRIPCIÓ DEL SECTOR

Dins dels innombrables usos del clor destaca la fabricació de clorur de vinil per a la producció de resines de PVC amb un 34% aproximadament, és a dir, 1/3 del total. La sosa càustica que va associada a la fabricació del clor té aplicació en metal·lúrgia, alumini, vidre, sabons, detergents, tèxtil, polpa i paper, química bàsica, indústria alimentària, en depuració d'aigües residuals i d'altres sectors industrials.

USOS DEL CLOR A L'EUROPA OCCIDENTAL



APLICACIONS DE LA SOSA CÀUSTICA A L'EUROPA OCCIDENTAL



Font: Eurochlor 2001

3. Processos productius

Com ja s'ha comentat, la indústria clor-àlcali produeix clor i sosa càustica a partir de l'electròlisi d'una dissolució de sal en aigua que es denomina salmorra.

El principi bàsic de l'electròlisi d'una dissolució de clorur sòdic és el següent:

- A l'ànode els ions clorur s'oxiden per produir clor.
- Al càtode:
 - En el procés de cel·la de mercuri es forma una amalgama sodi/mercuri i l'hidrogen i els ions hidròxid es formen per reacció del sodi de l'amalgama amb l'aigua, al desamalgamador.
 - En els processos de cel·la de diafragma i de cel·la de membrana, l'aigua es descompon per formar hidrogen i ions hidròxid, al càtode.

PROCESSOS PRODUCTIUS

Per a tots els processos,

- la reacció de dissociació de la sal en dissolució és:

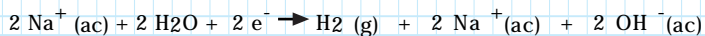


- la reacció a l'ànode es:

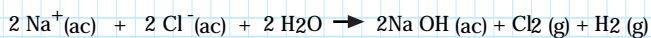


- La reacció al càtode és:

(incloent la reacció del desamalgamador en la tecnologia d'amalgama)



Per tant, la reacció global és:



ac: medi aquós

g: fase gasosa

3.1. Procés cel·la de mercuri

És la tècnica de producció de clor-àlcali més utilitzada a Europa. El procés es realitza en una sèrie de cel·les, totalment tancades, i es condueix el corrent elèctric a través de la salmorra. El clor es forma a l'ànode de titani, que es troba situat a sobre del càtode, el qual és una fina pel·lícula de mercuri que circula pel fons de la cel·la. Al càtode, el mercuri s'amalgama amb l'ió sodi i es tracta amb aigua a la sortida de la cel·la, al desamalgamador, formant-se hidrogen gas i hidròxid sòdic d'alta puresa amb una concentració del 50% aproximadament.

Els ànodes més utilitzats són els de titani, que per procediments tèrmics i químics incorporen òxids de titani i de ruteni, de manera que s'obtenen uns ànodes dimensionalment estables, amb baix manteniment, duradors i que treballen amb tensió baixa.

Antigament s'utilitzaven ànodes de grafit que presentaven els inconvenients de curta durada, alt cost de manteniment i tensió de treball més elevada; a més de facilitar la generació de subproductes orgànics no desitjats.

PROCESSOS PRODUCTIUS

Els avantatges respecte a les cel·les de diafragma i les cel·les de membrana són que el clor gas produït conté menor quantitat d'oxigen i s'obté una dissolució de sosa de l'ordre del 50% i d'alta puresa. Respecte a la cel·la de membrana té també l'avantatge d'operar amb una salmorra menys pura. Normalment, la salmorra passa per una única etapa de purificació, consistent en una precipitació amb carbonat sòdic i hidròxid sòdic, i una filtració posterior per eliminar fonamentalment el calci i el magnesi de la salmorra en forma de carbonat càlcic i d'hidròxid de magnesi, respectivament, que s'eliminen en la fase de depuració de la salmorra com a fangs, és a dir, com a residu de la depuració de la salmorra.

14

El desavantatge és la contaminació potencial del mercuri, metall inclòs a la denominada Llista 1 de la Directiva 76/464/CEE de 4 de maig de 1976 relativa a la contaminació causada per determinades substàncies perilloses abocades al medi aquàtic de la Comunitat.



3.2. Procés de cel·la de diafragma

El procés de cel·la de diafragma es va desenvolupar als Estats Units al voltant de l'any 1880 i va ser el primer procés de producció industrial de clor i sosa a partir de la salmorra.

La diferència amb el procés de cel·la de mercuri és que totes les reaccions químiques tenen lloc en una única cel·la i que l'efluent de sortida de la cel·la conté alhora sal i sosa càustica. El diafragma, que és normalment d'amiant, s'utilitza per separar el clor alliberat a l'ànode de l'hidrogen i la sosa produïts directament al càtode.

S'utilitzen com a ànodes elèctrodes metàl·lics que han anat substituïnt als anteriors de grafit, igual com en el cas de les cel·les d'amalgama de mercuri.

L'avantatge respecte a la cel·la de mercuri és que opera a menor voltatge, en conseqüència té un menor consum específic d'electricitat.

L'avantatge respecte a la cel·la de membrana és que opera amb salmorra menys pura, igual que en el cas de la cel·la de mercuri.

El desavantatge és la seva contaminació potencial, la mala qualitat de la sosa càustica (baixa concentració i elevat contingut en clorurs), així com possibles problemes en la prevenció de riscos laborals a causa de la presència d'amiant.

3.3. Procés de cel·la de membrana

És la tecnologia més moderna i la tecnologia del futur, apareix en la dècada dels anys 70 i es troba en constant evolució per aconseguir reduir els costos de la inversió, els consums energètics, el cost de les membranes, i augmentar la concentració de la sosa, que s'obté molt pura però de baixa concentració (33% aproximadament). Actualment, només és rendible per a noves inversions o en el cas d'augment de capacitat i per tant encara no ho és per al cas de la reconversió de les plantes existents d'amalgama.

La cel·la està dividida en dos compartiments separats per una membrana de material polimèric que constitueix un intercanviador de ions; pel seu aspecte extern sembla un filtre premsa.

El consum energètic és baix en relació amb les tecnologies anteriors, però es necessita una energia complementària per concentrar la dissolució de sosa fins al 50%; a més, la possibilitat de modulació, és a dir, de poder treballar a mínimes càrregues durant les hores de major cost del kWh, és menor que en el procés de cel·la de mercuri, malgrat operar amb una densitat de corrent menor.

Els avantatges respecte a les altres dues tecnologies són:

- Solució de sosa càustica d'alta puresa
- Menor consum energètic en l'etapa d'electròlisi de la salmorra
- No utilitza materials tòxics com l'amiant o el mercuri

I els desavantatges respecte a les altres són:

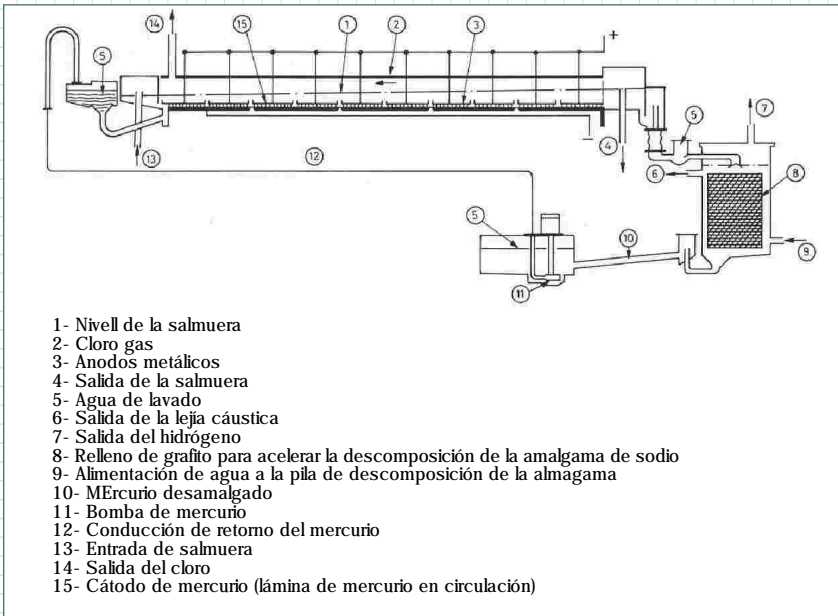
- La sosa produïda necessita ser evaporada per augmentar la seva concentració, amb el consegüent consum energètic addicional.
- El clor produït, depenent de la seva utilització posterior, ha d'estar purificat a fi de disminuir el contingut d'oxigen, amb el consegüent consum energètic addicional.

PROCESSOS PRODUCTIUS

- La salmorra d'alimentació a la cel·la ha de ser de puresa elevada, necessitant etapes de purificació suplementària abans d'entrar en el procés d'electròlisi, amb el consegüent increment dels fangs i residus del procés de depuració de salmorra.
- Cost elevat de les membranes i la necessitat de la seva renovació periòdica.

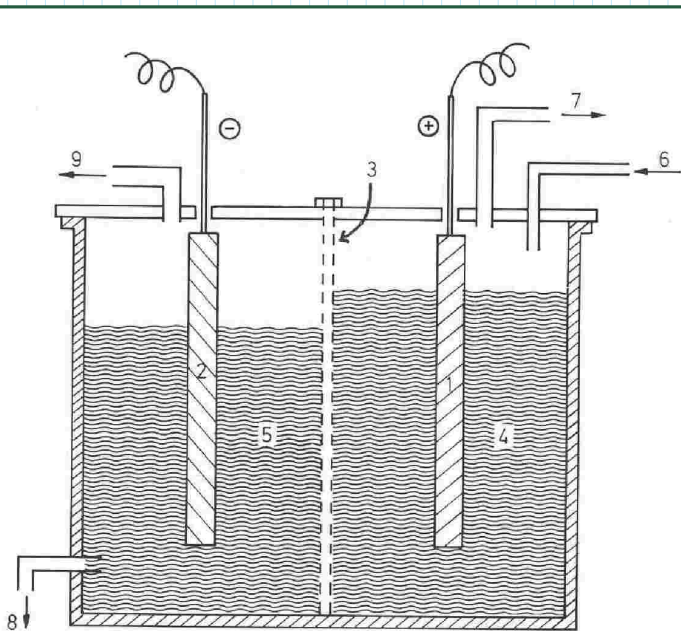


PROCÉS DE CEL·LA D'AMALGAMA



Font: Associació Nacional Electroquímica (ANE), 2003

PROCÉS DE CEL·LA DE DIAFRAGMA

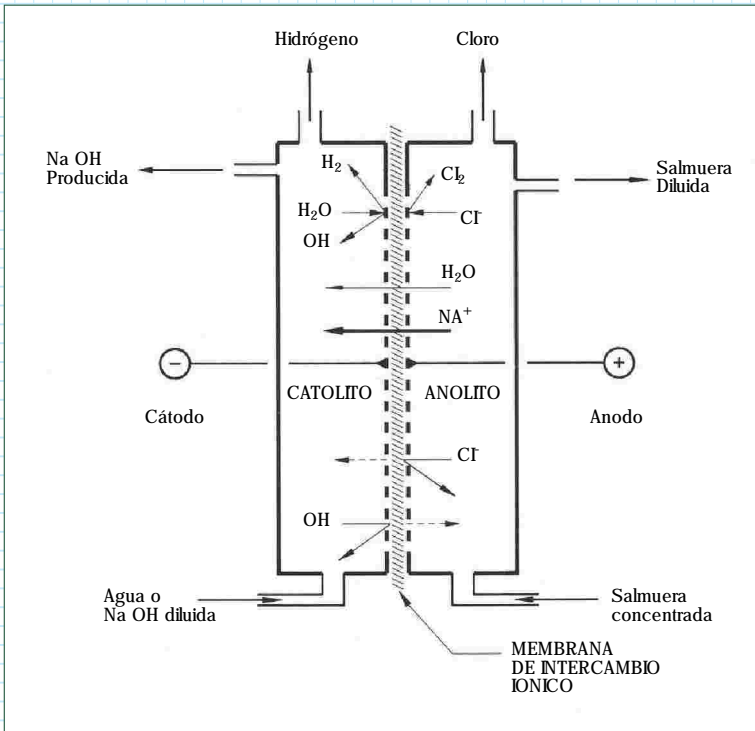


- 1- Anodo
- 2- Càtode
- 3- Diafragma
- 4- Compartimente anòdic
- 5- Compartimente catòdic

- 6- Alimentació salmuera
- 7- Salida de cloro
- 8- Salida de Na OH
- 9- Salida de hidrogeno

Font: Associació Nacional Electroquímica (ANE), 2003

PROCÉS DE CEL·LA DE MEMBRANA



Font: Associació Nacional Electroquímica (ANE), 2003

4. Aspectes ambientals associats

4.1. Matèries primeres i contaminants

Algunes matèries primeres i emissions de contaminants procedents de la indústria clor-àlcali són comunes a tots els processos. D'altres són específiques de la tecnologia utilitzada, de la puresa de la sal introduïda i de les especificacions dels productes acabats.

Les matèries primeres són principalment:

- clorur sòdic (salmorra)
- aigua

I els productes auxiliars són els següents:

- els agents precipitants químics utilitzats per a l'eliminació de les impureses a la salmorra d'entrada o als productes acabats, com ara àcid clorhídric, sosa càustica i carbonat de sodi.
- els agents refrigerants per a la líquefacció i purificació del clor gas produït, com ara halons (CFC, HCFC i HFC) o amoníac, principalment.

Finalment, el procés necessita importants quantitats d'electricitat.

Les principals emissions, residus i subproductes, comuns als tres processos electrolítics, són:

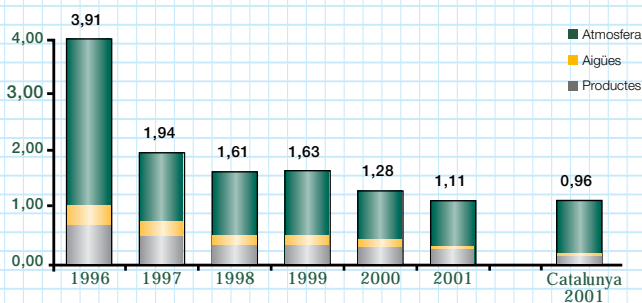
EMISSIONS A L'AIRE	EMISSIONS A L'AIGUA	RESIDUS I SUBPRODUCTES
Clor gas	Agents oxidants lliures	Àcids diluïts
CO ₂ per a la producció de vapor d'aigua	Clorurs i sulfats metalls	Impureses separades de la sal o depuració de la salmorra d'entrada

El contaminant més significatiu de la indústria clor-àlcali de Catalunya és el mercuri, el qual és específic de la tecnologia de la cel·la de mercuri. A causa de les característiques del procés, el mercuri pot ser emès a través de l'aire, l'aigua, i amb els productes. Els residus que contenen mercuri són tractats i gestionats d'acord amb la legislació vigent aplicable. Com a dada, l'any 2001 les emissions totals de mercuri a l'aire, aigua i productes procedents de les plantes de clor-àlcali de l'Europa Occidental van ser de 7,0 tones, i a les plantes individuals va oscil·lar entre 0,35 i 2,9 grams de mercuri per tona de capacitat instal·lada de clor, amb un valor mitjà global d'1,15 grams de mercuri per tona de capacitat instal·lada de clor.

ASPECTES AMBIENTALS ASSOCIATS

A les plantes amb cel·les de mercuri, les principals emissions de mercuri a l'atmosfera són emissions difuses (vapors de les cel·les de mercuri), amb la problemàtica que això representa per a la seva mesura.

EMISSIONS TOTALES DEL SECTOR ESPANYOL EN g/t



24

EMISSIONS DE MERCURI (g/t cap. Clor)							
	'96	'97	'98	'99	'00	'01	Catalunya 2001
ATMOSFERA	2,94	1,35	1,23	1,29	1,01	0,89	0,80
AIGÜES	0,38	0,19	0,14	0,11	0,08	0,06	0,05
PRODUCTES	0,59	0,40	0,24	0,23	0,19	0,16	0,11
TOTAL	3,91	1,94	1,61	1,63	1,28	1,11	0,96

Font: ANE

El procés de cel·la de membrana presenta clars avantatges ambientals sobre els altres dos processos, ja que no utilitza ni mercuri ni amiant, i és el procés més eficient des del punt de vista energètic. El consum energètic en el procés electrolític és relativament baix, però es necessita una energia complementària per concentrar la sosa fins al 50%, que és la que s'utilitza majoritàriament als mercats actuals. Malgrat aquests avantatges, el pas a la tecnologia de cel·les de membrana es lent a l'Europa Occidental, perquè la majoria de les plantes de clors existents es van instal·lar en la dècada de 1970, amb una vida útil de 40-60 anys, i no hi ha hagut necessitat d'incrementar les capacitats de producció.

Junt amb les matèries primeres, els productes auxiliars i les emissions del sector clor-àlcali, s'ha de subratllar l'especial importància dels aspectes de seguretat relatius a la producció, manipulació i emmagatzematge del clor, que han de complir normes de seguretat rigoroses. En concret, el Decret 174/2001, de 26 de juny, pel qual es regula l'aplicació a Catalunya del Reial Decret 1254/99, de 16 de juliol, sobre mesures de control de riscos inherents als accidents greus

ASPECTES AMBIENTALS ASSOCIATS

en els quals intervinguin substàncies perilloses; aquesta legislació trasllada la Directiva 96/82/CE, denominada SEVESO II. A més, i referent a emmagatzematge de clor, aplica el Reial Decret 379/2001, de 6 d'abril, pel qual s'aprova el Reglament d'Emmagatzematge de Productes Químics i les seves Instruccions Tècniques Complementàries, en concret l'ITC MIE APQ 003 relativa al clor.

L'associació de productors europeus de clor, Euro Chlor, està realitzant una tasca continuada entre els seus membres, en tot el que es refereix a la seguretat i la salut dels seus empleats, i a la protecció del medi ambient, inclosos el maneig i el transport de clor a través dels seus grups de treball tècnic (Grup GEST, Grup d'Emissions i Grup de Salut) i l'edició, distribució i contínua actualització de les normes i recomanacions corresponents.

Les taules següents representen les matèries primeres i les emissions per tona de clor produït (o per tona de capacitat instal·lada de clor en el cas del mercuri), tenint en compte els tres processos de producció i amb recirculació de la salmorra. Aquesta informació s'ha recollit del

document BREF de la Comissió Europea per al sector clor-àlcali (referència desembre 2001), que reflecteix dades de l'any 1998 i no es considera completa; per exemple, no s'ha inclòs la liquació del clor, i per tant no apareixen les possibles emissions procedents de l'esmentat sistema.

ENTRADES PER TONA DE CLOR PRODUÏT			
	membrana	mercuri	diafragma
Matèries primeres			
Sal (NaCl)	1750 Kg		
H ₂ O	1-2,8 m ³		
Vapor	180 kWh	—	610 kWh
Electricitat	2790 kWh	3560 kWh	2970 kWh
Auxiliars			
Mercuri (1)	—	2,6-10,9 g	—
Amiant	—	—	0,1-0,3 Kg

EMISSIONS PER TONA DE CLOR PRODUÏT			
	membrana	mercuri	diafragma
Aire			
Hidrogen	100-1000 g		
Clor	0-16 g		
CO ₂	1,2-5 kg		
Mercuri (1)	—	0,2-2,1 g	—
Amiant	—	—	0,04 mg

ASPECTES AMBIENTALS ASSOCIATS

EMISSIONS PER TONA DE CLOR PRODUÏT			
	membrana	mercuri	diafragma
Aigua			
Oxidant lliure	0,001-1,5 Kg		
Clorats	0,14-4 kg		
Bromats	0,22-550 g		
Clorurs	4-25 Kg		
Hidrocarb.clorats	0,03-1,16 g		
Sulfats	0,3-0,7 kg (sal vacuum) 15 kg (sal de mina)		
Metalls	Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, etc.		
Mercuri (1)	—	0,01-0,65 g	—
Amiant	—	—	≤ 30 mg/l
Residus			
Fangs de filtració de la salmorra	120-775 g (sal vacuum) -30 Kg (sal de mina)		
Fangs de depuració de la salmorra	600 g	—	—
Mercuri (1)	—	0-84 g	—
Amiant	—	—	0,09-0,2 kg
PRODUCTES PER TONA DE CLOR PRODUÏT			
	membrana	mercuri	diafragma
Hidroxid sòdic	1128 kg		
Hidrx. potàssic	1577 kg		
Hidrogen	28 kg		

28

1) per tona de capacitat instal·lada de clor.

El consum òptim d'energia associat a les millors tècniques disponibles

aplicables a la indústria clor-àlcali és menor de 3000 KWh per tona de clor produït, exclosa la liqüació i l'evaporació de clor, i menor de 3200 KWh incloent-hi els dos processos esmentats.

A la taula següent s'indiquen els valors habituals actuals de les plantes de clor-àlcali implantades a Catalunya.

	Mercuri	Membrana
Entrades		
Matèries primeres		
Sal (kg/t)	1950-2100 (1)	2300 (1)
Aigua de procés (m³/t)	1,5-2,5	4,4
Vapor (KWh/t)	90-120 (2)	170 (2)
Electricitat (KWh/t)	3500-3600 (3)	2730
Mercuri (g/t)	10-20 (4)	—
Emissions		
A l'aire		
Clor (g/t)	0-5	0-5
CO ₂ (kg/t)	5-15 (5)	10-20 (5)
Mercuri (g/t)	0,8-1,2	—

ASPECTES AMBIENTALS ASSOCIATS

	Mercuri	Membrana
Emissions		
A l'aigua		
Clorurs (Kg/t)	100-200 (1)	300-350 (1)
TOC (g/t)	30-60	30-60
Mercuri (g/t)	0,05-0,1	—
Residus		
Fangs de depuració de la salmorra (Kg/t)	20-25 (1)	25-30
Carbons actius (kg/t)	0,10-0,20	—

Comentaris sobre les diferències més significatives respecte a la taula inclosa al document BREF de la Comissió Europea

(1) S'utilitza com a matèria primera sal de mina bruta, procedent de la recuperació dels residus miners de l'explotació de les mines potàssiques de Súria i Cardona. El major consum de sal és a causa de la menor riquesa en NaCl d'aquesta sal bruta, i al seu major contingut en impureses inerts com argiles i sulfats; això comporta una major generació de llots en el procés de depuració de la salmorra i la corresponent major emissió de clorurs, sempre per comparació amb la sal vacum d'alta puresa considerada com a matèria primera de referència a la taula del document BREF europeu.

(2) A la taula del document BREF europeu no es considera cap consum de vapor en la tecnologia de mercuri, en tenir en compte només el vapor necessari per augmentar la concentració de la sosa càustica líquida produïda en les tecnologies de membrana i de diafragma, fins a la concentració del 50%. A la taula de les plantes de clor-àlcali implantades a Catalunya, s'hi ha inclòs a més el vapor utilitzat en els processos auxiliars.

3) S'hi inclou també l'energia elèctrica utilitzada als serveis auxiliars de la fabricació de clor i sosa.

(4) Aquesta dada no fa referència a emissions de mercuri, sinó que correspon al mercuri total entrat a les cel·les. El major rang és a causa de la major quantitat de residus generats en la depuració de la salmorra, conseqüència de la qualitat de la sal de mina bruta utilitzada com a matèria primera, tal com es comenta en l'apartat (1).

(5) S'hi inclou el procedent de les instal·lacions de combustió i generació de vapor utilitzat en els processos de fabricació de clor i auxiliars.

NOTA : Tots els índexs estan referits a tona de producció de clor,

ASPECTES AMBIENTALS ASSOCIATS

excepte els de mercuri i el de carbons actius, que es refereixen a tona de capacitat instal·lada de clor.

4.2. Aspectes ambientals associats a les emissions a l'atmosfera

Els principals contaminants emesos a l'atmosfera són mercuri o amiant en petites quantitats, depenent del procés productiu, i els que es deriven dels processos auxiliars com el de CO₂.

A l'annex d'aquest document hi ha especificades les condicions per determinar el compliment dels límits d'emissió a l'atmosfera. Per assegurar el compliment dels límits individuals establerts per a cada un dels focus emissors, és recomanable realitzar un control rigorós dels paràmetres més significatius.

4.3. Aspectes ambientals associats a les emissions a l'aigua

Un dels contaminants més significatius de la indústria clor-àlcali és el mercuri a causa de la seva contaminació potencial.

Un altre factor important a destacar és el contingut en clorurs dels abocaments a l'aigua. Les empreses d'aquest sector industrial que estiguin ubicades a les zones litorals poden abocar aigües residuals amb contingut salins elevats al mar, sense provocar problemes especials en el medi receptor. En canvi, per a les indústries situades a la zona interior que aboquen a conques internes, la salinitat de les aigües residuals és un tema més rellevant.

El medi receptor és un condicionant important a l'hora d'establir les condicions de l'abocament. Per tant, per poder fixar els límits d'abocament es tindran en compte les condicions locals per a cada cas.

Com que el sector de producció clor-sosa és una indústria química bàsica, és relativament habitual que al seu entorn, o a les mateixes instal·lacions, se situïn altres activitats químiques que utilitzin el clor o la sosa com a matèries primeres; això fa que a més de l'abocament propi del sector es realitzin, de forma integrada o no, abocaments de les activitats derivades, com pot ser la fabricació de PVC, derivats orgànics i inorgànics del clor, etc.

4.4. Aspectes ambientals associats als residus generats

Els residus més importants del sector pel seu volum, no per la seva perillositat, són els fangs de la depuració de la salmorra que contenen petites quantitats de mercuri insoluble (caracteritzats i classificats com a no perillosos). Igualment, es produeixen petites quantitats del residu denominat "carbons actius" i que contenen mercuri, el qual es tracta i gestiona d'acord amb la legislació vigent aplicable. La resta de residus són els habituals en qualsevol activitat industrial (olis usats, banals, etc).

Tots els residus generats han de ser caracteritzats i identificats segons el que estableix la normativa vigent. El seu tractament ha d'estar d'acord amb el que indica la legislació vigent, en especial segons el que estableix el Catàleg de Residus de Catalunya. Es prioritza especialment la valorització dels residus, ja sigui en forma de recuperació, reutilització o reciclatge.

El tractament per a la seva eliminació pot ser:

- reciclatge extern

- valorització energètica externa
- tractament físico-químic extern
- dipòsit en abocador autoritzat

Com a caràcter preventiu, es proposa reduir la generació de fangs contaminats amb petites quantitats de mercuri, mitjançant etapes prèvies de depuració de la sal que s'utilitzarà com a matèria primera. Així, aquests fangs que són deguts a les impureses de la matèria primera, inevitables per la qualitat geològica del jaciment, es contaminaran en menor mesura i podran tenir vies de gestió més senzilles.

S'ha de destacar que les fàbriques de clor-àlcali de Catalunya utilitzen com a matèria primera la sal procedent de la recuperació dels residus miners de l'explotació de les mines potàssiques de Súrria i Cardona, i per tant contribueixen en gran manera a una bona aplicació del concepte de sostenibilitat.

5. Les millors tècniques disponibles aplicables i valors d'emissió associats

5.1. General

En aquest apartat es volen indicar les millors tècniques disponibles per als processos de fabricació de clor-àlcali, així com els seus objectius o finalitats.

Com a mesures generals es recomanen:

- L'ús de sistemes de gestió integrats (qualitat, seguretat, prevenció de riscos laborals i medi ambient). Pel que fa a la gestió ambiental de les activitats, cal destacar la certificació ISO 14001 o l'adhesió al Reglament EMAS.
- L'ús d'una unitat d'absorció dissenyada per absorbir tota la producció de clor que hi hagi a les cel·les en el cas de produir-se desajusts en el procés, fins al moment en el qual la planta pugui parar-se. La unitat d'absorció impedeix les emissions de clor en el supòsit de produir-se emergències i/o un funcionament irregular de la planta.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

La unitat d'absorció ha d'estar dissenyada per a la reducció del contingut en clor del gas emès a l'atmosfera a un nivell inferior a 5 mg/m^3 en el cas més desfavorable.

Control sistemàtic d'abocament d'hipoclorit sòdic a l'aigua procedent de la unitat d'absorció de clor.

- Cal minimitzar el consum i evitar abocar àcid sulfúric (utilitzat en l'etapa d'assecatment del clor produït) per mitjà d'una o més de les opcions o sistemes equivalents següents:

- reconcentració *in situ* en evaporadors de circuit tancat
- utilització de l'àcid diluït per al control del pH en els processos i el tractament de les aigües residuals
- gestió de l'àcid diluït com subproducte
- gestió de l'àcid diluït per un gestor autoritzat de residus especials

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

Si l'àcid sulfúric és reconcentrat *in situ* en evaporadors de circuit tancat, el seu consum pot reduir-se fins a 0,1 kg d'àcid per tona de clor produït.

- La minimització de l'abocament d'agents oxidants a l'aigua mitjançant l'aplicació de:

- reducció catalítica en llit fix
- reducció química
- qualsevol altre mètode que aporti un rendiment igual als anteriors.

- Cal evitar l'ús de tetraclorur de carboni en els processos de purificació i líquació de clor.

- L'aprofitament de l'hidrogen generat en el procés d'electròlisi, com a producte químic o combustible, a fi de conservar i aprofitar al màxim els recursos.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

TAULA 1. SISTEMES DE GESTIÓ

MTD	Objectiu/ finalitat
Formació del personal	Minimitzar els errors de gestió i el coneixement del procés amb detecció de defectes.
Identificació i avaluació dels principals riscos	Reducció de riscos ambientals, de salut i relatius a la seguretat
Instruccions de treball per a un funcionament segur	Reducció de riscos ambientals, de salut i relatius a la seguretat
Planificació de les emergències i enregistrament dels accidents i dels incidents	Intentar que el risc d'accidents tendeixi a zero
Política de millora contínua	Minimitzar els riscos i prevenció activa de la contaminació optimitzant el balanç ambiental global

39

TAULA 2: MECANISMES DE MILLORA EN EL PROCÉS PRODUCTIU

MTD	Objectiu/ finalitat
Ús d'una unitat d'absorció de clor	<ul style="list-style-type: none"> - Impedeix les emissions de clor gasós en el supòsit de produir-se una situació d'emergència - Redueix el contingut en clor del gas emès a un nivell inferior a 5 mg/m³ en el cas més desfavorable

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

TAULA 3: MINIMITZAR EL CONSUM I EVITAR L'ABOCAMENT D'ÀCID SULFÚRIC

MTD	Objectiu/ finalitat
Reconcentració <i>in situ</i> en evaporadors de circuit tancat	Aprofitament de l'àcid i reducció del seu consum fins a 0,1 kg d'àcid per tona de clor produïda
Utilització de l'àcid diluït	Aprofitament pel control del pH del procés i en el tractament d'aigües residuals
Gestió de l'àcid esgotat	Reutilització de l'àcid com a subproducte
	Aprofitament de l'àcid per un gestor autoritzat de residus especials

TAULA 4: MINIMITZACIÓ DE L'ABOCAMENT A L'AIGUA D'AGENTS OXIDANTS LLIURES

MTD	Objectiu/ finalitat
Reducció catalítica en llit fix	Destrucció dels agents oxidants lliures amb un rendiment eficient
Reducció química	Agents reductors com SO ₂ , Na ₂ S, o Na ₂ SO ₃ que eliminen els agents oxidants lliures amb un alt rendiment

TAULA 5: PURIFICACIÓ I LIQUACIÓ DE CLOR GAS

MTD	Objectiu/ finalitat
L'ús de processos de purificació i líquació de clor no utilitzant tetraclorur de carboni	Evitar l'ús d'una substància que pot esgotar la capa d'ozó

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

TAULA 6: GESTIÓ ENERGÈTICA

MTD	Objectiu/ finalitat
La utilització de l'hidrogen generat com a producte químic o combustible	Estalvi dels recursos naturals i energètics

5.2. Plantes de cel·les de membrana

Les millors tècniques disponibles específiques per a les plantes de cel·les de membrana inclouen les mesures següents:

- La minimització de l'abocament de clorats i bromats a l'aigua mitjançant l'aplicació de:
 - condicions àcides a l'espai anòdic (pH 1-2) per minimitzar la formació de clorats (ClO^{3-}) i bromats (BrO^{3-})
 - la destrucció de clorats al circuit de sortida de la salmorra de les cel·les electrolítiques per a la seva eliminació abans de procedir a la purga.
- La gestió adequada de les membranes i juntes usades.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

TAULA 1: MINIMITZACIÓ DE L'ABOCAMENT DE CLORATS I BROMATS A L'AIGUA

MTD	Objectiu/ finalitat
Condicions àcides en l'espai anòdic (pH 1-2)	Minimitzar la formació de clorats (ClO_3^-) i bromats (BrO_3^-)
Destrucció de clorats en el circuit de salmorra	Eliminació de clorats abans de la purga

5.3. Plantes de cel·les de mercuri

Es considera que la millor tècnica disponible específica per a les plantes de nova construcció és la tecnologia de membrana. Per a les cel·les de mercuri existents s'aplicaran els criteris i tècniques descrits al document BREF de la UE, tant per a les operacions com per al manteniment.

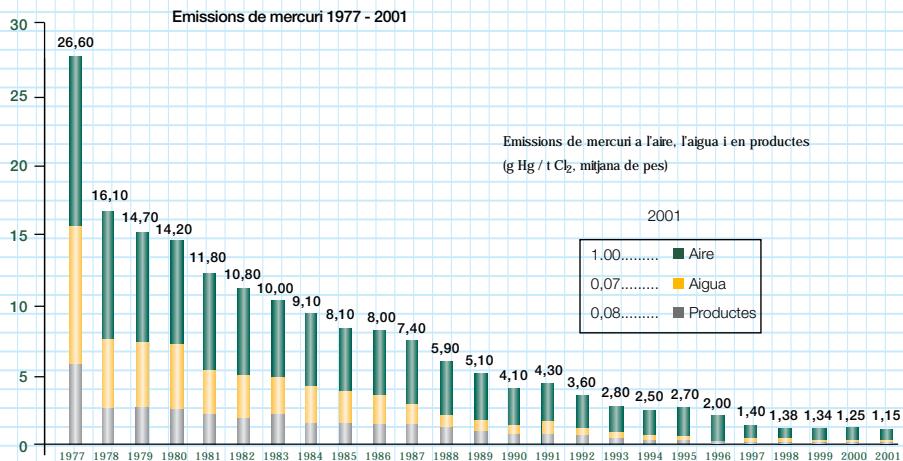
La reconversió a la tecnologia de cel·la de membrana caldrà que es realitzi progressivament, planta per planta, partint de les condicions socioeconòmiques locals i mantenint uns límits d'emissió sense impacte significatiu per a les persones i per al medi ambient.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

Durant la vida útil restant de les plantes de cel·les de mercuri existents, s'hauran d'adoptar totes les mesures possibles per a la protecció íntegra del medi ambient. Algunes de les plantes de cel·les de mercuri i, amb el rendiment més òptim, assoleixen unes emissions totals de mercuri a l'aire, a l'aigua i amb els productes que se situen entre 0,2 i 0,5 g de mercuri per tona de capacitat instal·lada de clor com a mitjana anual. Les emissions de les millors plantes actuals se situen en uns nivells d'emissió entre 0,5 i 1,5, amb un valor mitjà l'any 2001 d'1,15 per al conjunt de les plantes de l'Europa Occidental. La majoria de les pèrdues de mercuri es localitzen als diversos residus del procés. S'han d'adoptar mesures per a la minimització de les actuals i futures emissions de mercuri procedents de la manipulació, de l'emmagatzematge, del tractament i de l'eliminació de residus contaminats amb mercuri.

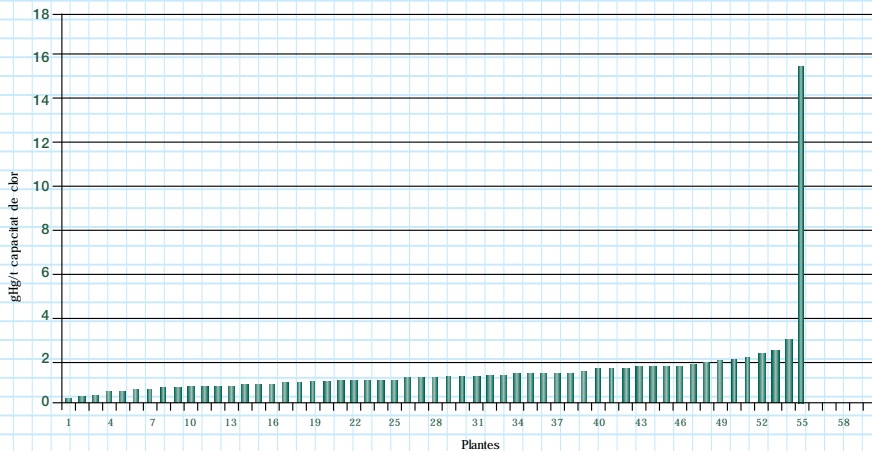
La retirada de servei de les plantes de cel·les de mercuri haurà de dur-se a terme de tal manera que s'eviti l'impacte ambiental durant i posteriorment al procés de desmantellament, i que se salvaguardi la salut de les persones.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS



44

**Emissions de mercuri de totes les
plantes l'any 2001**



Font: Euro Chlor Europa Occidental

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

5.4. Conclusions sobre les millors tècniques disponibles (MTD)

Amb caràcter general, es considera que la millor tècnica disponible específica per a aquestes plantes és la de tecnologia de membrana i per a les plantes existents la reconversió a la tecnologia de cel·la de membrana o, quan se satisfà el criteri d'ús energètic, i per a determinats mercats, la utilització de diafragmes que no continguin amiant.

5.4.1. Valors d'emissió associats a l'ús de les millors tècniques disponibles

Els valors d'emissió associats a les millors tècniques disponibles descrits al document de referència (BREF) aplicables a la indústria clor-àlcali per a altres paràmetres són:

AIGUA	AIRE	SALMORRA	
Agents oxidants (mg/l)	Clor (mg/m ³)	Clorat (g/l) *	Bromat (g/l) *
<10	<1 (Liq. parcial) <3 (Liq. total)	1-5	2-10

* nivells de clorats i de bromats associats a les MTD al circuit de la salmorra (el nivell de bromats depèn del nivell de bromur a la sal utilitzada com a matèria primera)

5.4.2. Valors d'emissió proposats

Atès que s'ha de tenir en compte que el rang de valors d'emissió que s'associen a l'ús de les millors tècniques disponibles en el sector del clor-àlcali s'ha determinat, lògicament, sense poder considerar tots els condicionants locals, ja que es tracta d'un document de referència l'àmbit d'aplicació del qual és tot el territori de la Unió Europea, aquest rang requereix una adaptació d'acord amb les circumstàncies i característiques de les instal·lacions producte dels condicionaments territorials. Igualment, s'ha de tenir en compte que el progrés econòmic i social ha de ser compatible amb el respecte al medi ambient.

Al segon trimestre de l'any 1999, es va signar el primer Acord voluntari amb el sector del clor-àlcali espanyol. Aquest acord s'engloba dins del Programa voluntari anomenat Compromís de Progrés, per a la millora continua en aspectes de seguretat, salut i protecció del medi ambient, introduït a l'Estat espanyol l'abril de 1993 per la Federació Espanyola de la Indústria Química (FEIQUE). Els signants d'aquest acord van ser les comunitats autònomes participants, entre elles

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

Catalunya, l'Associació Nacional d'Electroquímica (ANE), cada productor i el Ministeri de Medi Ambient. L'Acord voluntari suposa un compromís de millora de les emissions del procés d'amalgama de mercuri i està obert a la introducció de les millors tècniques disponibles (MTD's) al sector.

En resum, les empreses signants d'aquest Acord voluntari es comprometen a dur a terme un pla d'actuació amb l'objectiu de no sobrepassar els valors d'emissió següents:

	Emissions de mercuri a l'aigua	Emissions de mercuri a l'atmosfera	Emissions totals de mercuri (aigua + atmosfera + contingut en productes)
Capacitat instal·lada	< 0,5 g/t Cl ₂ Abans 1/01/2004 < 0,2 g/t Cl ₂ Abans 1/01/2008 < 0,1 g/t Cl ₂	Abans 1/01/2004 < 1,5 g/t Cl ₂	Abans 1/01/2004 < 1,9 g/t Cl ₂ Abans 1/01/2008 < 1,5 g/t Cl ₂
Mitjana mensual	< 50 µg/l Abans 1/01/2004 < 30 µg/l		

Nota: grams de mercuri per tona de capacitat instal·lada de clor.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

Cal destacar que a nivell europeu els membres d'Euro Chlor, al qual pertanyen els tres productors de clors establerts a Catalunya, s'han compromès a complir l'any 2007 amb un límit d'emissió total de mercuri (aire + aigua + productes) <1,5 g/t amb aplicació planta per planta i <1 g/t com a global del sector.

Pel que fa als límits d'abocament d'aigües residuals s'ha de tenir en compte si l'abocament es realitza directament a llera pública o si va a un sistema de sanejament per a un tractament previ a l'abocament.

En el cas d'abocaments a llera pública s'aplica el Reglament del Domini Públic Hidràulic del Ministeri d'Obres Públiques i Urbanisme, R.D. 849/1986 de l'11 d'Abril (BOE núm. 103). A l'annex de l'esmentat Reglament es presenten els paràmetres característics, que han de tenir-se en compte en l'estimació del tractament d'un abocament.

Aquests paràmetres habitualment s'utilitzen com a límits d'emissió, pels organismes que autoritzen els abocaments, en funció de les característiques del medi receptor. L'organisme de la conca

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

corresponent és el que estableix la taula que ha d'aplicar-se a cada conca hidrogràfica. Normalment, a causa del baix cabdal dels rius a Catalunya, s'aplica la taula 3 del Reglament del Domini Públic Hidràulic.

En el cas que els abocaments no es realitzin directament a llera pública, els paràmetres depenen de la capacitat de depuració de l'estació depuradora i del propietari del col·lector o de l'organisme que gestioni el sistema de tractament. En aquest cas, els abocaments han d'ajustar-se al reglament o ordenança que estableixi l'organisme responsable de la gestió del sistema del col·lector o depuradora, que és el regulador dels abocaments. Normalment, aquest organisme sol ser un ajuntament, una mancomunitat de municipis, un consorci, un organisme de la comunitat autònoma o de la conca hidrogràfica, etc. Les aigües tractades per aquesta estació depuradora, si van a llera pública, se'ls aplica els corresponents límits d'abocament.

També són rellevants pels abocaments a aigües continentals i marines, l'Ordre de 12 de novembre de 1987 (BOE núm. 280 de 23 de

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

novembre de 1987) i l'Ordre de 31 d'octubre de 1989 (BOE núm. 271 de 11 de novembre de 1989) que incorporen la Directiva 62/196/CEE relativa als valors límits i els objectius de qualitat pels abocaments de mercuri del sector de l'electrolisi dels clorurs alcalins.

La concentració de clorurs als abocaments a les aigües continentals es farà de forma que com a mínim aigües avall no se superi la concentració de 200 mg/l, establerta en l'Ordre d'11 de maig de 1988 per als abastaments d'aigua potable. Als abocaments al mar el paràmetre de clorurs és irrellevant.

50

Els resultats analítics dels autocontrols s'enviaran a través de la connexió a la web de l'Agència Catalana de l'Aigua: <http://www.gencat.net/aca>.

Pel que respecte als residus, aquests s'han de gestionar d'acord amb la normativa vigent a Catalunya.

Finalment, d'acord amb la Decisió 2000/479/CE sobre la implantació d'un registre inventari europeu d'emissions contaminants (EPER) (DOCE L 192/36 de data 28 de juliol de 2000), els contaminants pels quals la indústria del clor-àlcali ha de facilitar dades d'emissió que li afectin

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

estan dins dels indicats a la taula següent:

EMISSIONS A L'AIGUA	EMISSIONS A L'ATMOSFERA
General	
Nitrogen total Fòsfor total Cianurs fluorurs	NH ₃ NMCOV (COV's sense metà) NOX (com NO ₂) SOX (com SO ₂) Clor i compostos inorgànics (com HCl) PM10
Metalls i els seus compostos	
Cd i compostos Cr i compostos Cu i compostos Hg i compostos Ni i compostos Pb i compostos Zn i compostos	Hg i compostos
Substàncies organoclorades	
Compostos organohalogenats	Dicloroetà 1,2 (DCE) Diclorometà (DCM) Hexaclorobenzè (HCB) Hexaclorociclohexà (HCH) PCDD+PCDF (dioxines+furans) Pentaclorofenol (PCP) Tetracloroetilè (PER) Tetraclorometà (TCM) Triclorobenzè (TCB) Tricloroetà-1,1,1 (TCE) Tricloroetilè (TRI) Triclorometà
Altres compostos orgànics	
Benzè, toluè, etilbenzè, xilè Carboni orgànic total (TOC)	

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES APLICABLES I VALORS D'EMISSIÓ ASSOCIATS

No obstant això, cal fer esment que la relació de contaminants de la taula té un caràcter orientatiu, és a dir, que això no significa que les indústries del sector hagin d'establir una metodologia sistemàtica de control de tots i cadascun d'aquests contaminants, sinó únicament d'aquells per als quals s'estableixin límits d'emissió en la corresponent autorització ambiental, sense que això exclouï d'haver de facilitar la informació de la resta de contaminants obtinguda mitjançant altres mètodes (estimació, balanç de matèries, mesures analítiques).

6. Annex

METODOLOGIA PER A LA PRESA DE MOSTRES D'EMISSIONS A L'ATMOSFERA

1) Mercuri

Per a la determinació del valor límit d'emissió per a les emissions de mercuri s'ha de tenir en compte que es considera la contribució de:

- Focus difusos (sala de cel·les)
- Focus vehiculats procedents del desgasat d'equips i instal·lacions en plantes que no han vehiculat aquestes emissions a través de torres de desmercurització.

Per això, els mètodes a utilitzar per a la determinació de les emissions en cada cas han de ser diferents. Es proposa com a referència el que s'estableix en l'Acord voluntari sobre els protocols de mesura per a atmosfera, aigua i per als productes que s'han descrit anteriorment, de l'Associació Nacional de Productors de Clor (ANE) i que van ser validats per la Comunitat Autònoma de Catalunya.

2) Clor

El mètode analític de referència per a la presa de mostres i anàlisi de clor que es proposa és la norma alemanya VDI 3488, ja que fins al moment no es disposa de norma europea de referència.

7. Bibliografia

1. Protocol de preses de mostres i mètodes analítics d'emissions de mercuri a l'atmosfera en plantes de clor-àlcali. Referència Rev. 3 de Maig-00.
2. Protocol de preses de mostra i mètodes analítics d'emissions de mercuri en productes i efluents líquids en plantes de clor-àlcali. Referència 18.09.98.

Per accedir als protocols anteriors podeu consultar la pàgina web:

<http://www.gencat.net/mediamb/ipp/mtd-publicacions.htm>