

# Charakterystyka technologiczna produkcji wielkotonażowych związków organicznych w Unii Europejskiej.

**Kierownik pracy: mgr inż. Mariusz Mihułka**

Koordynator projektu:	mgr inż. Janusz Chuto
Wykonawcy:	mgr inż. Marek Łaciński mgr inż. Józef Dzenajewicz dr inż. Andrzej Wieczorek

SPIS TREŚCI	STR.
1. Przedmowa.....	4
2. Zakres dokumentacji.....	4
3. Ogólna informacja o produkcji wielkotonażowych związków organicznych.....	5
3.1. Charakterystyka procesów technologicznych w aspekcie emisji.....	6
4. Niższe olefiny – etylen, propylen.....	8
4.1. Ogólne informacje.....	8
4.2. Surowce.....	9
4.3. Technologie produkcji.....	9
4.4. Zużycie energii.....	10
4.5. Emisja zanieczyszczeń do środowiska.....	11
4.5.1. Emisja do powietrza.....	11
4.5.2. Emisja do wód.....	13
4.5.3. Odpady stałe.....	14
4.6. Najlepsze dostępne techniki.....	15
4.6.1. Wybór procesu produkcji.....	15
4.6.2. Emisja zanieczyszczeń do środowiska.....	16
5. Podstawowe związki aromatyczne – Benzen, Toluen, Ksyleny.....	20
5.1. Ogólne informacje.....	20
5.2. Technologie produkcji.....	21
5.3. Zużycie energii i surowców.....	21
5.4. Emisja zanieczyszczeń do środowiska.....	22
5.4.1. Emisja do powietrza.....	22
5.4.2. Emisja do wód.....	24
5.4.3. Odpady stałe.....	25
5.5. Najlepsze dostępne techniki.....	26
5.5.1. Wybór procesu produkcji.....	26
5.5.2. Emisja zanieczyszczeń do środowiska.....	26
6. Tlenek etylenu, glikole etylenowe.....	27
6.1. Ogólne informacje.....	27
6.2. Technologie produkcji.....	28
6.3. Zużycie surowców i energii.....	29
6.4. Emisja zanieczyszczeń do środowiska.....	30
6.4.1. Emisja do powietrza.....	30
6.4.2. Emisja do wód.....	32
6.4.3. Produktu uboczne i odpady.....	33
6.4.4. Przykładowe instalacje.....	33

6.5. Najlepsze dostępne techniki.....	33
6.5.1. Wybór procesu produkcji.....	33
6.5.2. Emisja zanieczyszczeń do środowiska.....	35
7. Metanol formaldehyd.....	36
7.1. Ogólne informacje.....	36
7.1.1. Metanol.....	36
7.1.2. Formaldehyd.....	36
7.2. Technologie produkcji.....	37
7.3. Zużycie energii i surowców.....	39
7.4. Emisja zanieczyszczeń do środowiska.....	40
7.4.1. Emisja do powietrza.....	40
7.4.2. Emisja ścieków.....	43
7.4.3. Odpady.....	43
7.5. Najlepsze dostępne techniki.....	43
7.5.1. Wybór procesu produkcji.....	43
7.5.2. Emisja zanieczyszczeń do środowiska.....	43
8. Najlepsza dostępna technika dla sektora wielkotonażowych związków organicznych - BAT sektorowy.....	45
9. Wymagania prawne i standardy emisyjne w krajach członkowskich UE.....	50
9.1. Wielka Brytania.....	50
9.2. Niemcy.....	53
9.2.1. Jakość powietrza.....	53
9.2.2. Substancje organiczne.....	54
9.2.3. Monitoring.....	55
9.2.4. Emisje do wody.....	55
9.3. Austria.....	56
9.3.1. Emisje do powietrza.....	56
9.3.2. Emisje do wody.....	58
9.3.3. Odpady.....	58
9.4. Holandia.....	59
9.4.1. Polityka środowiskowa.....	59
9.4.2. Ustawodawstwo.....	59
9.4.3. Rozporządzenia i przepisy.....	59
9.4.4. Dobrowolne porozumienie.....	59
9.5. Szwecja.....	60

## **Przedmowa**

Przedstawione Państwu opracowanie wykonane zostało w ramach trójstronnej umowy zawartej pomiędzy Narodowym Funduszem Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Ministerstwem Środowiska a Instytutem Ochrony Środowiska w Warszawie.

Podstawowym celem tego opracowania jest charakterystyka technologiczna produkcji wielkotonażowych związków organicznych w Unii Europejskiej.

Ww. charakterystyka objęła:

- przegląd technologii i instalacji w krajach Unii Europejskiej
- ocenę technologii w aspekcie bazy surowcowej, materiałochłonności, energochłonności
- przegląd metod i instalacji ograniczania emisji substancji do środowiska
- zestawienie źródeł emisji oraz rodzajów i ilości substancji wprowadzanych do środowiska
- wymagania prawne w zakresie ograniczania i kontroli emisji w krajach UE
- standardy emisyjne w krajach UE
- najlepsze dostępne techniki rekomendowane przez Komisję Europejską

W ramach opracowania dokonano przeglądu dokumentu referencyjnego w sprawie najlepszych dostępnych technik w rafinerii ropy i gazu: „Large Volume Organic Chemicals” opracowanego przez Techniczną Grupę Roboczą przy Europejskim biurze IPPC w Sewilli, raportów opracowanych przez stowarzyszenia producentów oraz organizacje międzynarodowe w tym UNECE, OECD, CEFIC, dyrektyw UE oraz rekomendacji dotyczących BAT i BEP zawartych w PARCOM 94/5.

## **2. ZAKRES DOKUMENTACJI**

W Unii Europejskiej w ramach prac nad ustaleniem najlepszych dostępnych technik przemysł chemiczny organiczny został podzielony na trzy sektory:

- wielkotonażowe związki organiczne (WZO)
- polimery
- niskotonażowe związki organiczne.

W dyrektywie IPPC nr 96/61/EC nie występuje określenie „wielkotonażowe związki organiczne”. Techniczna Grupa Robocza ustaliła więc, że są to instalacje ujęte w sekcjach 4.1 (a) do 4.1(g) załącznika nr 1 do dyrektywy IPPC, których zdolność produkcyjna przekracza 100.000 Mg/rok. W Europie to kryterium spełnia około 90 rodzajów produktów organicznych .

Z uwagi na przyjęty zakres w niniejszej pracy omówione zostały tylko te procesy produkcyjne, które spełniają kryterium produkcji wielkotonażowych związków organicznych w Polsce. Zestawiono je poniżej.

<b>Sektor produkcji</b>	<b>Procesy produkcyjne</b>
związki alifatyczne	etylen propylen
związki aromatyczne	benzen toluen ksyleny
związki tlenowe	tlenek etylenu glikol etylenowy formaldehyd metanol

Wielkotonażowe związki organiczne (w skrócie WZO) są z reguły wytwarzane na drodze chemicznych i fizycznych operacji przetwarzania produktów rafineryjnych. WZO są w obrocie towarowym surowcem do produkcji, a nie produktami końcowymi przeznaczonymi do bezpośredniego użytku.

### **3. OGÓLNA INFORMACJA O PRODUKCJI WIELKOTONAŻOWYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH (WZO).**

Produkcja WZO zlokalizowana jest w dużych kompleksach przemysłowych, w których można wykorzystać wszystkie czynniki produkcji, produkty uboczne i energię, optymalnie do skali produkcji.

Większość WZO wytwarza w Europie kilka dużych firm chemicznych. Jednym z największych producentów są Niemcy, ale produkcja WZO jest dobrze rozwinięta również w Holandii, Francji, Wielkiej Brytanii, Włoszech, Hiszpanii i Belgii.

Produkcja WZO w Europie ma duże znaczenie ekonomiczne. Unia Europejska osiągnęła w 1995r. nadwyżkę w eksporcie podstawowych chemikaliów organicznych do USA i krajów EFTA.

Rynek chemikaliów masowych jest poddany ostrej konkurencji, a koszty produkcji odgrywają dużą rolę, zwłaszcza że rynek chemikaliów jest rynkiem globalnym. Zyskowność sektora WZO jest zmienna.

Przemysł chemikaliów organicznych jest wysoce energochłonnym i opłacalność produkcji w dużym stopniu jest związana z ceną ropy naftowej.

Lata 1990-te charakteryzuje wzrost wymagań w stosunku do produktów i silna tendencja do tworzenia strategicznych połączeń firm chemicznych.

Zatrudnienie w sektorze chemii systematycznie spada, a w okresie od 1985r. do 1995 r. obniżyło się o 23%. W 1998r. całkowite zatrudnienie w sektorze chemii w Unii Europejskiej wynosiło 1,6 miliona osób.

### **3.1. Charakterystyka procesów technologicznych w aspekcie emisji.**

Procesy produkcji chemikaliów organicznych są bardzo zróżnicowane i na ogół składają się z wielu procesów oraz operacji jednostkowych. W zależności od stosowanych procesów, operacji i parametrów technologicznych (takich jak: temperatura i ciśnienie) oraz surowców otrzymuje się pożądany produkt.

Procesy produkcji wielkotonażowych związków organicznych można scharakteryzować przy pomocy pięciu wyraźnych etapów:

1. przygotowanie surowców
2. synteza chemiczna
3. oddzielenie produktów
4. transport i magazynowanie produktów
5. ograniczenie emisji

Ponieważ nie da się uogólnić informacji dla wszystkich rodzajów procesów produkcyjnych WZO, w opracowaniu ograniczono się do krótkiego przeglądu procesów produkcyjnych, określenia rodzajów emisji i technik ograniczenia zanieczyszczeń dla każdego z analizowanych WZO oddzielnie.

Z uwagi na ten sposób podejścia, przy podejmowaniu decyzji o wyborze najlepszej dostępnej techniki, podany zakres informacji może być zbyt ubogi.

Bez szczegółowych badań każdego procesu trudno ilościowo określić poziomy zużycia czynników energetycznych i wielkości emisji.

Badania takie podjęto w stosunku do wybranych procesów, a wyniki przedstawione są w niniejszym opracowaniu.

Najpoważniejsze przyczyny powstawania emisji zanieczyszczeń to:

- zanieczyszczenia surowców, które w formie niezmięnionej są wyprowadzane z procesu jako odpady,
- powietrze stosowane jako czynnik utleniający, które trzeba wydalić po wykorzystaniu
- reakcje procesowe uwalniają wodę lub inne produkty uboczne, które trzeba oddzielić od produktu
- materiały pomocnicze wprowadzane do procesu nie są całkowicie odzyskiwane
- reakcje nie przebiegają ze 100% wydajnością, a nieprzereagowane surowce nie mogą być odzyskane lub ponownie użyte ze względów ekonomicznych

Charakter i skala emisji zależy od takich czynników jak:

- wiek instalacji
- skład surowców
- skład produktów
- stosowane materiały pomocnicze
- warunki procesu
- zapobieganie emisji w przebiegu procesu
- stosowane techniki obróbki końcowej emisji
- przyjęty schemat procesu

Rozważania nad stosowanymi technikami produkcji dla określenia najlepszej dostępnej techniki obejmują:

- *systemy zarządzania* – uznawane za decydujące w procesie minimalizacji wpływu na środowisko WZO. Instalacja osiąga najlepsze wyniki środowiskowe jeżeli pracuje w oparciu o najlepszą technologię a eksploatacja jest prowadzona w sposób efektywny i sprawny
- *zapobieganie emisji* – dyrektywa IPPC preferuje stosowanie technik zapobiegania przed metodami ograniczania emisji
- *ograniczanie emisji zanieczyszczeń powietrza* – główne zanieczyszczenia powietrza w procesach produkcji WZO to lotne związki organiczne (LZO) ale występuje też znaczna emisja gazów palnych, gazów kwaśnych i cząsteczek stałych (pyłów).

### Lotne związki organiczne (LZO)

Uwalniane są z ciągłych i okresowych odpowietrzeń procesu, w transporcie cieczy i gazów, z przecieków instalacji. Skuteczność zapobiegania i ograniczania emisji LZO zależy od rodzaju LZO, stężenia, natężenia przepływu, źródła oraz założonego poziomu emisji.

Emisja LZO z przecieków instalacji i urządzeń pojawia się na skutek utraty szczelności. Źródłami przecieków są: uszczelnienia dławicowe pomp, zaworów, kompresorów, odpowietrzenia, włazy, króćce do poboru prób, zawory bezpieczeństwa

Choć pojedyncze miejscowe nieszczelności na instalacji powodują mało znaczącą emisję, to jednak suma emisji ze wszystkich przecieków może powodować znaczne straty LZO.

### Procesy spalania

Procesy spalania (piece procesowe, kotły parowe, turbiny gazowe) są przyczyną emisji dwutlenku węgla, tlenków azotu, dwutlenku siarki i pyłów.

Emisja tlenków azotu jest zmniejszana poprzez modyfikację procesu spalania tak aby obniżyć temperaturę, która decyduje o tworzeniu się termicznego NO<sub>x</sub>. Dla tego celu stosowane są palniki niskoemisyjne NO<sub>x</sub>, cyrkulacja spalin i ograniczenie wstępnego podgrzewania.

### Ograniczenie zanieczyszczeń wody

Główne zanieczyszczenia wody z procesów produkcji WZO to mieszaniny olejów, biodegradowalnych związków organicznych, metali ciężkich, kwaśnych lub alkalicznych odcieków, zawiesin.

Istniejące instalacje mają ograniczone możliwości redukcji zanieczyszczeń w ramach procesu oczyszczania poszczególnych strumieni i oczyszczania końcowego.

Nowe instalacje mają większe możliwości dostosowania się do wymagań środowiskowych poprzez stosowanie technologii zapobiegających powstawaniu odpadowych wód.

Większość wód odpadowych z procesów produkcji WZO zawiera biodegradowalne związki, kierowane na centralną oczyszczalnię ścieków. Jednak należy w pierwszym stopniu usunąć ze strumieni wód odpadowych metale ciężkie lub toksyczne, nierozkładające się związki organiczne stosując np. utlenianie chemiczne, adsorpcję, filtrację, ekstrakcję, usuwanie z parą wodną, hydrolizę (dla poprawy biodegradowalności) lub rozkład anaerobowy (beztlenowy).

## Ograniczenie odpadów

Każdy proces produkcji WZO ma swoisty rodzaj odpadów, które można określić znając: proces, materiały konstrukcyjne, mechanizmy korozji i erozji oraz materiały eksploatacyjne.

Zapobieganie odpadom z reguły obejmuje: zapobieganie powstawaniu u źródła, minimalizację powstawania, recykulację powstających odpadów.

Wybór techniki obróbki odpadów zależy od specyfiki procesu produkcyjnego. Katalizatory zawierają drogie metale i są poddawane regeneracji. Pod koniec okresu użytkowania metale są odzyskiwane a nośniki (materiały inertne) są składowane.

Materiały adsorbcyjne (węgiel aktywny, sita molekularne, materiały filtracyjne, osuszające, żywice jonowymiennie) są w miarę możliwości regenerowane, albo składowane lub spalane (w odpowiednich warunkach). Ciężkie pozostałości z kolumn destylacyjnych i szlamy ze zbiorników stosowane są jako surowce lub jako paliwo do innych procesów, bądź też są unieszkodliwiane w spalarniach odpadów. Odpadowe reagenty (lotne rozpuszczalniki), których nie można zregenerować lub zastosować jako paliwo są spalane w przystosowanych do tego spalarniach odpadów.

## Emisja ciepła

Emisja ciepła może być ograniczona tzw. twardymi technikami (izolacja termiczna, wymienniki ciepła, modyfikacje instalacji).

## Wibracje

Ograniczenie wibracji następuje przez wybór urządzeń o niskim poziomie wibracji oraz stosowanie amortyzatorów antywibracyjnych.

## Hałas

Hałas jest powodowany pracą pomp, kompresorów, pochodni, wydmuchów pary.

Techniki ograniczania obejmują: tłumiki hałasu, obudowanie źródeł hałasu, planowanie budynków ograniczające hałas.

Istnieje wiele narzędzi do określenia i wyboru najodpowiedniejszych metod zapobiegania i ograniczania emisji z procesów produkcji WZO. Narzędzia te to analiza ryzyka, modele dyspersji, metody analizy łańcuchowej, metody oceny ekonomicznej i środowiskowej.

## **4. NIŻSZE OLEFINY- ETYLEN, PROPYLEN**

### **4.1. Ogólne informacje**

Niższe olefiny stanowią największą grupę chemikaliów w ramach wielkotonazowych związków organicznych i są stosowane do produkcji szerokiej gamy związków organicznych.

W roku 1998 produkcja etylenu w Europie wynosiła 20,3 milionów ton, a propylenu 13,6 milionów ton.



Obecnie pracuje około 50 reaktorów krakingu parowego do produkcji olefin. Przeciętna zdolność produkcyjna instalacji to 400 kt/rok a największe mają prawie jeden milion ton na rok.

Surowcami do produkcji olefin są lekkie węglowodory gazowe (etan, propan, butan) jak również ciekłe produkty rafineryjne (benzyna ciężka, olej gazowy). Cięższe surowce dają większy udział produktów powstających obok etylenu (propylen, butadien, benzen) i wymagają bardziej rozbudowanej instalacji.

Niższe olefiny są ważną grupą związków dla przemysłu chemicznego i są podstawowym surowcem do produkcji tworzyw, polimerów i włókien sztucznych. Pochodne olefin można znaleźć w odzieży, wyrobach gospodarstwa domowego, dywanach, komponentach samochodów, samolotach, komputerach, farbach, rozpuszczalnikach, kosmetykach, farmaceutykach.

Etylen jest podstawowym surowcem dla przemysłu organicznego. Ponad połowa produkcji etylenu jest zużywana do produkcji polietylenu, ale ważne są inne produkty-: polistyren (poprzez etylenobenzen i styren), glikole (poprzez tlenek etylenu), octan winylu (poprzez aldehyd octowy i kwas octowy) i polichlorek winylu (poprzez 1,2-dichloroetan i chlorek winylu).

Ponad 50% propylenu jest zużywane do produkcji polipropylenu. Inne ważne produkty obejmują: estry akrylowe (poprzez kwas akrylowy), fenol i aceton (poprzez kumen), włókno akrylonitrylowe, butanol i etyloheksanol (poprzez butyroaldehyd) i glikol (poprzez tlenek propylenu).

## **4.2. Surowce**

W Europie zachodniej 73% produkcji etylenu pochodzi z przerobu benzyny ciężkiej (produkt destylacji ropy naftowej). Inne surowce mają mniejsze znaczenie choć etylen jest produkowany z oleju gazowego (10%), butanu (6%), etanu (5%), propanu (4%) i innych surowców (2%).

Surowce ciekłe są dominujące, gdyż są w obfitości i łatwe w transporcie. Surowce gazowe są używane w mniejszym stopniu, gdyż nie są dostępne po cenach ekonomicznie uzasadnionych.

Kilka instalacji w Europie przerabia skroplony gaz rafineryjny (LPG), ale jest to ograniczone przez zmienny skład tego surowca.

## **4.3. Technologie produkcji**

Kraking jest procesem przemiany węglowodorów nasyconych w węglowodory nienasycone. Jest to reakcja odwodorniania, którą można prowadzić metodą krakingu katalitycznego lub termicznego. W Europie zachodniej ponad 95% produkcji etylenu oraz 75% propylenu uzyskuje się metodą krakingu parowego (termicznego).

### Kraking katalityczny

Kraking katalityczny stosuje się w rafineriach do konwersji ciężkich (wysoko wrzących) frakcji w nasycone, rozgałęzione parafiny, cykloparafiny i aromaty.

W rafineriach stosuje się katalityczny kraking fluidalny (FCC) lub kraking ze złożem ruchomym. Uzyskuje się ciekłe produkty, a metoda jest wykorzystywana do produkcji paliw. Stężenie olefin w strumieniu produktów jest niskie i odzysk etylenu jest ekonomicznie mało atrakcyjny.

## Kraking parowy

Prawie całe światowe zapotrzebowanie na etylen i większość propylenu uzyskuje się w procesie krakingu parowego.

W wysokiej temperaturze, w obecności pary wodnej wyższe węglowodory ulegają podziałowi na pożądane cząsteczki olefin.

Produkcją urządzeń do krakingu zajmuje się tylko kilka międzynarodowych firm inżynierskich. Specjalistyczne firmy dostarczają reaktory krakingu o zbliżonej ogólnej konstrukcji, ale zoptymalizowane do lokalnych potrzeb (szczególnie w zakresie gospodarki energetycznej). Dotyczy to konstrukcji pieców, ale także mogą być różne warianty ciśnienia i temperatury w kolumnach frakcjonowania, systemach chłodzenia i stosowania turboekspanderów (rozprężarki).

Producenci nie są związani z jednym dostawcą konstrukcji reaktora i jest normalne, że można wyposażyć aparat w elementy od różnych dostawców.

Niezależnie od dostawcy i rodzaju surowca, kraker dzieli się na trzy sekcje: piroliza, wstępne frakcjonowanie (sprężanie) i rozdział produktów.

W zależności od stosowanych surowców uzyskuje się różną wydajność etylenu i propylenu. W tabeli poniżej podano pełen zakres produktów i ich wydajność procentach przy jednokrotnym przepływie surowców przez reaktor.

Tab.4.3 Wydajność produktów w % dla różnych surowców.

Produkt	Surowce				
	Etan	Propan	Butan	Benzyna ciężka	Olej gazowy
Wodór	4,3	1,3	1,2	0,8	0,5
Metan	4,2	25,2	20,1	13,5	10,9
Acetylen	0,4	0,5	0,8	0,7	0,2
Etylen	56	40,9	40,4	28,4	20,6
Etan	30	3,6	3,5	3,9	4,8
Propadien	0,1	0,5	1,2	0,4	0,5
Propylen	1	11,5	14,4	16,5	14
Propan	0,2	5	0,1	0,5	0,8
Butadien	1,6	4,5	4,3	4,9	4,9
Butany	0,2	1	1,3	5,2	3,9
Butan	0,2	0,1	2	1	0,1
C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	1,8	5,9	10,7	3,9	1,9
C <sub>7</sub> +				1,2	2,1
Aromaty				10,5	12,5
< 430°C				5,2	2,6
> 430°C				3,4	19,7
RAZEM	100	100	100	100	100

### 4.4. Zużycie energii

Produkcja etylenu jest procesem wysoko endotermicznym prowadzonym w wysokiej temperaturze (> 800°C) toteż wymaga nakładu dużej ilości energii aby nastąpiła dysocjacja węglowodorów, a równocześnie trzeba stosować niskotemperaturowy rozdział produktów (głębokie schładzanie do -150°C).

Kraking parowy jest projektowany jako instalacja wysoko zintegrowana energetycznie.

Całkowita energia zużyta w procesie krakingu jest najważniejszym składnikiem kosztu konwersji wybranego surowca dla uzyskania pożądaných olefin. Informacja taka jest poufna, gdyż określa warunki prowadzenia danej instalacji. Europejska Izba Przemysłu Chemicznego (CEFIC) zebrała dane o zużyciu energii na poszczególnych instalacjach krakingu, gwarantując anonimowość tych informacji. Oto one:

- Stosunek ilości zużywanej energii GJ na tonę etylenu/ GJ na tonę olefin daje prosty wskaźnik obrazujący sprawność krakera. Dla 42 instalacji wskaźnik ten mieści się w granicach 1,0 do 1,84 z tego 3 instalacje są poniżej 1,4 a 4 instalacje powyżej 1,7.
- Stosunek ilości GJ na tonę etylenu do ilości ton CO<sub>2</sub> na tonę etylenu obrazują wskaźnik emisji w stosunku do zużytej energii. Dla 42 instalacji wskaźnik ten mieści się w granicach 13,6 do 19,9 ale 3 instalacje mają wskaźniki poniżej 16,5 a 4 instalacje powyżej 19,0.

W tabeli poniżej podano zużycie energii w zależności od rodzaju surowca. Użyto wskaźnika GJ/ tonę etylenu oraz GJ/ tonę HV (wysokiej wartości produkty chemiczne etylen, propylen, butadien, benzen i wysokiej czystości wodór). Z danych zamieszczonych w tabeli wynika, że najlepszym surowcem do produkcji etylenu, pod względem wydajności energetycznej jest etan.

Tab. 4.4. Zużycie energii do produkcji etylenu

Surowiec	GJ/tonę etylenu	GJ/tonę HV
Etan	15 - 25	12,5 - 21
Benzyna ciężka	25 - 40	14 - 22
Olej gazowy	40 - 50	18 - 23

#### 4.5. Emisja zanieczyszczeń do środowiska.

##### 4.5.1. Emisja do powietrza

Tabela poniżej podaje zasadnicze zanieczyszczenia, ich źródła oraz zakres poziomów emisji spotykany w większości instalacji krakingu. Bardziej szczegółowe dane dla głównych operacji jednostkowych podano w dalszych częściach opracowania.

Tab. 4.5.1.1. Zasadnicze emisje z procesu produkcji niższych olefin.

Źródło	Zanieczyszczenie				
	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	LZO	Pyły
Piece opalane gazem	X	X	X	X	
Turbiny gazowe	X	X	X	X	
Kotły na paliwo ciekłe	X	X	X	X	X
Źródła punktowe	X	X	X	X	X
Utrzymanie ruchu				X	
Emisja niezorganizowana				X	
Operacje usuwania koksu	X		X	X	X
Usuwanie gazu kwaśnego		X			
Piece regeneracyjne	X	X	X	X	
Wskaźnik emisji	1,0 - 2,8	0,01 - 3,3	0,2 - 1,0	0,03 - 6,0	0,05 - 1,5

W zwykłych warunkach pracy instalacji emisja lotnych związków organicznych (LZO) jest niewielka. Emisja niezorganizowana LZO pojawia się na skutek przecieków i może powodować uciążliwość zapachową.

## Emisja w obrębie pieców technologicznych

Piece technologiczne obejmują tę część instalacji, w której prowadzi się proces pirolizy (podgrzewacze, wymienniki ciepła do wytwarzania pary wysokociśnieniowej i oddzielne podgrzewacze pary).

Największą emisję do powietrza powoduje spalanie paliw w piecach krakerów pirolitycznych.

Dane o emisji CO i NO<sub>x</sub> zebrał CEFIC z 39 instalacji, obejmujących 42 krakery i 441 pieców. Podano je w tabeli poniżej.

Tab.4.5.1.2. Emisja CO i NO<sub>x</sub> z pieców krakingu etylenu

Pełny zakres	CO mg/Nm <sup>3</sup>		NO <sub>x</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	
	Liczba instalacji	Zakres stężeń	Liczba instalacji	Zakres stężeń
	35	0,2 – 620	39	61 - 250
Pierwszy poziom	12	0,2 - 12	13	61 – 110
Drugi poziom	12	12 - 30	13	110 – 143
Trzeci poziom	11	30 - 620	13	145 - 250

## Emisja SO<sub>2</sub>

Według informacji CEFIC uzyskanych od 22 respondentów – emisja SO<sub>2</sub> mieści się w zakresie 0,1 – 100 mg/Nm<sup>3</sup> (średnie 30 do 60 minutowe, w normalnej temperaturze i ciśnieniu, 3% O<sub>2</sub>, suchy gaz).

Emisja SO<sub>2</sub> z krakerów parowych jest niewielka.

## Emisja pyłów

Według informacji CEFIC uzyskanych od 15 respondentów emisja pyłów mieści się w zakresie 0,2 – 25 mg/Nm<sup>3</sup>.

## Emisja z usuwania koksu z pieca krakingu

Osadzający się na powierzchni wiązek rur radiacyjnych węgiel trzeba okresowo usuwać, aby zachować prawidłowe warunki eksploatacyjne pieca. Wypalanie prowadzi się cyklicznie co kilka lub kilkanaście tygodni, w zależności od konstrukcji pieca.

Emisja pyłów na podstawie danych od 14 respondentów CEFIC wynosi od 8 do 600mg/Nm<sup>3</sup>.

Emisja CO wynosi od 1 do 2700 mg/Nm<sup>3</sup>, a największe wartości obserwuje się na początku operacji wypalania koksu.

## Pochodnie

Wszystkie reaktory krakingu wyposażone są w system spalania gazu dla bezpiecznego usuwania węglowodorów i wodoru z procesu w sytuacjach, gdy nie można ich odzyskać. Takie sytuacje występują przy nieplanowanym zatrzymaniu instalacji i przy rozruchu, gdy strumienie gazów nie osiągną jeszcze pożądanego składu wymaganego do prawidłowego przebiegu procesu.

Według informacji uzyskanych od 38 respondentów (dane CEFIC) wszystkie instalacje posiadają przynajmniej jedną wysoką pochodnię:

- 11 krakerów na pojedynczą, wysoką pochodnię
- 16 krakerów na dwie pochodnie (wysoka/wysoka lub wysoka/niska)
- 11 krakerów na więcej niż dwie pochodnie

Tab.4.5.1.3. Ilości węglowodorów podawane na pochodnie

Poziom	kg węglowodorów / tonę etylenu
Pierwszy poziom	0,003 – 2,2
Drugi poziom	2,4 – 18
Trzeci poziom	21 - 50

Normalnie akceptowane straty wynoszą zależnie od surowca 0,3 – 0,5% węglowodoru podawanego na instalację, co odpowiada 5 do 15 kg węglowodoru na tonę etylenu. Większość strat surowca jest kierowana na pochodnie.

#### Emisja lotnych związków organicznych ze źródeł punktowych

Emisja LZO z procesu krakingu w trakcie normalnej pracy instalacji jest bardzo mała, gdyż są one zawracane do procesu, używane jako paliwo lub kierowane do innych instalacji w kompleksie chemicznym. Emisja wzrasta w pewnych sytuacjach, takich jak rozruch, zatrzymanie, zakłócenia procesu i awarie.

Emisja LZO może wystąpić na zaworach bezpieczeństwa, przy odpowietrzeniu reaktorów w celu usunięcia reagentów nie odpowiadających wymaganiom procesu, przy przedmuchach instalacji.

Na podstawie informacji przedstawionych przez Grupę Zadaniową Komisji Europejskiej ds. lotnych związków organicznych [EUVOOC Task Force 1995] skład emisji lotnych związków organicznych z krakerów parowych obejmuje: około 50% parafin, 30% etylenu, 10% olefin w tym propylen oraz 10% innych gazów.

Łączna emisja LZO wynosi 0,5 – 4,9 kg/t etylenu i obejmuje:

- Węglowodory nasycone ( $C \geq 2$ ) 0,3 – 2,5 kg/t etylenu
- Etylen 0,1 – 1,0 kg/t etylenu
- Węglowodory nienasycone ( $C_3 - C_5$ ) 0,1 – 0,5 kg/t etylenu

#### Emisja niezorganizowana (z nieszczelności)

Kraking parowy obejmuje szereg instalacji z wielką liczbą połączeń rurowych, które stanowią potencjalne źródło emisji niezorganizowanej.

Wiele strumieni procesowych to lekkie węglowodory o wysokiej prężności  $> 300$  Pa już w  $20^\circ\text{C}$ .

Straty na nieszczelnościach instalacji szacuje się jako 2/3 całkowitej emisji LZO z krakingu parowego.

Doświadczenia z jednej instalacji pokazują, że przecieki na zaworach stanowią 60 – 70% całkowitej emisji niezorganizowanej, podczas gdy połączenia kołnierzowe są bardzo małym źródłem emisji LZO.

#### **4.5.2. Emisja do wód.**

Występują trzy strumienie ciekłe odprowadzane z procesu krakingu parowego:

- wody procesowe

- zużyte alkalia
- wody ze zraszania bębna odkokowania.

Dodatkowo mogą być zrzucane wody z układów chłodzenia i wody kotłowe. Główne zanieczyszczenia odprowadzanych wód to: węglowodory, rozpuszczone sole nieorganiczne, substancje powodujące biologiczne lub chemiczne zapotrzebowanie tlenu, śladowe ilości kationów metali.

Tab. 4.5.2.1. Zanieczyszczenia wód z produkcji etylenu.

Zanieczyszczenie	Źródło
Aromaty jednopierścieniowe (naftalen, fenol), inne węglowodory, siarczany	Kondensaty pary, wody chłodzące, wody myjące z odkokowania
Zużyte alkalia, siarczan sodu, tiosiarczan sodu	Instalacja usuwania gazów kwaśnych
Koks, smoły, oleje	Rozlewy, pobór prób
Polimery	Odwadnianie pozostałości
Olej zielony (produkt polimeryzacji C <sub>2</sub> )	Uwodornianie acetylenu
Zn/Cr i Zn/P związki, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , siarczany	Spusty wody chłodniczej
Szlamy koksu	Mokry system usuwania koksu
Fosforany, aminy	Ścieki wody kotłowej (odsoliny)

#### Wody procesowe

Wskaźnik emisji ścieków dla reaktorów krakingu parowego wynosi od 0,03 do 2 m<sup>3</sup>/t etylenu.

#### Zużyte alkalia

Kwaśne gazy procesowe są myte za pomocą roztworu wodorotlenku sodu. Zużyte alkalia są odprowadzane ze zbiornika cyrkulacyjnego kolumny myjącej. Zawartość siarczków w roztworze wynosi od 0,12 do 1,10 kg/t etylenu.

#### Całkowity strumień ścieków

Normalnie, stosunek pary wodnej do strumienia węglowodorów wprowadzanych do reaktora wynosi od 0,5 do 1, a w przeliczeniu na tonę etylenu od 1 t/t do 4 t/t. Tak więc strumień kondensatów wynosi od 1 do 4 m<sup>3</sup>/t etylenu z tego 90% wraca do obiegu, a 10% jest odprowadzane jako ściek.

### **4.5.3. Odpady stałe**

Ilość powstających odpadów w procesie krakingu jest niewielka przy stosowaniu jako surowca gazu lub benzyny ciężkiej, ale jest znaczna przy zastosowaniu oleju gazowego.

Masa odpadów z krakingu obejmuje: szlamy organiczne, koks, zużyte katalizatory, zużyte sorbenty, odpady rozpuszczalników a także zużyte oleje, filtry olejowe, osuszacze powietrza (sorbenty).

- *Szlamy organiczne* – ciekłe, pastowate i stałe materiały, powstające w trakcie normalnej eksploatacji, rozruchu, zatrzymania, opróżniania i mycia instalacji. Na ogół wytwarzane są w separatorach, zespole chłodzenia oleju, zużyty metanol, zużyty olej smarowy, materiał usunięty z filtrów pomp.
- *Koks* – drobne cząsteczki wychwycone przy odpylaniu gazu podczas usuwania koksu.
- *Zużyte katalizatory* – katalizatory (z acetylenu, butadienu, krakingu benzyny ciężkiej, uwodarnianiu i instalacji DeNO<sub>x</sub>) mają okres użytkowania około 5 lat. Po spadku

skuteczności do niedopuszczalnego poziomu, katalizator jest odsyłany do producenta, celem odzysku metali szlachetnych.

- *Zużyte sorbenty* – materiały suszące (sita molekularne, tlenek glinu) mają okres użytkowania od 3 – 4 lat, następnie są wysyłane na składowiska.
- *Odpady rozpuszczalników* – gaz procesowy zawierający duże ilości kwaśnych składników (szczególnie CO<sub>2</sub>) jest myty w aminach lub innych sorbentach. Pozostałość po regeneracji sorbentu jest spalana.

Ilość odpadów odprowadzanych z procesu krakingu wynosi od 0,05 do 6,0 kg/t etylenu.

## 4.6. Najlepsze dostępne techniki

### 4.6.1. Wybór procesu produkcji

Kraking termiczny (parowy) jest jedynym dostępnym na skalę przemysłową procesem produkcji pełnego zakresu olefin (etylen, propylen, butadien) i jest traktowany jako najlepsza dostępna technika.

Nie wyklucza to stosowania procesu odzysku lekkich olefin z gazów rafineryjnych oraz produkcji propylenu przez odwodornianie propanu.

Istnieje wiele konfiguracji instalacji krakingu parowego w zależności od wybranego surowca i pożądaných produktów, ale wszystkie z nich składają się z czterech podstawowych sekcji:

- Sekcja pieca (w której odpowiedni surowiec podlega destrukcji w obecności pary)
- Wstępne frakcjonowanie i system schładzania (w którym usuwane są ciężkie węglowodory i woda)
- Sekcja sprężania (włącznie z usuwaniem gazów kwaśnych)
- Sekcja frakcjonowania w temperaturach poniżej 0°C i w temperaturach umiarkowanych (w której różne produkty są rozdzielane i oczyszczane).

Surowcem do procesu krakingu parowego może być etan, gaz ciekły (LPG), benzyna ciężka (nafta), olej gazowy, olej gazowy próżniowy. Wybór surowca decyduje o rodzajach i ilościach produktów ubocznych etylenu (głównie propylenu, butadienu, aromatów (benzen, toluen), benzyny i oleju opałowego).

Istnieją znaczne różnice w reaktorach krakingu przeznaczonych do surowca gazowego lub ciekłego, stąd nie jest wskazane np. prowadzenie krakingu LPG na instalacji zaprojektowanej na benzynę ciężką i odwrotnie. Z etanu otrzymuje się etylen z dużą wydajnością przy bardzo małej wydajności innych olefin. Wybór surowca zależy od wielu czynników.

Bardzo mało instalacji krakingu w Europie ma dostęp do etanu, który normalnie uzyskuje się z gazu ziemnego. Większość instalacji korzysta z benzyny ciężkiej, gdyż jest najbardziej dostępna i łatwa do transportowania. Stosowanie oleju gazowego i oleju próżniowego jest związane z sąsiedztwem rafinerii.

Nie sposób określić najlepszą dostępną technikę dla surowca, chociaż emisje z instalacji stosujących surowiec gazowy są mniejsze niż przy użyciu benzyny ciężkiej czy oleju gazowego.

### Projekt instalacji krakingu

Instalacje krakingu, z natury, są to duże jednostki produkcyjne, zużywające znaczne ilości energii (15 do 50 GJ/t etylenu) przerabiające łatwo palne węglowodory przy podwyższonym ciśnieniu i temperaturze.



Najlepsza dostępna technika w zakresie projektu krakerów parowych obejmuje następujące elementy:

- wszystkie instalacje są projektowane dla zapewnienia dużej szczelności urządzeń i rurociągów i minimalizacji emisji niezorganizowanej
- nie mogą występować wydmuchy z instalacji w normalnych warunkach, wszystkie króćce odpowietrzeń i odcieków są zamknięte,
- gazy procesowe i spusty awaryjne są włączane do systemu pochodni, co zapewnia ich bezpieczne usuwanie i spalanie
- wysoko zintegrowany system zarządzania energią dla minimalizacji zużycia energii oraz maksymalizacji jej odzysku
- projektowanie postojów remontowych nie częściej niż co 5 lat
- system automatyki instalacji dla bezpiecznego uruchamiania i wyłączania instalacji, szczególnie w trakcie awarii
- zastosowanie technik minimalizacji odpadów u źródła poprzez recykling i ponowne wykorzystanie w procesie
- oddzielne gromadzenie strumieni ścieków dla lepszego wykorzystania i wstępnego oczyszczania przed skierowaniem na oczyszczalnię centralną,
- magazynowanie produktów pośrednich w obrębie instalacji krakingu.

#### Sterowanie i eksploatacja instalacji

Skuteczny system sterowania procesem jest bardzo ważnym elementem instalacji produkcyjnej, gdyż zapewnia stabilne warunki eksploatacyjne i dobrą ochronę środowiska.

Najlepsza dostępna technika dla systemu sterowania procesem obejmuje następujące elementy:

- nowoczesny system sterowania i optymalizacji procesu typu „on line” dla reaktorów krakingu - instalacje posiadają wielostopniowy system sterowania obejmujący analizatory pracy instalacji, regulatory parametrów procesu typu „on line”,
- ciągły monitoring gazów, kamery video i urządzenia diagnostyki stanu urządzeń, dostarczające informacje o mogącej wystąpić awarii,
- program zarządzania środowiskiem obejmujący jako minimum: regularne przeglądy oraz monitoring poprzez badania instrumentalne przecieków i źródeł emisji niezorganizowanej do atmosfery, wody, gleby i odpowiedni program napraw,
- monitoring środowiska w sąsiedztwie zakładu,
- monitoring zdrowia załogi,
- procedury postępowania w sytuacjach awaryjnych dla zapewnienia, że emisje związana z rozprężaniem, opróżnianiem, wydmuchiowaniem i czyszczeniem urządzeń, przed wprowadzeniem do środowiska, są odpowiednio ograniczane.

#### 4.6.2. Emisja zanieczyszczeń do środowiska

##### Emisja do powietrza

Najważniejsze sposoby ograniczenia emisji zanieczyszczeń do powietrza bazują na technikach recyrkulacji i ponownego wykorzystania i są rekomendowane jako najlepsza dostępna technika. Strumienie odpadowe węglowodorów mogą być wykorzystane jako paliwo (wytwarzanie ciepłej wody lub pary), powtórnie wykorzystane w procesie lub odzyskane w celu sprzedaży.

Wybór metody zależeć będzie od uwarunkowań technicznych i ekonomicznych oraz lokalizacji instalacji.

### Piece krakingowe

Zazwyczaj piece krakingowe opalane są gazem ziemnym lub gazowymi pozostałościami z procesów produkcyjnych (mieszanina metanu i wodoru). Emisja SO<sub>2</sub> jest bardzo mała, a emisja lotnych związków organicznych jest ograniczana jedną z metod spalania. Podane poniżej stężenia są średnimi z 30 – 60 minut, w warunkach normalnych, przy 3% zawartości O<sub>2</sub> w suchym gazie odlotowym.

### Emisja NO<sub>x</sub>

Emisja NO<sub>x</sub> jest ograniczana w nowych piecach przez zastosowanie palników niskoemisyjnych lub selektywnej katalitycznej redukcji (SCR). Ograniczenie emisji NO<sub>x</sub> w piecach istniejących zależy od możliwości zastosowania jednej z wymienionych metod.

Emisja kominowa z paleniska reaktora krakingu przy zastosowaniu palnika niskoemisyjnego NO<sub>x</sub> osiąga wielkość – 100 - 130 mg/m<sup>3</sup> (jako NO<sub>2</sub>), a przy palniku ultraniskoemisyjnym – 75 - 100 mg/m<sup>3</sup>.

Nowe instalacje wyposażone w system De-NO<sub>x</sub> osiągają wielkość emisji NO<sub>x</sub> rzędu 60 -80 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Należy zauważyć, że system De – NO<sub>x</sub> jest bardzo drogi, a obniżenie emisji tlenków azotu można osiągnąć stosując zestaw innych metod.

Katalityczna redukcja De-NO<sub>x</sub> jest źródłem emisji amoniaku. W nowoczesnych instalacjach, przy nowym katalizatorze, poziom emisji amoniaku nie przekracza 5 mg/m<sup>3</sup> przy stopniu redukcji NO<sub>x</sub> powyżej 90%, wraz z wiekiem katalizatora jego aktywność spada, a emisja amoniaku wzrasta.

Najlepszą dostępną techniką ograniczenia emisji tlenku węgla jest zastosowanie zaawansowanej techniki spalania wraz z ciągłą analizą składu gazu.

Emisja dwutlenku węgla zależy od składu surowca oraz składu gazu opałowego. Stosowanie gazu zawierającego wodór ogranicza emisję CO<sub>2</sub> z pieca krakingu.

Najlepsza dostępna technika dla pieców krakingu i przegrzewaczy pary to:

- Nowoczesna konstrukcja paleniska z zespołem urządzeń odzysku ciepła o sprawności cieplnej 92 – 95%
- Stosowanie jako paliwa – bezsiarkowego metanu lub mieszaniny metan/wodór i prowadzenie spalania z nadmiarem tlenu na poziomie 1 – 3%.
- Minimalizacja emisji NO<sub>x</sub> przez stosowanie technik zapobiegania, takich jak palniki nisko lub ultraniskoemisyjne możliwe w połączeniu z katalityczną redukcją SCR.

Poziomy emisji przy zastosowaniu najlepszej dostępnej techniki dla pieców opalanych gazem podaje poniższa tabela.

Tab.4.6.2.1. Poziomy emisji z pieców opalonych gazem, odpowiadające najlepszej dostępnej technice.

<b>Zanieczyszczenie</b>	<b>Poziom emisji (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Technika ograniczenia emisji</b>
SO <sub>2</sub>	Nie występuje	Paliwo bezsiarkowe
Pył	Nie występuje	Czyste paliwo
NO <sub>x</sub> (jako NO <sub>x</sub> )	75 – 100 60 – 80	Ultraniskoemisyjny palnik SCR
CO	20	Zaawansowane spalanie
CO <sub>2</sub>	-	Wysokosprawny piec

		Skojarzenie ciepła/energii
Stężenia średnie z 30 – 60 minut, w warunkach normalnych, 3% O <sub>2</sub> , suchy gaz.		

### Usuwanie koksu z gazów odlotowych

Usuwanie koksu z pieca zajmuje około 3% czasu pracy pieca, toteż stosowanie drogich systemów odpylania jest niewskazane. Najlepszą dostępną techniką jest ograniczenie powstawania koksu, poprzez optymalizację procesu oraz zastosowanie do ograniczenie emisji pyłów cyklonu suchego lub skrubera mokrego. Można też strumień zanieczyszczonych gazów wprowadzić do komory paleniskowej, gdzie nastąpi dopalenie cząsteczek koksu. Osiągany poziom emisji pyłów wynosi poniżej 50 mg/Nm<sup>3</sup> (średnia godzinowa).

### Pochodnie

Na instalacjach olefin, należy unikać stosowania pochodni przy rozruchu. Najlepsze warunki eksploatacyjne jakie można uzyskać pozwalają osiągnąć emisje 5 – 15 kg/t etylenu przy sprawności spalania 99%.

### Źródła punktowe

Najlepszą dostępną techniką dla źródeł punktowych jest wprowadzanie gazów do sieci odzysku gazu opałowego lub na pochodnie.

### Kwaśne gazy

Gazy kwaśne, takie jak siarkowodór i dwutlenek węgla są usuwane z gazu krakingowego, przez reakcje z wodorotlenkiem sodu. Niekiedy aby osiągnąć wysoki poziom oczyszczania stosuje się mycie w aminach z regeneracją sorbenta, a następnie mycie w wodorotlenku sodu.

### Emisja niezorganizowana

Najlepsze dostępne techniki ograniczenia emisji niezorganizowanej produkcji olefin, są tego samego typu co dla całej branży wielkotonażowych związków organicznych i omówione zostały w rozdziale 8.

### Emisja ścieków

Zasadnicze strumienie ścieków to: wody procesowe i roztwór wodorotlenku sodu. Główne zanieczyszczenia obejmują: węglowodory, rozpuszczone sole nieorganiczne i cząsteczki stałe.

Najlepsze dostępne techniki ograniczenia ścieków to zamykanie obiegów, odzysk surowców, a następnie skierowanie na centralną oczyszczalnię ścieków.

### Wody procesowe

Najlepszą dostępną techniką jest wykorzystanie strumienia wód procesowych z sekcji krakingu, poddanie odpowiedniej obróbce, odparowanie i zawrótanie do pieca krakingu. Z wyjątkiem przypadków, gdzie surowcem są ciężkie węglowodory, około 90% wody procesowej jest powtórnie wykorzystane.

### Zużyte alkalia

Strumień zużytych alkaliów zawiera wodorowęglan sodu, węglan sodu, siarczek sodu i inne sole nieorganiczne.

Najlepsza dostępna technika to:

- Odzysk i sprzedaż
- Oczyszczanie w instalacji mokrego utleniania
- Zakwaszenie dla odzysku siarki w instalacji Clausa
- Zakwaszenie a następnie spalanie

### Końcowe oczyszczanie

Najlepsza dostępna technika obróbki końcowej ścieków obejmuje: separację, utlenianie nadtlakiem wodoru lub obróbkę biologiczną. Wielkość emisji w odprowadzonych oczyszczonych ściekach z centralnej oczyszczalni podaje tabela poniżej.

Tab. 4.6.2.2 Stężenia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni ścieków.

Zanieczyszczenie	Wielkość stężenia (mg/l) średnia dobową
Przepływ	0,3 – 0,5 t/t etylenu
PH	7 – 8
ChZT	30 – 45
Całkowity węgiel organiczny	10 – 15 mg/l i 2 – 10g/t etylenu
Siarczki	0,6
Fosfor	1,5
Azot	25
Fenol	0,15
Benzen	0,05
Węglowodory ogólne	1,5

### Produkty uboczne i odpady

W procesie krakingu nie powstają w sposób ciągły produkty uboczne. Ponad 50% surowca jest przetwarzana w wartościowe produkty. Powstający metan jest wykorzystany jako paliwo na instalacji. Benzyna i olej pirolityczny są produktami rynkowymi.

Najlepsze dostępne techniki dla odpadów stałych są następujące :

- Stałe odpady organiczne, usuwane okresowo z instalacji są spalane
- Zużyty katalizator jest przerabiany , aby odzyskać metale szlachetne
- Koks odpadowy z oczyszczenia pieca jest spalany lub składowany
- Zużyte adsorbenty są składowane lub spalane.

## **5. PODSTAWOWE ZWIĄZKI AROMATYCZNE – BENZEN, TOLUEN, KSYLENY.**

### **5.1 Ogólne informacje**

Związki aromatyczne; benzen, toluen i ksyleny (orto-ksylen, para-ksylen, meta-ksylen) pospolicie określane są jako BTX.

Związki BTX produkowane są z trzech grup surowców:

1. Reformatów rafineryjnych

2. Benzyny pirolitycznej z krakingu parowego
3. Benzolu z procesu destylacji smoły węglowej

Procesy, w których powstają surowce do produkcji BTX są nieselektywne i powstające mieszaniny związków aromatycznych trzeba oddzielić i oczyścić aby mogły być pełnowartościowymi produktami rynkowymi.

Produkcja aromatów jest zlokalizowana w kompleksach rafineryjnych lub petrochemicznych, jako że jest z nimi technologicznie i surowcowo powiązana.

Produkcja BTX z benzolu jako produktu ubocznego koksowni jest niewielka i omówiona jest w BREF dla „żelaza i stali”.

### Benzen

Benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) występuje w benzolu (70%), gazie pirolitycznym (30%) i w reformatach (8%).

Benzen jest odzyskiwany z tych surowców na wiele różnych sposobów. W Europie 55% benzenu pochodzi z gazu pirolitycznego, 20% z reformatu a kilka procent z destylacji smoły węglowej. Pozostałe zapotrzebowanie jest pokrywane przez chemiczną przeróbkę innych aromatów.

Okolo 50% produkcji benzenu jest zużywane do produkcji styrenu, który z kolei przerabia się na polistyren. Dalsze 21% benzenu służy do produkcji kumenu a ten do fenolu i acetonu. Okolo 13% benzenu przerabia się na cykloheksan, surowiec do produkcji kwasu adypinowego i poliamidów.

### Toluen

Gazy pirolityczne oraz reformaty zawierają okolo 50% toluenu. Okolo 50% produkcji toluenu służy do przetwarzania na benzen i ksylen przez hydro-dealkilację i reakcje dysproporcjonowania.

Główne zastosowanie toluenu to produkcja fenolu, surowca do produkcji kaprolaktamu, który z kolei jest surowcem do produkcji nylonu, włókien syntetycznych i żywic. Okolo 12% toluenu zużywa się do wytwarzania diizocyanianu toluenu.

### Ksylene

Źródłem ksylenów jest reformat (85 – 90% produkcji ksylenów). Na ogół dąży się do uzyskania para-ksylenu, ale wielu producentów wytwarza też orto-ksylen. Kilku producentów wytwarza meta-ksylen.

Para-ksylen służy do wytwarzania tereftalanu polietylenu (PET) z którego produkuje się butelki plastikowe. Mieszaniny ksylenów służą jako rozpuszczalniki, a orto-ksylen jest surowcem do produkcji bezwodnika ftalowego (zmiękcacz tworzyw sztucznych).

Tab.5.1. Produkcja aromatów w Unii Europejskiej

Kraj	Benzen		Toluen		Para - ksylen	
	Liczba instalacji	Zdolność produkcyjna [kt/rok]	Liczba instalacji	Zdolność produkcyjna [kt/rok]	Liczba instalacji	Zdolność produkcyjna [kt/rok]

Austria	1	30	1	5	-	-
Belgia	3	215	2	75	- <sup>1)</sup>	- <sup>1)</sup>
Finlandia	1	140 <sup>(2)</sup>	-	-	-	-
Francja	8	1030	3	105	1	130
Niemcy	16	2220	8	885	4	370
Włochy	6	850	4	400	2	300
Holandia	5	1630	1	250	1	500
Portugalia	1	60	1	140	1	125
Hiszpania	3	485	2	320	1	90
Wielka Brytania	9	1450	4	550	1	330

<sup>1)</sup> - Nowa instalacja – 420 kt/rok w rozruchu  
<sup>2)</sup> - Zdolność produkcyjna obecnie – 110 kt/rok

## 5.2 Technologie produkcji

Istnieje wiele rodzajów układów technologicznych stosowanych do produkcji aromatów poczynając od najprostszych do produkcji benzenu a kończąc na skomplikowanych do produkcji całej gamy aromatów.

Instalacje do produkcji benzenu, z pewnymi wyjątkami, służą równocześnie do produkcji toluenu i ksylenu (który albo jest oddzielany jako czysty produkt lub jest przerabiany na benzen).

Wybór metody produkcji jest decyzją strategiczną, która zależy od dostępnego surowca, kosztów i zapotrzebowania rynku.

Surowce stosowane do produkcji związków aromatycznych, gaz pirolityczny i reformat są produktami ubocznymi procesu produkcji olefin i benzyn, są to także mieszaniny frakcji, które można rozdzielić metodą dobraną indywidualnie do danego składu surowca.

Najczęściej stosowaną metodą do rozdziału benzenu od pozostałych składników, tworzących mieszaninę azeotropową jest wyrafinowana metoda fizycznego rozdziału obejmująca destylację i ekstrakcję rozpuszczalnikową.

Stosuje się destylację azeotropową, destylację ekstrakcyjną, ekstrakcję typu ciecz – ciecz, krystalizację i adsorpcję na zeolitach.

Instalacje produkcji aromatów z reguły znajdują się obok kompleksów rafineryjnych bądź petrochemicznych i mogą korzystać z całej infrastruktury środowiskowej, a w szczególności:

- Zawracać frakcje węglowodorów do dalszego wykorzystania
- Korzystać z sieci gazu opałowego
- Usuwać H<sub>2</sub>S z gazów odlotowych
- Korzystać z sieci ciepłej
- Odprowadzać ścieki do oczyszczalni ogólnozakładowej
- Korzystać z parku zbiorników magazynowych
- Prowadzić przeładunki z wykorzystaniem obiegu zamkniętego par węglowodorów

## 5.3 Zużycie energii i surowców

Zużycie energii w kompleksie instalacji do produkcji związków aromatycznych zależy od wielu czynników, w tym najbardziej od zawartości aromatów w surowcu, stopnia skojarzenia strumieni ciepła i od rodzaju technologii.

Procesy produkcji aromatów mogą być egzotermiczne, gdy prowadzone są procesy uwodorniania lub energochłonne w przypadku procesów z udziałem destylacji. W typowej instalacji jest wiele możliwości odzysku ciepła i ponownego wykorzystania..

Najczęściej jednak te możliwości są wykorzystane na wczesnym etapie projektowania nowej instalacji lub przy wdrażaniu małego projektu w trakcie eksploatacji instalacji.

Tabela poniżej podaje dane eksploatacyjne o trzech różnych procesach technologicznych.

Tab. 5.3.

	Surowiec		
	Gaz pirolityczny <sup>(1)</sup>	Hydrodealkilacja <sup>(2)</sup> frakcji TX	Reformat <sup>(3)</sup>
<b>Zużycie na tonę surowca</b>			
Gaz opałowy	3 <sup>(4)</sup> – 35 kg	Produkcja 8,0 GJ <sup>(5)</sup>	3 – 10 kg
Para (A)	0,5 - 1	< 0,1	0,5 – 1,5
Energia elektryczna (MWh)	< 0,07	< 0,07	< 0,07
<b>Produkcja t produktu / t surowca</b>			
Benzen	0,2 – 0,35	0,83	0,12 – 0,24 <sup>(6)</sup>
Toluen	-	-	0 – 0,30 <sup>(7)</sup>
Para – ksylen	-	-	0,23 – 0,48
Orto - ksylen	-	-	0 – 0,25 <sup>(8)</sup>
1. Instalacja referencyjna – frakcjonowanie, uwodornianie, ekstrakcja (ekstrakcja ciecz – ciecz lub destylacja ekstrakcyjna) bez przeróbki TX i cięższych frakcji (C <sub>7</sub> i dalsze). 2. Instalacja referencyjna – hydrodealkilacja frakcji TX, dalsze usuwanie lżejszych i cięższych produktów i odzysk czystego benzenu. 3. Instalacja referencyjna – zasilanie frakcją bogatą w aromaty i produkcja czystego benzenu, czystego toluenu, czystego p – ksyleny, czystego o – ksyleny z wyłączeniem platformowania benzyny ciężkiej. 4. Może być 0, jeżeli nie ma pieca grzewczego. 5. Proces zużywa 2,0GJ gazu opałowego na tonę surowca, ale wytwarza 10,0 GJ/t surowca . 6. Możliwa większa wydajność przy intensywnej hydrodealkilacji toluenu. 7. Maksimum nie odpowiada spotykanym konfiguracjom instalacji. Zazwyczaj cały lub część toluenu przerabia się na mieszaninę ksylenów i benzenu. 8. Konfiguracja „maksymalizuj o – ksylen, minimalizuj p – ksylen” jest nieprawdopodobna gdyż rynek p – ksyleny jest dużo większy niż o – ksyleny.			

## 5.4. Emisja zanieczyszczeń do środowiska

### 5.4.1. Emisja do powietrza

Tabela poniżej podaje możliwe substancje emitowane z instalacji aromatów.

Tab. 5.4.1.1. Rodzaje zanieczyszczeń z produkcji aromatów

Źródło	Substancje				
	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	CO/CO <sub>2</sub>	LZO	Pył

Piece opalane gazem	X	X	X	X	-
Źródła punktowe	X	X	X	X	X
Działania eksploatacyjne				X	
Emisja niezorganizowana				X	
Piece regeneracyjne	X	X	X	X	

### Reakcje uwodorniania

Strumień gazów z uwodorniania (hydrostabilizacja gazu pirolitycznego, reakcja cykloheksanu) może zawierać siarkowodór (z odsiarczania surowca), metan i wodór. Gazy odpadowe zazwyczaj kierowane są do sieci gazu opałowego, do wykorzystania ich wartości opałowej.

W pewnych sytuacjach gazy odpadowe mogą być kierowane na pochodnie, które są źródłem emisji CO, NO<sub>x</sub>, LZO i pyłu.

### Reakcje dealkilacji

Gazy odpadowe z dealkilacji mogą być kierowane na instalacje oczyszczania wodoru dla uzyskania wodoru i metanu.

### Emisje ze spalania

- *Dwutlenek siarki* – gaz opałowy zawiera związki siarki, które przechodzą w dwutlenek siarki po spaleniu gazu
- *Tlenki azotu* – we wszystkich procesach spalania powstają tlenki azotu, szczególnie w silnikach gazowych instalacji sprężania wodoru
- *Emisja z pochodni* – powstaje znacznie więcej węglowodorów i sadzy niż w piecach

Poniżej podano wielkości emisji z procesów spalania dla trzech rodzajów surowców do produkcji aromatów.

Tab.5.4.1.2. Emisja ze spalania w procesach produkcji aromatów (kg/t surowca).

	Surowce		
	Gaz pirolityczny	Hydrodealkilacja frakcji TX	Reformat
NO <sub>x</sub>	0 – 0,056	< 0,1	< 0,06 – 0,123
SO <sub>2</sub>	0 – 0,5	Praktycznie pomijalna	0,146
Pył	0,0025	-	0,008

### Lotne związki organiczne (LZO)

Na instalacjach produkcji aromatów nie ma zazwyczaj źródeł ciągłej emisji LZO choć niektóre instalacje stosują systemy próżniowe, które mają ciągłą emisję. Występująca emisja LZO to przecieki na instalacjach (zawory, kołnierze, pompy, a właściwie ich uszczelnienia) oraz operacje takie jak przeglądy i inspekcje. Ponieważ ciśnienia i temperatury na instalacjach produkcji aromatów są znacznie niższe niż na innych wielkotonazowych instalacjach produkcji związków organicznych, to i emisja LZO jest mniejsza. Określenie ilościowej emisji zależy od przyjętej metody liczenia. Eksperti CEFIC szacują, że rocznie uwalnia się około 50 ton węglowodorów w tym benzen.

LZO mogą ulatniać się z nieszczelności instalacji chłodniczej węzła krystalizacji p-ksylenu, gdzie jako czynniki chłodnicze są stosowane etylen, propylen i propan. LZO uchodzą do powietrza



ze zbiorników magazynowych podczas operacji przetłaczania surowców, produktów pośrednich i produktów finalnych.

Tabela poniżej podaje dane eksploatacyjne z dwóch instalacji w Holandii.

Tab.5.4.1.3. Emisja do powietrza (dane eksploatacyjne z dwóch instalacji w Holandii).

Instalacja	Źródło emisji	Rodzaj emisji	Zanieczyszczenie	Wskaźnik emisji kg/t produktu
Proces A produkcja BTX z mieszaniny aromatów	Pochodnia, gazy odlotowe, silniki gazowe	Punktowa	SO <sub>2</sub> NO <sub>x</sub>	0,53 0,86 <sup>(1)</sup>
	Zbiorniki	Punktowa	LZO	0,05 <sup>(2)</sup>
	różne	Niezorganizowana	LZO Metan	0,15 <sup>(3)</sup> 0,09
Proces B Benzen z gazu pirolitycznego	Odsiarczanie	Punktowa	SO <sub>2</sub>	0
	Piece	Spalanie	NO <sub>x</sub>	0,013
			CO	0
			LZO	0,0008
	proces	punktowa	LZO	0
		Niezorganizowana	Benzen	0,010
			Toluen	0,004
Pentany			0,004	
LZO nasycone C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	0,0005			
LZO alifatyczne C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>	0,0018			
Suma aromatów	0,017			
Suma LZO	0,030			

1. Około 90% NO<sub>x</sub> pochodzi z silników gazowych.
2. Skład obejmuje 6% benzenu, 40% toluenu.
3. Skład obejmuje 10% benzenu, 7% toluenu.

#### 5.4.2. Emisja do wody

W procesie produkcji aromatów woda jest stosowana do odzysku rozpuszczalników ze strumienia rafinatu i jako para w kolumnach odpadowych do oddzielania ciężkich aromatów od rozpuszczalnika.

W instalacjach produkcji aromatów woda z reguły krąży w obiegu zamkniętym. Zasilanie następuje w formie pary lub wody jako uzupełnienie strat w obiegach.

W procesie produkcji aromatów strumień ścieków jest niewielki, a nawet okresowy w zależności od konfiguracji instalacji. Główne źródła ścieków to odzysk wody z kondensatów pary z pomp próżniowych i zasobników szczytowych kolumn destylacyjnych. Ścieki te zawierają niewielkie ilości węglowodorów i są na ogół odprowadzane na centralną oczyszczalnię ścieków.

W skruberach alkalicznych powstają ścieki zawierające siarczki. Inne ścieki to przypadkowe rozlewy, zanieczyszczenia z obiegu wody chłodniczej, deszczówka, ścieki z mycia urządzeń, mogące zawierać rozpuszczalniki ekstrakcyjne i aromaty.

Wody zawierające węglowodory można gromadzić oddzielnie i przed skierowaniem na oczyszczalnię biologiczną wprowadzić na kolumnę odpędową .

Według informacji CEFIC-u oczyszczone w ten sposób ścieki zawierają 1 ppm benzenu. Tabela poniżej podaje dane eksploatacyjne z dwóch instalacji w Holandii.

Proces A – ścieki po oczyszczeniu na centralnej oczyszczalni, mają obniżoną zawartość benzenu o 99,8%

Proces B – ścieki po oczyszczeniu na centralnej oczyszczalni mają obniżoną zawartość aromatów o ponad 99% (do 2,0 µg/l) i ChZT o 60% (do 20mg/l).

Tab.5.4.2. Emisja do wody z dwóch instalacji produkcji aromatów w Holandii.

<b>Proces A – produkcja BTX z mieszaniny aromatów</b>				
<b>Źródło</b>	<b>Przeznaczenie</b>	<b>Zanieczyszczenie</b>	<b>Wskaźnik emisji kg/t produktu</b>	<b>Stężenie kg/m<sup>3</sup></b>
Ścieki procesowe	Centralna oczyszczalnia	Benzen	0,003	0,5
		Toluen	0,001	
		ChZT	0,087	
		Azot (met. Kiejdahla)	0,0009	
<b>Proces B – produkcja benzenu z gazu pirolitycznego</b>				
<b>Źródło</b>	<b>Przeznaczenie</b>	<b>Zanieczyszczenie</b>	<b>Wskaźnik emisji kg/t produktu</b>	<b>Stężenie kg/m<sup>3</sup></b>
Skruber alkaliczny	Raczej utlenianie niż centralna oczyszczalnia	Siarczki ChZT	0,075 nie znane	0,8

#### 5.4.3. Odpady

Na instalacjach produkcji aromatów nie powstają odpady niebezpieczne w trakcie eksploatacji instalacji , a wszystkie składniki surowca są wykorzystane w formie produktów lub jako gaz opałowy.

Główne rodzaje odpadów to:

- *Katalizatory* – z uwodorniania olefin i siarki, kierowane do regeneracji po 2 do 5 latach pracy
- *Zeolity* – z procesu usuwania olefin po okresie użytkowania (6 miesięcy do 2 lat) jest kierowana na składowisko lub do spalarni.
- *Adsorbenty* – z procesu wydzielania ksilenów (zawierają tlenek glinu lub sita molekularne) są usuwane na składowisko
- *Szlamy, spolimeryzowane materiały* – usuwane z instalacji przy czyszczeniu urządzeń. Są spalane jako paliwo.
- *Zaolejone materiały i szlamy olejowe* – (z rozpuszczalników, obróbki biologicznej i filtracji wody) są spalane z odzyskiem ciepła.

Tabela poniżej podaje aktualne dane o odpadach z dwóch instalacji w Holandii.

Tab.5.4.3. Źródła powstawania odpadów.

	<b>Źródło</b>	<b>Przeznaczenie</b>	<b>Wskaźnik emisji kg/t produktu</b>
	Katalizatory	Zwrot do dostawcy	0,05

Proces A – produkcja BTX z mieszaniny aromatów	Katalizatory	Zwrot do dostawcy	0,05
	Katalizatory suszące	Powtórne użycie po regeneracji	0,03
	Wypełnienia	Powtórne użycie po regeneracji	0,02
	Węgiel aktywny	Spalanie	0,01
	Tkaniny filtracyjne	spalanie	0,01
<b>Łącznie</b>			<b>0,14</b>
Proces B – produkcja benzenu z gazu pirolitycznego	Katalizator z reaktora	Zwrot do dostawcy	0,037

## 5.5. Najlepsze dostępne techniki.

### 5.5.1. Wybór procesu produkcji

Określenie najlepszej dostępnej techniki ogólnie dla procesu produkcji aromatów nie jest możliwe, gdyż jej wybór zależy od dostępnego surowca i pożądanego produktu.

### 5.5.2. Emisje zanieczyszczeń do środowiska

#### Emisje do powietrza

Jedynym źródłem emisji ze spalania są piece procesowe. Dla nowych pieców najlepszą dostępną techniką jest palnik ultraniskoemisyjny lub dla większych pieców, katalityczna selektywna redukcja (SCR). Dla pieców istniejących, decyzja o wyborze zależy od możliwości zainstalowania palnika, bądź systemu katalitycznej redukcji.

Surowe wymagania w stosunku do benzenu, z uwagi na jego właściwości toksyczne, wymuszają minimalizację LZO już na etapie projektu instalacji.

Najlepszą dostępną techniką jest wybór jednej lub kombinacji wielu z pośród niżej wymienionych technik:

- włączenie odpowietrzeń procesowych i wylotów zaworów bezpieczeństwa do systemu odzysku gazu lub na pochodnie,
- stosowanie zamkniętego obiegu płynów dla poboru prób,
- stosowanie zamkniętego obiegu rurociągów dla opróżniania urządzeń z węglowodorów szczególnie gdy zawartość benzenu przekracza 1% wag. lub 25% wag. aromatów
- zastosowanie zamkniętych pomp a tam gdzie jest to możliwe, pomp z pojedynczym uszczelnieniem gazowym lub podwójnym mechanicznym, albo pomp o napędzie magnetycznym
- ograniczanie emisji z nieszczelności przez zastosowanie wysokiej jakości materiałów na uszczelnienia zaworów (włókna węglowe)

Najlepszą dostępną techniką dla gazów wodorowych jest spalanie w piecu z odzyskiem ciepła.

Jeżeli istnieje zapotrzebowanie na czysty wodór stosuje się dealkilację gazów dla oddzielenia wodoru i wykorzystanie metanu jako paliwa.

Najlepszą dostępną techniką dla magazynowania aromatów jest:

- zbiornik z pływającym dachem o podwójnym uszczelnieniu (z wyłączeniem benzenu) lub zbiorniki ze stałym dachem i wewnętrznym dachem z wysokiej jakości uszczelnieniem
- zbiornik ze stałym dachem podłączony do systemu absorpcji par węglowodorów.

Najlepszą dostępną techniką dla przeładunku aromatów jest stosowanie zamkniętego obiegu par, a także dolnego napełniania i opróżniania cystern transportowych.

### Emisja do wód

Produkcja aromatów związana jest z niewielką ilością zanieczyszczonych wód. Najlepsza dostępna technika to ograniczanie powstawania wód odpadowych i maksymalny ich zawrót do procesu.

Jeżeli nie można uniknąć powstawania odpadowych strumieni wody o wysokim stężeniu węglowodorów, należy je poddać oczyszczaniu. Na przykład przez odzysk węglowodorów poprzez stripping parowy, z następnym ich wykorzystaniem jako paliwo.

### Odpady

Najlepszą dostępną techniką dla zużytych katalizatorów to odzysk metali szlachetnych i składowanie pozostałości po nośniku katalizatora.

Najlepszą dostępną techniką dla szlamów olejowych jest spalanie w kontrolowanych warunkach i odzysk ciepła.

## **6. TLENEK ETYLENU, GLIKOLE ETYLENOWE**

Tlenek etylenu (TE) i glikole etylenowe (GE) mogą być produkowane w oddzielnych instalacjach, ale wszystkie europejskie zakłady chemiczne produkują mieszaniny tych związków w jednej instalacji.

Rozważania na temat produkcji TE i GE ujęte są w jednym rozdziale.

### **6.1 Ogólne informacje**

#### *Tlenek etylenu (TE)*

Tlenek etylenu jest ważnym półproduktem chemicznym dla wielu gałęzi przetwórstwa.

Większość tlenku etylenu przerabia się na glikole, detergenty, etanoloaminy, etery glikolowe, alkohole wielowodorotlenowe (poliole). Bardzo małe ilości tlenku etylenu zużywa się wprost jako czynnik sterylizacji lub fumigant.

Tlenek etylenu jest toksycznym, rakotwórczym związkiem chemicznym. Pary TE są silnie drażniące dla oczu i dróg oddechowych. TE rozkłada się wybuchowo nawet bez dostępu powietrza lub gazu inertnego. Ciekły TE polimeryzuje łatwo pod wpływem: alkaliów, kwasów mineralnych, chlorków metali, tlenków metali, żelaza, aluminium i cyny. Te właściwości powodują, że przy magazynowaniu i przetłaczaniu muszą być przestrzegane specjalne wymagania .

Produkcja przemysłowa TE została rozpoczęta w 1937 roku w oparciu o etylen i powietrze. Od roku 1958 do produkcji TE stosowany jest czysty tlen.

## *Glikole etylenowe (GE)*

Glikole etylenowe otrzymuje się w reakcji TE z wodą. Około 40% TE wytwarzanego w Europie przerabia się na glikole, ale w skali światowej aż 70%.

Głównym produktem jest glikol monoetylenowy, ale wytwarza się też glikol dietylenowy i trietylenowy.

Glikol monoetylenowy jest używany do produkcji włókien poliestrowych, polietylenotereftalanu (PET) oraz płynu przeciwzamarzającego do chłodziw silników pojazdów. Glikol dietylenowy jest stosowany w przemyśle włókien i jako pochłaniacz wilgoci z tytoniu, a glikol trietylenowy służy do produkcji celofanu do pakowania żywności. Oba wyższe glikole są stosowane do osuszania gazów.

Ciekłe GE powodują delikatne podrażnienie oczu oraz skóry przy wielokrotnym kontakcie. Jest to stabilna, bardzo higroskopijna i nie korozyjna ciecz.

### Zdolności produkcyjne

Całkowita zdolność produkcyjna europejskich instalacji wynosi 3.400 kt/rok, z czego 2.500 kt/rok jest wytwarzane w 14 instalacjach krajów Unii Europejskiej. Ameryka Północna posiada 27 instalacji o zdolności produkcyjnej 5.200kt/rok, a Europa wschodnia 4 instalacje o zdolności produkcyjnej 260 kt/rok.

## **6.2. Technologie produkcji**

Tlenek etylenu powstaje w reakcji gazowego etylenu i tlenu w obecności stałego katalizatora zawierającego srebro.

Egzotermiczna reakcja prowadzona jest w podwyższonej temperaturze (200 - 300°C) i ciśnieniu (15 – 25 bar) z czasem kontaktu jedna sekunda. Głównymi produktami ubocznymi reakcji są dwutlenek węgla i woda. Dodatkowo powstają w małej ilości aldehyd octowy i formaldehyd.

Stosunek ilości otrzymanego tlenu etylenu do zużytego etylenu określa selektywność procesu i jest zależna głównie od rodzaju użytego katalizatora. Sелеktywność procesu produkcji TE wynosi 65 do 75 % (proces z powietrzem) oraz 70 – 80% (proces z tlenem) przy stężeniu początkowym etylenu rzędu 8 – 10%.

*Glikol monoetylenowy (GME)* powstaje przez hydrolizę TE z wodą w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu ( 150 - 250 °C, 30 - 40 bar). W warunkach przemysłowych mieszanina otrzymanych glikoli zawiera 70 do 95% GME.

Głównym produktem ubocznym wytwarzania GME jest glikol dietylenowy GDE powstający w reakcji GME z tlenkiem etylenu. GDE może dalej reagować z TE i w wyniku dawać glikol trietylenowy (GTE).

### Warianty instalacji produkcyjnych

Instalacje TE/GE mogą być projektowane do produkcji:

- tylko glikoli (bez wysokiej czystości TE)
- wysokiej czystości TE
- mieszaniny czystego TE i glikoli na jednej instalacji.

W praktyce wariant trzeci jest stosowany najczęściej gdyż:

- GME jest najważniejszym produktem dla TE
- Niebezpieczna natura TE czyni transport glikoli łatwiejszym
- W procesie produkcji TE, równocześnie powstają glikole
- Skojarzenie energetyczne egzotermicznego procesu wytwarzania TE i wymagającego dużych nakładów energii procesu produkcji glikoli, jest najkorzystniejsze ekonomicznie

Procesy technologiczne produkcji TE/GE można podzielić na cztery sekcje:

- Sekcja 1. Reakcja TE, odzysk TE i usunięcie CO<sub>2</sub>
- Sekcja 2. Usuwanie niekondensujących gazów i oczyszczanie TE
- Sekcja 3. Reakcja glikoli, odwadnianie glikoli
- Sekcja 3. Oczyszczanie glikoli.

### 6.3. Zużycie surowców i energii

#### Wpływ selektywności katalizatora

Selektywność katalizatora zastosowanego w procesie otrzymywania TE ma znaczący wpływ na zużycie surowca i energii, a także na wytwarzanie gazowych i ciekłych odcieków, produktów ubocznych i odpadów.

Selektywność katalizatora wyrażona jako ilość moli powstającego TE na jeden mol zużytego etylenu jest miarą do oceny działania reaktora i pokazuje jak skutecznie etylen jest przetwarzany na katalizatorze.

W koszcie produkcji TE dominującym jest koszt etylenu (80% całości kosztów), stąd selektywność katalizatora jest ważnym elementem w ekonomice produkcji TE.

#### Zużycie surowców

Tab. 6.3. Zużycie surowców do produkcji tlenku etylenu.

		<b>Proces tlenowy</b>	<b>Proces z powietrzem</b>
Etylen	Selektywność (%)	75 – 85	70 – 80
	Zużycie kg etylenu/t TE	750 – 850	800 – 900
Tlen	Zużycie kg tlenu/t TE	750 - 1100	-

#### Zużycie energii

Proces produkcji TE/GE jest zarówno konsumentem jak i wytwórcą energii. Produkcja utleniania etylenu jest egzotermiczna, a powstającą energię wykorzystuje się do wytwarzania pary grzewczej. Produkcja pary zależy od selektywności katalizatora oraz czasu i warunków jego eksploatacji .

Sekcja glikoli etylenowych jest konsumentem netto energii. Dla ograniczenia zużycia energii w procesie odwadniania glikoli są stosowane systemy wielostopniowego odparowania, w których opary z jednego stopnia są czynnikiem grzejącym w stopniu następnym. Także ciepło produktów odprowadzanych z reaktora glikoli jest wykorzystane do zmniejszenia zużycia energii na odwadnianie.

Selektywność katalizatora oraz wielkość sekcji tlenku etylenu i glikoli decydują o całkowitym bilansie energii i określają czy instalacja jest eksporterem czy też importerem pary.

Niska selektywność katalizatora powoduje powstanie dużej ilości ciepła i wytwarzanie pary w sekcji reaktora tlenku etylenu oraz niski poziom poboru energii (ale powstaje duża ilość dwutlenku węgla).

Wysoka selektywność katalizatora powoduje konieczności poboru dużej ilości energii.

Oprócz wytwarzania pary, w procesie powstają odcieki gazowe i ciekłe, które można wykorzystać jako paliwo w piecach lub kotłach parowych. Optymalizacja energetyczna procesu jest związana z lokalnymi warunkami.

Każda instalacja europejska ma odmienną charakterystykę i jest trudno podać wielkości porównawcze zużycia energii. Nawet jeżeli dane są dostępne, należy uważać na ich interpretację gdyż niskie zużycie energii może oznaczać, że instalacja przetwarza więcej etylenu w dwutlenek węgla.

## 6.4. Emisja zanieczyszczeń do środowiska

### 6.4.1. Emisja do powietrza

W wielu przypadkach odpadowe strumienie gazowe lub ciekłe są kierowane do spalania w pochodniach, dopalaczach termicznych lub katalitycznych, paleniskach kotłowych razem z odpadowymi strumieniami węglowodorów z innych produkcji. Dlatego trudno jest określić wielkość emisji z danej produkcji w stosunku do całkowitej emisji z urządzenia spalającego.

Więcej informacji na ten temat można znaleźć w dokumentach referencyjnych dotyczących szczegółowo metod ograniczenia ilości ścieków, zanieczyszczeń gazowych oraz spalania.

Dane przedstawione poniżej nie zawierają informacji o strumieniach które są spalane.

Stosunkowo stare dane (EC VOC Taste Force 1990) podają ilość lotnych związków organicznych uwalnianych w procesie produkcji tlenku etylenu – jako 20,5 kg/tonę wyprodukowanego tlenku etylenu. W metodzie opartej o powietrze, lotne związki organiczne emitowane są z odpowietrzenia absorbera drugiego stopnia i odpowietrzenia kolumny destylacji frakcyjnej. W metodzie opartej o tlen głównym źródłem emisji jest odpowietrzenie absorbera i system absorpcji dwutlenku węgla.

Porównanie ilości powstających LZO z obu metod podaje poniższa tabela.

Tab.6.4.1.1. Emisja lotnych związków organicznych z instalacji produkcji tlenku etylenu.

	Metoda z powietrzem	Metoda z tlenem
Etan [kg/tTE]	6	3
Etylen [kg/tTE]	92	0,1 – 2,5
Tlenek etylenu [kg/tTE]	1	0,5

### Wydmuchy z instalacji usuwania dwutlenku węgla.

W metodzie produkcji tlenku etylenu w reakcji z tlenem, strumień gazów odpędzanych z dwutlenkiem węgla zawiera małą ilość etylenu, metanu i tlenku etylenu. Strumień ten jest podawany fizycznej obróbce (wzbogacanie przez cyrkulację) lub jest utleniany termicznie bądź katalitycznie. W rezultacie otrzymuje się strumień czystego CO<sub>2</sub> i wodę zawierającą śladowe ilości węglowodorów (metan i etylen). Jeżeli jest to możliwe CO<sub>2</sub> jest sprzedawany. Poziomy emisji podane są w tabeli poniżej.

Tab.6.4.1.2. Wydmuchy CO<sub>2</sub> przed i po oczyszczeniu.

	Strumień gazów przed oczyszczeniem		Emisja po oczyszczeniu gazów	
	Wszystkie instalacje	Niższe 50% instalacji	Wszystkie instalacje	Niższe 50% instalacji
Etylen [kg/tTE]	0,1 – 2,0	-		
Metan [kg/tTE]	0 – 1,0	-		
Etylen + Metan [kg/tTE]	0,4 – 3,0	0,4 – 1,0	0 – 3,1	0 – 0,2

### Wydmuchy inertów

Wydmuchy gazów inertnych z obiegu gazu procesowego tworzą duży strumień w przypadku metody produkcji TE z powietrzem i są niewielkie w metodzie z tlenem.

W metodzie z tlenem wydmuchy inertów zawierają głównie węglowodory. Występują także małe ilości dichloroetylenu, który jest wprowadzany do procesu dla modyfikacji reakcji utleniania. Strumień ten kierowany jest na pochodnie lub do sieci gazu opałowego celem spalania. Charakterystyka wydmuchu przed oczyszczeniem i emisji podane są w tabeli poniżej.

Tab. 6.4.1.3. Wydmuch inertów przed i po oczyszczeniu.

	Wydmuch przed oczyszczeniem		Emisja po oczyszczeniu gazów	
	Wszystkie instalacje	Niższe 50% instalacji	Wszystkie instalacje	Niższe 50% instalacji
Całkowity przepływ [kg/tTE]	2,5 – 120			
Zawartość węglowodorów [% wag.]	30 – 80			
Ładunek węglowodorów [kg/tTE]	2 - 36	2 - 10	0 - 16	0

### Emisja lotnych związków organicznych z chłodni kominowych

W niektórych instalacjach woda stosowana do absorpcji TE jest schładzana na chłodniach kominowych. Ponieważ woda ta zawiera śladowe ilości związków organicznych, to powietrze z chłodni zawiera LZO (od 0,015 do 0,6 kg LZO/t TE). Powietrze z chłodni kierowane jest bezpośrednio do atmosfery. Dla zmniejszenia emisji LZO z chłodni kominowych należy poprawić stripping wody absorpcyjnej.

### Wydmuchy ze skrubera

Skruber wodny, który odzyskuje tlenek etylenu ze strumieni procesowych odprowadza część gazów zawierających azot do atmosfery. Gazy te zawierają pewną ilość tlenu etylenu.

Zakres ładunków tlenu etylenu dla wszystkich instalacji wynosi 0,1 do 40 ppm wag., przy czym 50% instalacji charakteryzuje się zawartością od 0,1 do 3 ppm.

### Zbiorniki magazynowe

Straty ze zbiorników występują tylko podczas operacji ich napełniania. Przy braku jakichkolwiek metod zapobiegania lub ograniczania emisji magazynowanie i przeładunki powodują straty 2,6 kg tlenu etylenu/ tonę produktu.



## Emisja niezorganizowana

Emisja tlenu etylenu i glikoli w formie niezorganizowanej jest bliżej nieokreślona, gdyż brak danych w tym zakresie. Emisja ta występuje głównie z wydmuchów analizatorów reaktora i z czynności obsługowych. Szacuje się, że średniej wielkości instalacja tlenu etylenu daje emisję tlenu etylenu w ilości 148 do 188 kg/dobę.

### 6.4.2. Emisja do wody

Strumienie ciekłych zanieczyszczeń z instalacji TE/GE kierowane są przeważnie na centralną oczyszczalnię ścieków i trudno jest określić ich udział w całkowitej emisji po oczyszczalni.

W oparciu o wysoką biodegradowalność glikoli CEFIC ocenia, że oczyszczanie biologiczne zmniejsza ładunek związków organicznych o co najmniej 90%.

#### Ciekłe zanieczyszczenia sekcji odzysku tlenu etylenu.

Strumień ciekłych zanieczyszczeń z sekcji odzysku tlenu etylenu ma dużą objętość i niską zawartość związków organicznych lub małą objętość i wysokie stężenie związków organicznych. Strumienie o wysokim stężeniu są sprzedawane albo spalane.

Strumienie o niskim stężeniu, przed oczyszczaniem mają wielkość 200 – 2300 kg/t TE, a zawartość całkowitą węgla organicznego od 0,3 do 2% wag. (1 – 20 kgC/t TE). Strumienie takie są oczyszczane przez zagęszczanie aby uzyskać zawartość związków organicznych na tyle dużą, że można je sprzedać lub spalić. Alternatywnie strumień taki można zmieszać z innymi strumieniami i skierować na biologiczną oczyszczalnię ścieków.

#### Ciekłe zanieczyszczenia procesowe

Całkowity strumień ciekłych zanieczyszczeń z procesu wynosi 450–1100 kg/t tlenu etylenu i zawiera od 200 do 4000 ppm wag. całkowitego węgla organicznego (CWO).

Ogólnie dla wszystkich instalacji zawartość CWO zawiera się w przedziale 0,1 – 4,0 kg CWO/t TE, ale 50% instalacji ma ten wskaźnik w przedziale 0,1–0,22 kg CWO/t TE. Strumienie te są mieszane z innymi strumieniami i oczyszczane biologicznie ze skutecznością około 90%. Emisja końcowa odpowiada więc 0,01–0,4 kg CWO/t TE dla wszystkich instalacji, a dla najlepszych 50% instalacji wynosi 0,01 – 0,022 CWO/t TE.

#### Okresowe wody odpadowe

Okresowe mycie urządzeń powoduje powstanie strumieni o niskiej zawartości węglowodorów. Ilość wykonywanych operacji mycia urządzeń zależy od warunków eksploatacji. Strumień zanieczyszczonych wód jest na ogół kierowany do centralnej oczyszczalni ścieków.

### 6.4.3. Produkty uboczne i odpady

- *Ciekłe zanieczyszczenia z sekcji odzysku tlenu etylenu* – każdy strumień o dużym stężeniu węglowodorów może być albo sprzedany albo spalony. Wielkość strumienia to 0,5 – 10 kg/t TE, a zawartość węglowodorów do 40% wag. CWO.

- *Glikole ciężkie* – w ostatniej kolumnie do rozdziału glikoli pozostaje strumień ciężkich glikoli (digomery) o wielkości 2 – 100 kg/t TE (2 – 5 kg/t TE dla lepszych 50% instalacji). Strumień ten albo jest sprzedawany albo spalany.
- *Zużyty katalizator* – katalizator stopniowo traci swą skuteczność i jest wymieniany (co 1 do 4 lat). Katalizator jest wysyłany do dostawcy w celu odzysku srebra. Materiał inertny trafia na składowisko.

#### 6.4.4. Przykładowe instalacje

Tab. 6.4.4. Emisja z instalacji produkcji tlenku etylenu w Niemczech.

	<b>Instalacja nr 7</b>	<b>Instalacja nr 8</b>	<b>Instalacja nr 9</b>
Zdolność produkcyjna	200 kt/r TE	100 kt/r TE	300 kt/r TE
Gazy odpadowe	Maksymalna emisja (śr. ½ godz.) Metan – 250 mg/m <sup>3</sup> Etylen - 115 mg/m <sup>3</sup> Glikol etylowy – 30 mg/m <sup>3</sup> Tlenek etylenu – 5 mg/m <sup>3</sup> Dopalenie katalityczne (90%)	Zmierzona emisja- śr. ½ godz. Metan – max. 280 mg/m <sup>3</sup> (0,08 kg/t) Etylen max. 200 mg/m <sup>3</sup> (0,1 kg/t) Tlenek etylenu max. 1 mg/m <sup>3</sup>	Zmierzona emisja- śr. ½ godz. NO <sub>x</sub> - max. 500 mg/m <sup>3</sup> CO - max. 100 mg/m <sup>3</sup> Etylen - max. 11 mg/m <sup>3</sup> Formaldehyd – max. 5 mg/m <sup>3</sup>
Wody odpadowe		ChZT – 1,2 kg/t TE V = 1,34 m <sup>3</sup> /t ChZT 500 – 1500 mg/l	<i>Strumień 1</i> ChZT 3600 mg/l (1,9 kg/t) Po oczyszczeniu V = 0,53 m <sup>3</sup> /t ChZT < 0,18 kg/t  <i>Strumień 2</i> ChZT 6180 mg/l (2 kg/t) Po oczyszczeniu V = 0,32 m <sup>3</sup> /t ChZT < 0,2 kg/t
Odpady stałe		Pozostałość po destylacji 4 kg/t	pozostałość do spalania 3 t/rok zużyty katalizator do odzysku 3,5 t/rok
Energia		Para wodna 3 – 4t/t produktu	Energia elekt. 3,2 MW Para – 20 t/h 15 bar 90 t/h 5 bar gaz opałowy – 8 kg/h

## 6.5. Najlepsze dostępne techniki

### 6.5.1. Wybór procesu produkcji

#### *Proces produkcji tlenku etylenu*

Najlepszy proces to bezpośrednio utlenianie etylenu czystym tlenem, który charakteryzuje się mniejszym zużyciem energii i mniejszą ilością gazów odpadowych. Modernizacja i istniejących

instalacji utleniania etylenu powietrzem na system utleniania tlenem, jest kosztowną inwestycją i nie jest zalecana jako BAT.

### *Proces produkcji glikolu etylenowego*

Proces polega na reakcji hydrolizy tlenku etylenu. Najlepsza dostępna technika to optymalizacja warunków reakcji dla maksymalnej produkcji wartościowych glikoli i zmniejszanie zużycia energii.

### Surowce, zużycie energii.

Trudno jest ustalić zalecaną wielkość zużycia energii jako BAT na instalacjach tlenku etylenu/glikole etylenowe (TE/GE), gdyż bardzo się one różnią położeniem w stosunku do dostawcy energii, możliwością odzysku energii oraz rodzajem produktów (stosunek TE/GE).

Zużycie surowców oraz import lub eksport energii w instalacji zależy głównie od selektywności katalizatora tlenku etylenu.

Jako BAT zaleca się maksymalizację selektywności procesu przez stosowanie skutecznych katalizatorów utleniania, optymalizację parametrów procesu i poszukiwanie zbytu dla wyprodukowanego CO<sub>2</sub>.

Jako BAT zaleca się wewnętrzną optymalizację wykorzystania ciepła pomiędzy instalacjami produkcji TE/GE, a także zewnętrzną poprzez współpracę z sąsiadującymi instalacjami.

### Projektowanie instalacji

Z uwagi na właściwości tlenku etylenu zalecane jest stosowanie różnych technik dla zapobiegania stratom produkcyjnym. Wdrożenie tych technik daje w rezultacie ograniczenie emisji tlenku etylenu i stanowi najlepszą dostępną technikę ochrony środowiska.

BAT dla strumieni wydechów z urządzeń (przy normalnej eksploatacji) to włączenie ich do systemów odzysku lub do instalacji oczyszczania (sieć gazu opałowego, pochodnia, skrubler) dla osiągnięcia emisji poniżej 5 mg tlenku etylenu/ Nm<sup>3</sup>.

BAT dla zapobiegania emisji niezorganizowanej to:

- Wysoko zintegrowany system uszczelniania pomp, sprężarek, zaworów,
- Wybór właściwych materiałów na uszczelnienia oraz właściwych pierścieni uszczelniających (O-ring)
- Minimalizacja liczby połączeń kołnierzowych

BAT dla ubogich w tlenek etylenu wód absorpcyjnych (wody z dna strippera tlenku etylenu) to stosowanie chłodzenia przeponowego.

W przypadku chłodzenia w otwartych chłodniach kominowych jako BAT zaleca się minimalizację ilości lotnych związków organicznych przez zamykanie obiegów wody i chłodzenie przeponowe.

Zalecany BAT dla magazynowania i przeladunku TE/GE na etapie projektowania to:

- Unikanie wprowadzania powietrza lub zanieczyszczeń, które mogą wchodzić w niebezpieczne reakcje z tlenkiem etylenu,

- Zapobieganie przeciekom oraz zapobieganie zanieczyszczeniu gleby i wody spowodowane przeciekami,
- Stosowanie systemów obiegu zamkniętego par tlenu etylenu pomiędzy zbiornikiem magazynowym a cysterną samochodową.

#### 6.5.2. Emisja zanieczyszczeń do środowiska

##### Emisja do powietrza

###### *Wydmuchy CO<sub>2</sub>*

BAT dla wydmuchu CO<sub>2</sub> to minimalizacja powstawania dwutlenku węgla, metanu i etylenu przez:

- Stosowanie bardziej skutecznego katalizatora utleniania dla minimalizacji tworzenia CO<sub>2</sub>,
- Usuwanie metanu i etylenu ze stężonych roztworów węglanów przed skierowaniem tych roztworów do strippera CO<sub>2</sub>,
- Usuwanie metanu i etylenu z wydmuchu CO<sub>2</sub> przez termiczne lub katalityczne utlenianie.

Tam gdzie to możliwe zalecana jest sprzedaż CO<sub>2</sub> jako produktu.

###### *Wydmuch inertów*

BAT dla wydmuchów inertów z procesu tlenowego to ich wprowadzanie do systemu gazu opałowego dla odzysku energii, na przykład w kotle parowym. Jeżeli występuje nadmiar energii to inerty skierować na pochodnie.

Na ogół spalanie gazów pozwala osiągnąć poziom emisji poniżej 1 mg TE/Nm<sup>3</sup> (średnia godzinna).

BAT dla inertów odprowadzanych w procesie z powietrzem z kolumny odzysku tlenu etylenu to wprowadzenie gazów do drugiego reaktora utleniania (przemiana etylenu w tlenek etylenu), następnie do absorbera (wmywanie TE w roztworze wodnym), po którym inerty kierowane są do powietrza atmosferycznego.

###### *Wydmuchy gazów zawierających tlenek etylenu*

BAT dla wydmuchów zawierających TE:

- Strumienie gazów z niską zawartością metanu i etylenu kierować na wodne mycie i odprowadzić gazy do powietrza atmosferycznego. Zalecany poziom emisji jako BAT poniżej 5 mgTE/Nm<sup>3</sup>
- Strumienie gazów o dużej zawartości metanu i etylenu kierować na wodne mycie, sprężać i zwracać do procesu
- Stosować przy magazynowaniu i przeładunku systemy zwracania oparów.

##### Emisja do wód

Jako BAT dla wymienionych niżej zanieczyszczonych wód zaleca się kierowanie ich do instalacji oczyszczania:

- Przecieki z całej instalacji TE/GE,
- Wycieki z uszczelnień wodnych pomp,

- Wody myjące z bieżącej konserwacji instalacji.

Zastosowanie BAT-u pozwala osiągnąć poziom emisji 10 – 15 g CWO/t TE (przy założeniu 96% rozkładu związków organicznych).

## Produkty uboczne i odpady

### *Proces produkcji tlenku etylenu*

Zalecany BAT to optymalizacja procesu utleniania etylenu dla minimalizacji wytwarzania produktów ubocznych.

BAT dla dwutlenku węgla jako produktu ubocznego to stosowanie bardziej skutecznego (selektywnego) katalizatora, co zmniejsza ilość powstającego CO<sub>2</sub> ale też prowadzenie odzysku CO<sub>2</sub> i jego sprzedaż lub powtórne użycie po oczyszczeniu.

BAT dla innych produktów ubocznych to odzysk i sprzedaż.

### *Proces produkcji glikoli etylenowych*

Zalecany BAT to minimalizacja powstawania ciężkich glikoli przez poprawę warunków hydrolizy (nadmiar wody) lub ich odzysk i sprzedaż.

## **7. METANOL, FORMALDEHYD**

### **7.1. Informacje ogólne**

#### 7.1.1. Metanol

Metanol stosowany jest jako rozpuszczalnik i jest surowcem do produkcji formaldehydu, kwasu octowego oraz MTBE.

Metanol otrzymywany jest w reakcji konwersji katalitycznej gazu syntezowego. Gaz syntezowy powstaje poprzez katalityczny kraking gazu ziemnego (reforming parowy). Stosowane są metody wysoko i nisko ciśnieniowe produkcji gazu syntezowego.

Proces produkcji metanolu jest energetycznie samowystarczalny (neutralny energetycznie), gdyż reakcja konwersji przebiega z wydzielaniem się ciepła, które wykorzystuje się w całym procesie produkcji.

Główne emisje do środowiska to:

- *Powietrze* – emisja dwutlenku węgla i tlenków azotu. Emisję NO<sub>x</sub> można ograniczyć przez obniżenie produkcji pary.
- *Woda* – oczyszczanie biologiczne, ścieki zawierają chlorki nieorganiczne.
- *Odpady* – wszystkie odpady są zawracane do obiegu lub spalane.

W dokumentach referencyjnych BAT dla wielkotonażowych związków organicznych brak jest analizy metod i instalacji produkcji metanolu w krajach członkowskich UE, nie określono najlepszych dostępnych technik produkcji.

#### 7.1.2. Formaldehyd

### Właściwości

Formaldehyd występuje naturalnie w przyrodzie. Jest istotnym półproduktem w metabolizmie komórek ssaków. W pewnych ilościach powstaje też w procesach spalania i rozkładu substancji organicznych.

Formaldehyd tworzy mieszaniny wybuchowe z powietrzem w przedziale stężeń 7–72% obj. Rozpuszcza się w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych.

Formaldehyd działa drażniąco na oczy i błony śluzowe już przy niskim stężeniu. Przy wysokim stężeniu jest toksyczny i podejrzewany o działanie kancerogenne. Silne działanie drażniące formaldehydu na ludzi już przy niskim stężeniu powoduje, że narażenie na wysokie stężenie jest przez człowieka samo-ograniczone.

### Zastosowanie

Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) jest ważnym, podstawowym organicznym związkem chemicznym o dużym zastosowaniu do produkcji polimerów samego formaldehydu lub w połączeniu z innymi związkami chemicznymi.

Formaldehyd służy do produkcji:

- Żywic formaldehydowo – fenolowych, - moczniowych, - melaminowych. Żywice te są stosowane jako kleje, farby, spoiwa, lepiszcza, izolatory, uszczelnienia.
- Dwuizocyjanianu metylu – a ten z kolei do produkcji poliuretanów (pianki, skóra syntetyczna, tworzywa konstrukcyjne).
- Polioksymetyleny – który jest tworzywem konstrukcyjnym (ślizgi nart, koła zębate, artykuły kuchenne).
- Wodo-rozpuszczalnych farb, lakierów (polialkohole formaldehydu).
- Płynów hydraulicznych i smarów dla przemysłu lotniczego na bazie estrów polialkoholi formaldehydowych.
- Farmaceutyków.
- Detergentów i mydeł.

### Zdolności produkcyjne

Europa zachodnia produkuje 3100 kt/rok formaldehydu; USA 2000 kt/rok; Daleki Wschód – 1800 kt/rok.

Tab. 7.1. Instalacje produkcji formaldehydu w Europie Zachodniej

<b>Kraj</b>	<b>Liczba instalacji</b>	<b>Zdolności produkcyjne jako 100% produktu</b>
Austria	1	110
Belgia	6	160
Dania	1	40
Finlandia	2	60
Francja	5	140
Grecja	1	10
Holandia	6	325
Niemcy	11	1030
Włochy	14	510
Portugalia	3	50
Hiszpania	7	240
Szwecja	3	150
Wielka Brytania	8	200
<b>Cała UE</b>		<b>3020</b>
Norwegia	2	70
Szwajcaria	1	10
<b>Europa zachodnia</b>		<b>3100</b>

## 7.2. Technologie produkcji

Historycznie rzecz biorąc w przeszłości surowcami do produkcji formaldehydu były propan, butan, etylen, propylen, butylen i etery. Obecnie formaldehyd jest produkowany wyłącznie z metanolu przez katalityczne utlenianie przy niedostatku powietrza (proces srebrowy), albo przy nadmiarze powietrza (proces tlenkowy). W Europie stosowane są obie metody, mniej więcej po połowie. Proces srebrowy występuje w dwu wariantach - z całkowitą albo częściową konwersją metanolu.

Metanol, główny surowiec dla obu procesów, jest produkowany w tym samym zakładzie lub jest dostarczany z zewnątrz w cysternach. Ze względu na łatwopalność jest on magazynowany w zbiornikach pod ciśnieniem atmosferycznym z poduszką powietrza lub azotu.

Pozostałe surowce pomocnicze to:

- Powietrze do utleniania metanolu
- Woda zdemineralizowana do absorpcji formaldehydu i do produkcji pary
- Małe ilości wodorotlenku sodu, który jest wtryskiwany do stopnia absorpcji w procesie tlenkowym.

W obrocie towarowym formaldehyd jest oferowany jako 37 – 50% wodny roztwór (formalina).

### Proces srebrowy (z całkowitą konwersją metanolu)

Proces składa się z czterech głównych operacji jednostkowych:

- Odparowanie metanolu
- Katalityczna konwersja metanolu do formaldehydu
- Absorpcja formaldehydu
- Ograniczenie emisji

Odparowanie metanolu odbywa się w kolumnie, do której podaje się metanol, wodę i powietrze. W kolumnie tworzy się mieszanina par metanolu i pary wodnej oraz powietrza.

Strumień par i powietrza, po odkropleniu i podgrzaniu, doprowadzany jest do reaktora konwersji, gdzie na katalizatorze w postaci kryształów srebra zachodzi reakcja, w wyniku której tworzy się formaldehyd.

Dla uniknięcia niekontrolowanego utleniania metanolu i rozkładu formaldehydu do tlenku węgla, dwutlenku węgla i wodoru, czas kontaktu w reaktorze wynosi poniżej 0,1 sekundy.

Reakcja przebiega przy nieznacznie podwyższonym ciśnieniu, w temperaturze 650 - 700°C. Dla regulacji temperatury reakcji i wydłużenia żywotności katalizatora do przestrzeni reaktora wtryskuje się wodę.

Na instalacjach produkcji formaldehydu o wysokim stężeniu nie można regulować temperatury reakcji przy pomocy wody (rozcieńczanie roztworu formaldehydu), a temperatura jest regulowana stosunkiem metanol/powietrze. Powstają śladowe ilości kwasu mrówkowego, ale przebieg reakcji ubocznych jest minimalny poprzez zastosowanie gwałtownego chłodzenia. Proces utleniania prowadzi się powyżej górnej granicy wybuchowości (w przeciwieństwie do procesu tlenkowego). Wydajność formaldehydu mieści się w przedziale 87–90 % molowych i jest zależna od temperatury.

Schłodzone gazy reakcyjne wprowadza się do wielostopniowej kolumny absorpcyjnej z wypełnieniem stałym, gdzie w przeciwnym kierunku gazy kontaktują się z wodnym roztworem



formaldehydu. Z pierwszego stopnia absorpcji odprowadzany jest produkt - roztwór formaldehydu o stężeniu w zależności od wymagań 40 – 60% . Roztwór ten zawiera do 1,5% wag. metanolu, który zapobiega polimeryzacji. Gazy reszkowe z procesu zawierają 18 – 23% wodoru i mają wartość opałową odpowiednią do spalania z odzyskiem energii. Mogą być odprowadzane do dopalacza termicznego lub silnika gazowego (produkcja energii elektrycznej) albo do klasycznego kotła.

#### Proces srebrowy (z częściową konwersją metanolu)

Proces srebrowy może być prowadzony z częściową (około 80%) konwersją metanolu, przy małej ilości wody.

Reakcja na katalizatorze srebrowym zachodzi w nieco niższej temperaturze 590 - 650°C, ale stężenie metanolu w mieszaninie z powietrzem utrzymywane jest powyżej górnej granicy wybuchowości.

Zasadnicza różnica polega na tym, że roztwór procesowy z absorbera zawiera nadmiar metanolu i jest wprowadzany do próżniowej kolumny destylacyjnej, gdzie metanol jest oddzielany i zawracany do kolumny odparowania. Uzyskany produkt zawiera 62% formaldehydu i 1,2% metanolu. Gazy reszkowe z procesu są spalane w kotle parowym, w którym uzyskuje się około 1,5 t pary/t formaldehydu.

#### Proces tlenkowy

W procesie tlenkowym formaldehyd tworzy się przez utlenianie metanolu przy nadmiarze powietrza w obecności katalizatora z tlenków metali. W procesie uzyskuje się wysoką wydajność formaldehydu przy jednokrotnym przejściu gazów przez reaktor do 99 % molowych, a ponadto nie trzeba odzyskiwać metanolu z produktu finalnego.

Proces produkcji dzieli się na cztery etapy:

- Odparowanie metanolu
- Katalityczna konwersja metanolu do formaldehydu
- Absorpcja formaldehydu
- Katalityczne dopalanie gazów

### **7.3. Zużycie surowców i energii**

Wszystkie metody otrzymywania formaldehydu, równocześnie dostarczają energię w postaci pary, gdyż reakcje przebiegają egzotermicznie. Istnieje silna zależność między zużyciem metanolu, a ilością wytwarzanej pary. Główne straty metanolu podczas procesu, to dalsze utlenianie (powstaje dwutlenek węgla i tlenek węgla), a reakcje są bardziej egzotermiczne niż przy wytwarzaniu formaldehydu. Tak więc, im więcej metanolu spali się do tlenku węgla lub dwutlenku węgla tym więcej powstanie ciepła i większa jest produkcja pary, ale wydajność formaldehydu jest mniejsza.

Tabela poniżej podaje wydajność formaldehydu, otrzymanego różnymi metodami (produkcja 1 tony 100%formaldehydu).

Tab.7.3. Porównanie wydajności, zużycia energii i produkcji pary.

	<b>Metoda srebrwa pełna konwersja</b>	<b>Metoda srebrwa częściowa konwersja</b>	<b>Metoda tlenkowa</b>
Wydajność metanolu (%)	87 – 90	87 – 90	91 – 94
Zużycie metanolu (kg/tonę 100% formaldehydu)	1185 – 1226	1185 – 1226	1135 – 1170
Produkcja pary (tony/tonę 100% formaldehydu)	2,6	0,4	2,0
Zużycie energii elektrycznej (kWh/tonę100% formaldehydu)	100	100	200 - 225

Na ogół procesy srebrwe zużywają więcej metanolu niż proces tlenkowy. Znaczenie tej różnicy zależy od ceny metanolu i jest częściowo kompensowane większą produkcją pary.

W zakresie zużycia energii, proces srebrwy konsumuje mniej energii elektrycznej, co wynika z mniejszej objętości przetwarzanych gazów.

## 7.4. Emisje zanieczyszczeń do środowiska

### 7.4.1. Emisje do powietrza

#### *Proces srebrwy*

W procesie srebrwym podstawowe źródło emisji to wydmuchy gazów z drugiego absorbera. Drugim możliwym źródłem jest kolumna destylacyjna, ale większość producentów kieruje gazy najpierw na absorber, nim wypuści je w powietrze.

Emisja formaldehydu pojawia się w trakcie rozruchu instalacji i zatrzymania, ale występuje rzadko, gdyż instalacja pracuje w sposób ciągły. Stosowane są różne procedury rozruchu, ale zawsze gazy reakcyjne są kierowane na kolumnę absorpcyjną.

Przy rozruchu reaktor wytwarza głównie CO i parę wodną, ale wraz ze wzrostem temperatury rośnie wydajność formaldehydu, co powoduje zwiększoną emisją formaldehydu.

#### *Proces tlenkowy*

Proces tlenkowy przebiega z dużym nadmiarem powietrza poniżej granicy wybuchowości metanolu, co skutkuje bardziej stabilną pracą reaktora, brakiem przerw w produkcji i brakiem emisji z rozruchu. Źródłem emisji z procesu jest odpowietrzenie absorbera produktu. Skład gazu i wielkość strumienia zależy od ilości gazu cyrkulowanego w absorberze.

W obu procesach: srebrwym i tlenkowym jedynym źródłem ciągłej emisji jest kolumna absorpcji formaldehydu.

Skład gazów odlotowych przed i po oczyszczaniu (spalanie termiczne lub katalityczne) podaje poniższa tabela.

Tab. 7.4.1.1. Strumienie zanieczyszczeń powietrza przed i po oczyszczeniu

		<b>Proces srebrowy</b>	<b>Proces tlenkowy</b>
Przed oczyszczeniem	Objętość gazu (Nm <sup>3</sup> /t 100% formaldehydu)	1500 – 1700	2300 – 2400
	Azot i argon (% obj.)	65 – 75	91 – 93
	Wodór (% obj.)	18 – 23	-
	Tlen (% obj.)	-	5 – 7
	Dwutlenek węgla (% obj.)	4	-
	Metanol (kg/t formaldehydu)	6 – 8	500 – 2000 (18% wszystkich LZO)
	Dimetyloeter (DME)	-	6 – 10000 (73% wszystkich LZO)
	Tlenek węgla	10 – 14 kg/t formaldehydu	10 – 20000 mg/Nm <sup>3</sup>
	Inne związki	Woda, mrówczan metylu	Dwutlenek węgla
Po oczyszczeniu	Rodzaj spalania	Spalanie termiczne	Spalanie katalityczne
	Objętość gazów (Nm <sup>3</sup> s.g./t 100% formaldehydu)	2200	2300 – 2400
	CO (mg/Nm <sup>3</sup> )	50 – 150	20 – 50
	CO (kg/t 100% formaldehydu)	0,1 – 0,3	0,05 – 0,1
	NO <sub>x</sub> (jako NO <sub>2</sub> )	150 – 200 mg/Nm <sup>3</sup> 0,3 – 0,45 kg/t 100% formaldehydu	Maks. 50 mg/m <sup>3</sup>
	Formaldehyd	-	0,0004 kg/t produktu 0,15 mg/m <sup>3</sup> wg TALuft stężenie dopuszczalne poniżej 5 mg/Nm <sup>3</sup>
	Metanol		< 15 mg/Nm <sup>3</sup>
	DME		< 50 mg/Nm <sup>3</sup>
	Lotne związki organiczne		0,6 mg/m <sup>3</sup> 0,0016 kg/t produktu
	Pył		0,2 mg/m <sup>3</sup> 0,0005 kg/t

Inne źródła emisji to odpowietrzenia zbiorników oraz przecieki instalacji.

Tab. 7.4.1.2. Emisja z magazynowania i przetłaczania formaldehydu

	<b>Wskaźnik emisji z magazynowania (g/t produktu)</b>	
	<b>przed oczyszczeniem</b>	<b>po oczyszczeniu</b>
Zbiorniki – proces srebrowy	30	3 (mycie w skruberze) 0,6 (spalanie termiczne)
Zbiorniki – proces tlenkowy	30	3 (mycie w skruberze)
Przetłaczanie - oba procesy	10	0,4 (odzysk)

## 7.4.2. Emisja ścieków

W procesach produkcji formaldehydu (srebrowym i tlenkowym) nie występują znaczące ciągłe strumienie ciekłych odpadów. Ciekłe odpady mogą powstać przy myciu zbiorników z zanieczyszczeń kondensatów (płukanie kotłów, układów chłodzenia) na skutek niesprawności urządzeń.

Część zanieczyszczonych ciekłych strumieni, można wykorzystać w procesie rozcieńczania formaldehydu.

Na podstawie raportu UBA Niemcy: instalacja produkcji formaldehydu metodą tlenkową wytwarza ścieki o ChZT – 8720 mg/l (0,5 kg ChZT/t produktu). Oczyszczanie biologiczne zmniejsza ChZT do 100 mg/l (0,008 kg ChZT/t produktu). Objętość strumienia ścieków wynosi 0,07 m<sup>3</sup>/t produktu.

## 7.4.3. Odpady

W normalnych warunkach eksploatacyjnych ilość powstających odpadów stałych jest nieznaczna. Praktycznie cała ilość katalizatorów z reaktorów oraz z utleniania gazów odlotowych jest regenerowana. Na składowisko usuwane są pozostałości z regeneracji (nośniki katalizatorów).

W trakcie eksploatacji może powstać stały para – formaldehyd szczególnie w miejscach chłodnych na urządzeniach i rurociągach. Jest on usuwany w trakcie czyszczenia instalacji.

Do oczyszczania formaldehydu stosowane są filtry co generuje odpady. Czynniki grzewcze w układach odzysku ciepła w metodzie tlenkowej jest okresowo wymieniany. Zużyty wysyłany jest do producenta (recykling) lub unieszkodliwiany przez spalanie.

Odpady powstające na instalacjach w Holandii i Niemczech podano w poniższej tabeli.

Tab. 7.4.3. Odpady z instalacji produkcji formaldehydu w Holandii i Niemczech.

Źródło odpadów	Wykorzystanie	Wskaźnik emisji [kg/t produktu]	
		Holandia	Niemcy
Katalizator reaktora (srebro)	recykling	0,04 – 0,1	-
Katalizator reaktora (Fe/Mo tlenki)	recykling	0,06	0,01
Katalizator z pieca katalitycznego do spalania gazów (Pt)	recykling	0,002	
Filtry olejowe	usuwanie	0,66	0,5082
Szlamy ściekowe	usuwanie	-	

## 7.5. Najlepsze dostępne techniki

### 7.5.1. Wybór procesu produkcji

Formaldehyd jest produkowany albo przez utlenianie metanolu powietrzem na katalizatorze z tlenku metalu (metoda tlenkowa) albo przez odwodornienie tlenowe metanolu na katalizatorze srebrowym (metoda srebrowa).

Dla nowych instalacji najlepszą dostępną techniką jest zarówno metoda tlenkowa jak i metoda srebrowa z całkowitą konwersją. Wybór metody produkcji zależy od lokalnych czynników takich jak: zdolność produkcyjna instalacji, jakość produktu. W wielu ostatnio budowanych instalacjach zastosowano metodę tlenkową, ale metoda srebrowa także odgrywa ważną rolę.

Metoda srebrowa z częściową konwersją oddziałuje na środowisko tak samo jak pozostałe metody, ale wytwarza mniej pary, gdyż część ciepła jest potrzebna do oddzielenia i zawrotu metanolu. Metoda ta pozwala uzyskiwać stężone roztwory formaldehydu (powyżej 60%), które można wykorzystać na miejscu do dalszego przetwórstwa. Z tego względu metoda srebrowa z częściową konwersją jest także uważana za najlepszą dostępną technikę.

Metoda tlenkowa oraz srebrowa z częściową konwersją są najlepszą dostępną techniką, gdy wymagana jest niska zawartość metanolu w roztworze formaldehydu (poniżej 0,5% wagowo).

Tak niskie stężenie metanolu można osiągnąć i metodą srebrową z całkowitą konwersją, ale potrzebne jest dodatkowe wyposażenie.

### Zapotrzebowanie na energię i surowce

#### *Energia*

Proces jest egzotermiczny łącznie z oczyszczaniem gazów odlotowych, a nadmiar energii jest przetwarzany w parę (do użytku w zakładach). Można też spalać gazy odlotowe z procesu srebrowego w silnikach i otrzymywać jednocześnie energię elektryczną i parę.

Najlepsza dostępna technika w zakresie gospodarki energią obejmuje też wykorzystanie energii w sąsiednich obiektach.

#### *Woda*

Proces produkcji formaldehydu jest netto konsumentem wody. Najlepsza dostępna technika obejmuje powtórne wykorzystanie odpadowego strumienia wody do absorpcji i rozcieńczenia formaldehydu (jeżeli nie powoduje negatywnych skutków na jakość produktu).

### 7.5.2. Emisje zanieczyszczeń do środowiska

#### Emisje do powietrza

Najlepszą dostępną techniką dla strumieni gazów odlotowych z absorbera oraz ze zbiorników i przeładunku jest włączenie do systemu odzysku (kondensacja, skrubler wodny) lub do instalacji oczyszczania (silnik gazowy, termiczne/katalityczne spalanie, kotłownia centralna).

Wymagana skuteczność powinna zapewnić uzyskanie stężeń emitowanego formaldehydu poniżej 5 mg/Nm<sup>3</sup> (średnia dobową).

#### *Metoda srebrowa*

Najlepszą dostępną techniką dla unieszkodliwiania gazów z absorbera jest silnik gazowy lub termiczne spalanie w połączeniu z produkcją pary. Pozwala to osiągnąć następujące wielkości stężeń w emitowanych gazach (w standardowych warunkach gaz suchy, zawartość O<sub>2</sub> – 3% obj.):

- CO – 50 mg/Nm<sup>3</sup> średnia dobową (0,1 kg/t formaldehydu 100%)
- NO<sub>x</sub> (jako NO<sub>2</sub>) – 150 mg/Nm<sup>3</sup> średnia dobową (0,3 kg/t formaldehydu 100%)

#### *Metoda tlenkowa*

Najlepszą dostępną techniką oczyszczania gazów z reaktora jest katalityczne utlenianie w powiązaniu z wytwarzaniem pary (pod warunkiem, że jest odbiorca w obrębie zakładu). Pozwala to osiągnąć następujące wielkości stężeń w emitowanych gazach:

- CO – poniżej 20 mg/Nm<sup>3</sup> średnia dobową (0,05kg/t formaldehydu 100%)
- NO<sub>x</sub> (jako NO<sub>2</sub>) – poniżej 10 mg/Nm<sup>3</sup> średnia dobową

### *Magazynowanie i przetłaczanie*

Najlepsza dostępna technika do konstruowania zbiorników metanolu, to uwzględnienie palności metanolu w powietrzu i zredukowanie strumieni wydechów poprzez zastosowanie podciśnienia przy magazynowaniu i przetłaczaniu.

Najlepsza dostępna technika dla zanieczyszczonych strumieni ze zbiorników metanolu i formaldehydu obejmuje:

- Termiczne lub katalityczne utlenianie
- Adsorpcję na węglu aktywnym (tylko dla metanolu)
- Absorpcję w wodzie, zawrót do procesu
- Podłączenie do króćca ssącego dmuchawy powietrza, odpowietrzenie zbiorników formaldehydów

### Emisja niezorganizowana

Najlepsze dostępne techniki omówiono przy rozważaniu ogólnych metod dla produkcji wielkotonażowych związków organicznych.

### Emisje ścieków

Najlepsza dostępna technika dla zmniejszenia ilości powstających ścieków to maksymalizacja ich powtórnego wykorzystania, szczególnie jako wody do rozcieńczania roztworów formaldehydu. Gdy nie można zawrócić odpadowych strumieni wody do ponownego wykorzystania najlepszą dostępną techniką jest skierowanie ścieków do oczyszczalni biologicznej.

### Produkty uboczne i odpady

Najlepszą dostępną techniką dla odpadu katalizatora jest maksymalizacja czasu życia katalizatora uzyskiwana przez utrzymywanie optymalnych warunków procesu oraz odzysk metali (srebra, żelaza, molibdenu) i wykorzystanie ich do wytworzenia nowego katalizatora.

Najlepszą dostępną techniką dla osadzania się stałego para–formaldehydu jest zapobieganie jego tworzeniu się na elementach urządzeń przez optymalizację ogrzewania oraz stosowanie odpowiedniej izolacji termicznej i szybkości przepływów w obiegach cyrkulacyjnych.

## 8. NAJLEPSZA DOSTĘPNA TECHNIKA DLA SEKTORA WIELKOTONAŻOWYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH – BAT SEKTOROWY

Elementy składowe najlepszej techniki dla sektora WZO obejmują:

- systemy zarządzania
- zapobieganie/minimalizację zanieczyszczeń
- ograniczanie emisji zanieczyszczeń powietrza
- ograniczenie zanieczyszczeń wody
- ograniczenie ilości odpadów

BAT sektorowy odnosi się do sektora jako całości niezależnie od procesu czy produktu.

Najlepsze dostępne techniki dla poszczególnych procesów WZO są ustalane po rozważeniu trzech poziomów BAT w następującej kolejności:

1. BAT dla procesu produkcji (o ile został określony)
2. BAT sektorowy
3. BAT dla procesów stosowanych powszechnie (szczególnie BREF dla ścieków i gazów odlotowych, magazynowania i przetłaczania, chłodni przemysłowych, monitoringu)

### Systemy zarządzania

Sprawne i efektywne systemy zarządzania są ważnym elementem osiągnięcia wysokiej skuteczności ochrony środowiska.

BAT dla systemów zarządzania środowiskiem jest kombinacją lub wybraną jedną z technik:

- strategia środowiskowa i procedury postępowania zgodnie ze strategią,
- struktura organizacyjna obejmująca podejmowanie decyzji z uwzględnianiem wymagań środowiskowych,
- pisemne procedury lub praktyki dla wszystkich elementów ważnych środowiskowo od projektu zakładu poprzez eksploatację, konserwację, montaż i demontaż,
- wewnętrzny system przeglądu wdrożenia polityki środowiskowej i weryfikacja zgodności z procedurami, standardami i wymaganiami prawnymi,
- bilansowanie pełnych kosztów gospodarki materiałowej i odpadów,
- długofalowe planowanie techniczne i finansowe inwestycji środowiskowych,
- system kontroli procesu i instalacji oraz urządzeń kontroli zanieczyszczeń dla zapewnienia stabilnej eksploatacji, wysokiej wydajności i sprawności środowiskowej w każdych warunkach przebiegu procesu,
- system szkolenia środowiskowego załogi,
- przeglądy i konserwacje instalacji dla optymalizacji sprawności procesu,
- procedury postępowania w sytuacjach awaryjnych,
- praktyka ciągłej minimalizacji odpadów.

### Zapobieganie i minimalizacja zanieczyszczeń

Wybór BAT dla procesów WZO to wybór technik rozważanych wg. następującej hierarchii

- eliminowanie występujących strumieni odpadów (gazowe, ciekłe, stałe) poprzez wprowadzanie nowych rozwiązań technologicznych i projektowych, w szczególności w wyniku zapewnienia wysokiej selektywności reakcji przez właściwy dobór katalizatora,

- zmniejszanie strumieni odpadów poprzez zmiany w prowadzeniu procesu: dobór surowców, urządzeń, procedur eksploatacyjnych,
- zawrót i powtórne użycie strumieni odpadów (recykling/odzysk)
- odzysk wartościowych składników ze strumieni odpadów
- oczyszczanie i usuwanie odpadowych strumieni przy pomocy technik „końca rury”

W ramach projektu nowych procesów produkcji WZO lub poważnej modernizacji istniejących, przy rozważaniu BAT stosuje się następujące techniki:

- wprowadzanie procesów ciągłych i zamykanie obiegów w węzłach reakcji chemicznych oraz rozdziału produktów ,
- strumienie zanieczyszczeń należy w kolejności: użyć powtórnie lub zregenerować, spalić w specjalnych instalacjach z oczyszczaniem spalin lub spalić w inny sposób.

BAT dla zapobiegania i ograniczania emisji nieorganicznej jest jedną z niżej podanych technik lub też kombinacją kilku z nich:

- program bieżącej kontroli i napraw przecieków na rurociągach i urządzeniach prowadzący do znaczącego obniżenia emisji,
- stopniowana naprawa przecieków polegająca na wyborze i naprawie znacznych przecieków a pomijanie przecieków o nieistotnej emisji. Ustalenie progowego poziomu przecieków, powyżej którego przecieki są natychmiast usuwane. Poziom progowy zależy od położenia instalacji w terenie i sposobu naprawy,
- wymiana armatury na wyższej jakości, jeżeli w inny sposób nie można zlikwidować dużych przecieków ,
- instalowanie nowych elementów o gwarantowanej wyższej szczelności
- stosowanie wysoko sprawnego wyposażenia :
  - zawory – z podwójnym uszczelnieniem o niskim przecieku
  - pompy – z podwójnym uszczelnieniem cieczowym lub gazowym lub pompy bez uszczelnień (z napędem magnetycznym lub zanurzonych w cieczy)
  - sprężarki i pompy próżniowe – z podwójnym uszczelnieniem cieczowym lub gazowym lub pompy bez uszczelnień albo pojedyncze uszczelnienie z równoważnym poziomem przecieków
  - kołnierze – ograniczać liczbę, stosować skuteczne uszczelki
  - otwarte wyloty – stosować zaślepki, kurki, zatyczki, stosować zamknięcia cieczowe na króćcach poboru próbek, ograniczać czas poboru próbek
  - zawory bezpieczeństwa - stosować na wylotach płytki

BAT dla operacji magazynowania, manipulowania, przesyłania obejmuje następujące techniki (dodatkowe wymienione są w BREF „Magazynowanie”):

- zbiorniki z dachem pływającym z drugim uszczelnieniem (przy wyłączeniu wysoce niebezpiecznych substancji),
- zbiorniki z dachem stałym z wewnętrzną pływającą pokrywą z uszczelnieniem obwodowym (dla bardzo lotnych cieczy),
- zbiorniki z dachem stałym z wewnętrzną poduszką gazu obojętnego (magazyny ciśnieniowe dla wysoce niebezpiecznych lub zapachowych substancji)
- zbiorniki magazynowe połączone ze sobą systemem odpowietrzeń
- obniżanie temperatury magazynowania
- oprzyrządowanie i procedury zapobiegania przelaniu zbiornika
- szczelny zewnętrzny zbiornik o pojemności 110% największego zbiornika
- odzysk lotnych związków organicznych z wydechów (kondensacja, absorpcja, adsorpcja) przed spaleniem w piecach energetycznych, spalarniach lub pochodniach
- ciągła kontrola poziomu cieczy w zbiorniku
- króćce do napełniania zbiorników powinny sięgać poniżej poziomu lustra cieczy
- załadunek od dołu dla unikania rozbryzgu



- ramie załadownicze z czujnikiem wykrywającym niewłaściwą pozycję
- samouszczelniające połączenia węży
- zapory i systemy zabezpieczeń przed przypadkowymi zdarzeniami przy przeładunkach spowodowanymi ruchem pojazdów

BAT dla zapobiegania i ograniczania emisji zanieczyszczeń do wody obejmuje następujące techniki:

- identyfikacja powstających zanieczyszczeń, ich jakość i ilość
- ograniczanie ilości wody wprowadzanej do procesu
- ograniczanie zanieczyszczeń wody procesowej z surowców, produktów, odpadów
- zwiększanie zawrotu wody odpadowej
- zwiększanie odzysku (zatrzymanie substancji z roztworów w celu ponownego użycia)

BAT ograniczenia energochłonności obejmuje następujące techniki:

- optymalizacja strat energetycznych (np. przez odpowiednią izolację cieplną instalacji)
- systemy rozliczania energii
- audyty energetyczne
- optymalne połączenia międzyoperacyjne strumieni cieplnych
- minimalizacja systemów chłodzenia

BAT dla zapobiegania i minimalizacji hałasu i wibracji obejmuje następujące techniki:

- projektowanie zapór oddzielających źródło hałasu/wibracji od środowiska
- dobieranie urządzeń o niskim poziomie hałasu/wibracji
- stosowanie połączeń antywibracyjnych
- stosowanie pochłaniaczy dźwięku i obudów
- wykonywanie okresowe przeglądów hałasu i wibracji

### Ograniczenie zanieczyszczeń powietrza

Wybór BAT-u wymaga analizy następujących danych: rodzaj zanieczyszczeń, stężenie wlotowe, natężenie przepływu gazu, obecność innych zanieczyszczeń, dopuszczalne stężenie w gazach odlotowych, bezpieczeństwo, koszt inwestycyjny i eksploatacyjny, położenie instalacji, dostępność czynników procesowych. Niekiedy przy dużych stężeniach wlotowych stosuje się zespół kilku technik, gdy skuteczność technik jest mała.

Ogólny BAT dla zanieczyszczeń powietrza jest jedną z technik podanych w tabeli A dla LZO i w tabeli B dla innych zanieczyszczeń procesowych.

Tab.A. Wartości związane z BAT dla odzysku lub ograniczenia lotnych związków organicznych (LZO).

<b>Technika</b>	<b>Wielkości związane<sup>(1)</sup> z BAT</b>	<b>Uwagi</b>
Rozdział selektywny membranowy	Odzysk 90-99% LZO < 20 mg/m <sup>3</sup>	Wskazane zastosowanie: 1 do 10g LZO/m <sup>3</sup> Sprawność zależy od takich czynników jak: korozyjność produktów, zapylenie gazu, temperatura gazu w pobliżu punktu rosy
Kondensacja	Odzysk 50 – 98% + dodatkowe ograniczenie  Kriokondensacja <sup>(2)</sup> 95 –99,95% odzysku	Wskazane zastosowanie: przepływ od 100 do 100000 m <sup>3</sup> /h, 50 do 100g LZO/m <sup>3</sup>  Przepływ od 10 do 1000 m <sup>3</sup> /h 200 do 1000g LZO/m <sup>3</sup> 20 mbar do 6 bar
Adsorpcja <sup>(2)</sup>	Odzysk: 95 – 99,9%	Wskazane zastosowania adsorpcji z

		regeneracją: przepływ 100 do 100000 m <sup>3</sup> /h 0,01 do 10g LZO/m <sup>3</sup> , 1 – 20 atm. Adsorpcja bez regeneracji: przepływ 10 do 1000 m <sup>3</sup> /h; 0,01 do 1,2 g LZO/m <sup>3</sup>
Skruber <sup>(2)</sup>	Ograniczenie 95 – 99,9%	Wskazane zastosowanie: przepływ 10 do 50000 m <sup>3</sup> /h; 0,3 do 5g LZO/m <sup>3</sup>
Dopalenie termiczne	Ograniczenie: 95 – 99,9% LZO <sup>(2)</sup> < 1-20 mg/m <sup>3</sup>	Wskazane zastosowanie: przepływ 1000 – 100.000 m <sup>3</sup> /h; 0,2 do 10g LZO/m <sup>3</sup> Zakres od 1 do 20 mg/m <sup>3</sup> na podstawie pomiaru i granicznych emisji Skuteczność ograniczenia emisji w regeneracyjnych lub rekuperacyjnych dopalaczach może być niższa niż 95 do 99% ale może osiągać < 20mg/Nm <sup>3</sup>
Utlenianie katalityczne	Ograniczenie: 95 – 99% LZO < 1 – 20 mg/m <sup>3</sup>	Wskazane zastosowanie: przepływ 10 do 100000 m <sup>3</sup> /h; 0,05 do 3g LZO/m <sup>3</sup>
poходnie	Pochodnie wysokie > 99% Pochodnie niskie > 99,5%	
<p>1. Stężenia odnoszą się do wartości półgodzinnych dla suchych gazów w 0°C, 101,3 kPa i zawartości 3% obj. O<sub>2</sub> (11% dla katalitycznego utleniania)</p> <p>2. Technika ma określone uwarunkowania, które należy uwzględnić w rozważaniu wyboru.</p>		

Tab.B. Wartości związane z BAT dla ograniczenia zanieczyszczeń innych niż lotne związki organiczne.

Zanieczyszczenie	Technika	Wielkości związane z BAT <sup>(1)</sup>	Uwagi
Pyły	cyklon	ograniczenie do 95 %	Silna zależność od wielkości cząstek. Z reguły BAT stanowi powiązanie z elektrofiltrem lub filtrem tkaninowym
	elektrofiltr	5 – 15 mg/Nm <sup>3</sup> 99-99,9%	Silna zależność od właściwości cząstek
	Filtr tkaninowy	< 5 mg/Nm <sup>3</sup>	
	dwustopniowy filtr tkaninowy	~ 1 mg/Nm <sup>3</sup>	
	filtr ceramiczny	< 1 mg/Nm <sup>3</sup>	
	filtr absolutny	< 0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	
	filtr HEAF	Krople i aerozol ograniczenie do 99%	
	demister	Krople i aerozol ograniczenie do 99%	
Substancje zapachowe	adsorpcja biofiltr	95– 99% dla substancji zapachowych i LZO	Wskazane zastosowanie: 10000 – 200000 JZ/Nm <sup>3</sup>
Dwutlenek siarki i gazy kwaśne	mokra metoda wapniakowa	ograniczenie 90-97% SO <sub>2</sub> < 50 mg/Nm <sup>3</sup>	Wskazane zastosowanie dla SO <sub>2</sub> < 1000 mg/Nm <sup>3</sup> w gazach przed oczyszczeniem

	skruber	HCl <sup>(2)</sup> <10 mg/Nm <sup>3</sup> HBr <sup>(2)</sup> <5 mg/Nm <sup>3</sup>	Stężenia podano w ślad za dopuszczalnymi wielkościami w Austrii
	Metoda półsucha wtrysku sorbenta	SO <sub>2</sub> < 100 mg/Nm <sup>3</sup> HCl <sup>(2)</sup> <10-20 mg/Nm <sup>3</sup> HF <sup>(2)</sup> <1-5 mg/Nm <sup>3</sup>	Wskazane zastosowanie dla SO <sub>2</sub> < 1000 mg/m <sup>3</sup> w gazach przed oczyszczaniem

Tlenki azotu	Selektywna niekatalityczna redukcja	ograniczenie NO <sub>x</sub> 50-80%	
	Selektywna katalityczna redukcja	ograniczenie 85-95% NO <sub>x</sub> <50 mg/m <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> <5 mg/m <sup>3</sup>	Skuteczność może być wyższa jeżeli gaz zawiera w swym składzie wodór.
Dioksyne	Metody procesowe plus adsorpcja z 3 warstwami katalizatora	< 0,1 ng TEQ/Nm <sup>3</sup>	W miarę możliwości unikać tworzenia się dioksyn w procesach
Rtęć	adsorpcja	0,05 mg/Nm <sup>3</sup>	Na podstawie pomiaru w spalarni odpadów w Austrii, filtr z węglem aktywnym
Amoniak i aminy	skruber	< 1-10 mg/Nm <sup>3</sup>	Kwaśny skruber
Siarkowodór	Absorpcja (skruber alkaliczny)	1 – 5 mg/Nm <sup>3</sup>	99% absorpcja jako alternatywa absorpcja w etanoloaminie i odzysk siarki
<p>1. Stężenia odnoszą się do wartości półgodziny dla suchych gazów w 0°C, 101,3 kPa i zawartości 3% obj. O<sub>2</sub>.</p> <p>2. Wartości półgodzinne dla HCl &lt; 30 mg/m<sup>3</sup> i HBr &lt; 10 mg/m<sup>3</sup></p>			

## 9. WYMAGANIA PRAWNE I STANDARDY EMISYJNE W KRAJACH CZŁONKOWSKICH UE

Przedstawione w rozdziale standardy emisyjne stosowane w przemyśle wielkotonażowych związków organicznych są podane w ślad za prawodawstwem na szczeblu krajowym lub regionalnym, ale także na podstawie wytycznych technicznych, które w wielu krajach są wykorzystywane dla wydawania pozwoleń na emisję.

Należy zauważyć różnice w sposobie podania standardów takie jak: czas uśredniania, warunki referencyjne, metody poboru prób, pomiary i analizy, metoda oceny zgodności.

### 9.1. Wielka Brytania

Standardy emisyjne dla sektora wielkotonażowych związków organicznych w Wielkiej Brytanii można znaleźć w wydanym przez Agencję Środowiska Anglii i Walii „Notach Technicznie ukierunkowanych”.

Noty określają najlepsze dostępne techniki dla zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń oraz osiągane poziomy emisji do środowiska dla procesów nowoprojektowanych.

Tab. 9.1.1.

<b>Emisja do wód – Wielka Brytania (WB)</b>	<b>Graniczny poziom <sup>(1)</sup> [mg/l]</b>
Zawartość węglowodorów - całkowita	1 – 3
Biologiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT <sub>5</sub> )	20 – 30
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT(2 godziny)	100 – 150
Całkowity azot (N)	10 – 15
Zawiesina cząstek stałych (suszenie w 105°C)	20 – 30
Uwagi: 1. Średnia ważona z okresu miesiąca. 2. Dyrektywa 90/415/EEC podaje granice uwolnienia do wody z produkcji i stosowania 1,2 – dichloroetanu, trichloroetylenu, perchloroetylenu, trichlorobenzenu.	

Tab.9.1.2. Graniczne poziomy emisji do powietrza w Wielkiej Brytanii.

Emisja do powietrza	Graniczne poziomy emisji do powietrza [mg/m <sup>3</sup> ] <sup>(1)(2)</sup>							
	petrochemika lia	związki azotu	kwasy i aldehydy	związki siarki	monomery	związki meta- loorganiczne	sulfonowanie, nitrowanie	chlorowanie
Akryloamidy		5						
Akrylonitryl		5			5			
Aminy		10			10			10
Amoniak	15	15	15					
Benzen	5	5					5	5
Brom				10			10	10
Butadien	5				5			
Kadm i związki	0,1	0,1						
Dwusiarczek węgla		5		5				
Tlenek węgla	100	100	100	100	100		100	100
Chlor			10		10		10	10
1,2 – dichloroetan					5			5
Tlenek etylenu	5							
Formaldehyd			5		5			5
Bromowodór			5		5		5	5
Chlorowodór	10	10	10	10	10		10	10
Cyjanowodór		2						
Fluorowodór				5			5	
Jodowodór			5	5			5	5
Siarkowodór	5	5	5	5				
Metale ciężkie	1,5					20		
Jod				10			10	
Bezwodnik maleinowy			5		5			
Rtęć i związki	0,1	0,1						
Merkaptan metylenu				2				
Nitrobenzen		5					5	
Siarczki organiczne i merkaptany		2		2	2			
Tlenki azotu	200		200	200	200		200	200

Tlenki siarki			200	200			200	200
Pyły	20	20	20	20	20	20	20	20
Fenole, krezole			10		10			10
Trimetyloamina		2						
Chlorek winylu					5			5
Lotne związki organiczne – cała klasa A	20	20	20	20	20	20	20	20
Lotne związki organiczne – cała klasa B	80	80	80	80	80	80	80	80

1. Warunki referencyjne stosowane dla tych poziomów: temperatura 273K (0°C), ciśnienie 101,3 kPa (1 at.), bez korekcji pary wodnej i tlenu.

## 9.2. Niemcy

### 9.2.1. Jakość powietrza

Instrukcja techniczna jakości powietrza – TALuft - jest zbiorem administracyjnych wymagań jakie muszą spełniać instalacje, w zakresie emisji zanieczyszczeń do powietrza. TALuft podaje graniczne wartości dla zanieczyszczeń powietrza oraz wymagania eksploatacyjne dla ograniczenia emisji niezorganizowanej.

Podane wartości graniczne emisji prezentują stan technik dla metod ograniczenia emisji.

Wartości te określono na podstawie badań z uwzględnieniem działania toksycznego, bio – akumulacji i epidemiologii.

Poniżej przedstawiono ogólne graniczne wielkości dla ograniczenia emisji zanieczyszczeń oraz szczegółowe wymagania dla sektora chemii organicznej.

Należy zauważyć, że TALuft jest w trakcie zmian obejmujących obniżenie granicznych wielkości emisyjnych dla substancji rakotwórczych, organicznych i częściowo nieorganicznych.

Tab. 9.2.1. Ogólne wymagania ograniczenia emisji TALuft

Substancje emitowane	Klasa	Substancje	Uwagi	Graniczne natężenie przepływu [g/h]	Maksymalne stężenie [mg/m <sup>3</sup> ]
Pył całkowity	-			≤ 500 ≥ 500	150 50
Pył nieorganiczny	I	Hg, Cd, Tl	Suma substancji	≥ 1	0,2
	II	As, Co, Ni, Te, Se	Suma substancji	≥ 5	1
	III	np. Sb, Pb, Cr, CN, F, Cu, Mn, Pt, Pd, Rn, V, Sn i substancje podejrzewane o powodowanie raka	Suma substancji	≥ 25	5
	I+II		Suma substancji		1
	I+III, II+III		Suma substancji		5
Pary i gazy nieorganiczne	I	np. AsH <sub>3</sub>	Jako substancje	≥ 10	1
	II	np. HF, Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Jako substancje	≥ 50	5
	III	np. Cl – związki jako HCl	Jako substancje	≥ 300	30
	IV	np. SO <sub>2</sub> + SO <sub>3</sub> jako SO <sub>2</sub> , NO + NO <sub>2</sub> jako NO <sub>2</sub>	Jako substancje	≥ 5000	500
Substancje organiczne	I	Chlorometan	klasyfikacja zgodnie z aneksem E do TALuft	≥ 100	20
	II	Chlorobeznzen		≥ 2000	100
	III	Alkohole alkilowe		≥ 3000	150

Pary i gazy z przetłoczenia substancji organicznych	Wymagania minimalizacji emisji niezorganizowanej związków organicznych				
Rakotwórcze	I	np. Cd <sup>(1)</sup> , As <sup>(1)</sup> , azbest, benzopiren	Suma substancji	≥ 0,5	0,1
	II	np. Ni,	Suma substancji	≥ 5	1
	III	np. akrylonitryle, benzen	Suma substancji	≥ 25	5

1. Na podstawie decyzji Konferencji Rządu Federalnego z 21/22. 11.1991r. stężenie 0,1 mg/m<sup>3</sup> ustanowiono dla kadmu i jego związków, jako Cd oraz arsenu i jego związków jako As.
2. Stężenie graniczne jest to masa emitowanej substancji w odniesieniu do objętości emitowanego gazu w standardowych warunkach ( 0°C, 1013 mbar) po odjęciu zawartości pary wodnej.
3. Jeżeli substancje organiczne występują w kilku klasach, całkowite stężenie w emitowanym gazie nie powinno przekraczać 0,15 g/m<sup>3</sup> przy natężeniu przepływu masy 3 kg/h lub więcej.

### 9.2.2. Substancje organiczne

Rozdział 3.1.7 TALuft podaje maksymalne stężenia dla różnych klas substancji organicznych. Najbardziej niebezpieczne substancje (klasa 1) są ograniczone do 20 mg/m<sup>3</sup>, klasa 2 - 100 mg/m<sup>3</sup>, klasa 3 – 150 mg/m<sup>3</sup>.

Podział substancji na klasy podaje aneks E TALuft.

Tab.9.2.2.1. Przykłady granicznych emisji substancji organicznych.

Substancje		
Klasa 1	Klasa 2	Klasa 3
Przepływ masowy ≥ 0,1 kg/h	Przepływ masowy ≥ 2 kg/h	Przepływ masowy ≥ 3 kg/h
Aldehyd octowy	Kwas octowy	Aceton
Anilina	Butyraldehyd	2-butanon
Chloroform	Dwusiarczek węgla	Dibutyleter
1,2 – dichloroetan	Chlorobenzen	Dichlorometan
Dietyloamina	Cykloheksanon	Dimetyleter
Etyloamina	Dimetyloformamid	Octanetylu
Formaldehyd	Etylobenzen	Etanol
Kwas mrówkowy	Kwas propienny	N-metylopirolidon
Bezwodnik maleinowy	Toluen	Olefiny
Chlorek metylu	Etylenoglikol	Parafiny
Fenol	Ksyleny	Ttrichlorofluorometan
Trichloroetylen		
Octan winylu		
<b>Σ 20 mg/m<sup>3</sup></b>	<b>Σ 100 mg/m<sup>3</sup></b>	<b>Σ 150 mg/m<sup>3</sup></b>



## Wymagania szczegółowe ograniczenia emisji w przemyśle organicznym (TALuft)

Tab. 9.2.2.2.

Rodzaj produkcji	Wymagania
Produkcja 1,2-dichloroetanu (EDC) i chlorku winylu (VC)	Graniczne stężenie: 5 mg EDC lub VC /m <sup>3</sup>
Produkcja akrylonitrylu	Graniczne stężenie: 0,2 mg AN /m <sup>3</sup> gazy z destylacji i przetłaczania należy ograniczyć

Specjalne regulacje i wymagania wprowadzono także dla istniejących instalacji produkcji bezwodnika maleinowego i etylobenzenu oraz instalacji produkcji freonów.

### 9.2.3. Monitoring

TALuft podaje wytyczne w zakresie pomiarów emisji. Jeżeli przekroczony jest określony przepływ masowy substancji to wymagany jest ciągły pomiar.

Tab.9.2.3 Przepływ masowy, powyżej którego wymagany jest ciągły pomiar emisji.

Substancja	Przepływ masowy
Dwutlenek siarki	50 kg/h
Tlenek azotu lub dwutlenek azotu (jako NO <sub>2</sub> )	30 kg/h
Tlenek węgla (przy ocenie spalania)	5 kg/h
Tlenek węgla (w każdym innym porządku)	100 kg/h
Fluor i jego gazowe związki (jako HF)	0,5 kg/h
Gazowe nieorganiczne związki chloru (jako HCl)	3,0 kg/h
Chlor	1 kg/h
Siarkowodór	1 kg/h
Suma substancji organicznych klasy 1 (jako węgiel całkowity organiczny)	1 kg/h
Suma substancji organicznych klasy 1, 2, 3 (jako węgiel organiczny całkowity)	10 kg/h
Pył – pomiar ciągły	5 kg/h
Pył – duży stopień zadymienia	2-5 kg/h

Wartości średniodobowe stężeń emitowanych substancji nie powinny przekraczać wymaganych dopuszczalnych wielkości: 97% wszystkich stężeń półgodzinnych nie powinno przekroczyć sześć piątych wymaganych dopuszczalnych wielkości, a wszystkie wartości średnie półgodzinne nie powinny przekraczać dwukrotnej wartości wymaganych dopuszczalnych wielkości.

### 9.2.4. Emisje do wody

Prawne regulacje dotyczące ścieków powstających z różnych procesów przemysłowych zawarto w Federalnym Prawie Wodnym (WHG).

Ładunki zanieczyszczeń dopuszczalne do wprowadzania do wód reguluje Rozporządzenie o ściekach.

### 9.3. Austria

#### 9.3.1. Emisje do powietrza

W Austrii nie wprowadzono specjalnych standardów emisji do powietrza dla przemysłu chemicznego, standardy te ustala się na podstawie niemieckiego TALuft.

Rozporządzenia w sprawie spalania paliw przytoczono poniżej.

1. Rozporządzenie w sprawie instalacji spalania paliw (B.G.BL. II 1997/331) do celów energetycznych z wyłączeniem kotłów parowych, kotłów utylizatorów ciepła odpadowego, dopalania gazów odlotowych, turbin gazowych silników spalinowych i instalacji stosujących odpady jako paliwo.

##### 1.1. Spalanie węgla i koksu.

<b>Standardy emisyjne dla pieców stosujących węgiel i koks</b>							
<b>Zanieczyszczenie</b>		<b>Moc cieplna MW</b>					
		<b>≤ 0,35</b>	<b>&gt; 0,35 - 1</b>	<b>&gt;1 - 2</b>	<b>&gt; 2 - 10</b>	<b>&gt; 10 - 50</b>	<b>&gt; 50</b>
pył	mg/m <sup>3</sup>	150	150	150	50	50	50
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	-	-	-	-	400	200
CO	mg/m <sup>3</sup>	1000	1000	150	150	150	150
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	-	400	400	400	350	100

Moc cieplna jest określona jako wydatek cieplny godzinowy do wartości opałowej paliwa. Standardy emisyjne odnoszą się do gazu suchego w 0°C, ciśnienie 1013 kPa i 6% O<sub>2</sub>

##### 1.2. Spalanie oleju.

W Austrii obowiązują 4 gatunki oleju opałowego o następujących zawartościach siarki.

<b>Gatunek oleju opałowego</b>	<b>Maksymalna zawartość siarki</b>
Olej ekstra lekki	0,10 % masy
Olej lekki	0,20 % masy
Olej średni	0,60 % masy
Olej ciężki	1,00 % masy

Najmniejsze piece grzewcze muszą być opalane najlepszym olejem. Oleje o wyższej zawartości siarki mogą być stosowane w instalacjach dla których poziom emisji SO<sub>2</sub> może być zagwarantowany innymi metodami.

<b>Wydajność cieplna</b>	<b>Dozwolony olej opałowy</b>
≤ 0,07 MW	Ekstra lekki
> 0,07 – 5 MW	Ekstra lekki / lekki
5 – 10 MW	Ekstra lekki / lekki / średni
> 10 MW	Wszystkie rodzaje olejów opałowych

Standardy emisyjne dla paliw ciekłych odnoszą się do suchego gazu odlotowego w 0°C, ciśnienie 1013 kPa i zawartość tlenu 3% w gazie odlotowym.

<b>Standardy emisyjne dla pyłu (mg/m<sup>3</sup>) przy spalaniu olejów opałowych</b>			
<b>Paliwo</b>	<b>Moc cieplna MW</b>		
	<b>&gt; 2 - 30</b>	<b>&gt;30 - 50</b>	<b>&gt; 50</b>
Olej ekstra lekki	30	30	30
Olej lekki	50	35	35
Olej średni	60	50	35
Olej ciężki	60	50	35

<b>Standardy emisyjne dla SO<sub>2</sub> (mg/m<sup>3</sup>) przy spalaniu olejów opałowych</b>		
<b>Zanieczyszczenie</b>	<b>Moc cieplna MW</b>	
	<b>&gt;50 - 300</b>	<b>&gt; 300</b>
SO <sub>2</sub>	350	200

<b>Standardy emisyjne dla CO (mg/m<sup>3</sup>) przy spalaniu olejów opałowych</b>		
<b>Zanieczyszczenie</b>	<b>Moc cieplna MW</b>	
	<b>≤ 1</b>	<b>&gt; 1</b>
CO	100	80

<b>Standardy emisyjne dla NO<sub>x</sub> (mg/m<sup>3</sup>) przy spalaniu olejów opałowych</b>				
<b>Paliwo</b>	<b>Moc cieplna MW</b>			
	<b>≤ 3</b>	<b>&gt; 3 - 10</b>	<b>&gt; 10 - 50</b>	<b>&gt; 50</b>
Olej ekstra lekki	150	150	150	100
Olej lekki	450	400	350	100
Olej średni	450	450	350	100
Olej ciężki	450	450	350	100

### 1.3. Spalanie gazu.

Dla instalacji stosujących paliwa gazowe (gaz naturalny lub skroplony gaz rafineryjny) ustalone są standardy emisyjne dla NO<sub>x</sub> i CO.

<b>Standardy emisyjne dla paliw gazowych</b>			
<b>Zanieczyszczenie</b>	<b>Paliwo</b>	<b>Moc cieplna MW</b>	
		<b>≤ 3</b>	<b>&gt; 3</b>
CO mg/m <sup>3</sup>	Gaz naturalny	80	80
	Skroplony gaz rafineryjny	80	80
NO <sub>x</sub> mg/m <sup>3</sup>	Gaz naturalny	120	100
	Skroplony gaz rafineryjny	160	130

Ciągłe pomiary zanieczyszczeń są wymagane w zależności od rodzaju zanieczyszczenia, mocy cieplnej i rodzaju paliwa.

<b>Granica powyżej której wymagany jest ciągły pomiar</b>				
<b>Paliwo</b>	<b>Pył</b>	<b>CO</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>NO<sub>x</sub></b>
Stałe	> 10 MW	> 10 MW	> 30 MW	> 30 MW
Ciekłe	> 10 MW	> 10 MW	> 50 MW	> 30 MW
Gazowe	-	> 10 MW	-	> 30 MW

### 9.3.2. Emisja do wody

Oprócz ogólnych rozporządzeń o ładunkach zanieczyszczeń wprowadzanych do wody (BGBL 1996/186), są też rozporządzenia dotyczące instalacji produkcji wielkotonażowych związków organicznych.

Wybrane standardy emisyjne podano poniżej.

Tab. 9.3.2.

<b>Graniczne emisje dla produkcji wybranych związków organicznych (BGBL II 1999/7)</b>		
<b>Związek organiczny</b>	<b>Standard emisyjny</b>	
	<b>mg/l</b>	<b>g/tonę zdolności produkcyjnej</b>
Etylobenzen, kumen	1,0	20
Aldehyd octowy, octan winylu	1,0	30
Chlorek winylu	1,0	2
Trichlorofenole (wszystkie izomery)	1,0	20
Trichlorobenzeny (wszystkie izomery)	0,2	2
Tetrachlorometan	1,5	3
heksachlorobutadien	1,5	2
1,2 - dichloroetan	1,0	2
Trichloroetylen	1,0	3
Perchloroetylen	1,0	3
Chlorowc pochodne rozpuszczalników organicznych bez 1,2,4 - trichlorobenzen	1,0	10

### 9.3.3. Odpady

Dwa rozporządzenia poświęcono na wprowadzenie dyrektywy 94/67/EC dotyczącej spalania odpadów niebezpiecznych do prawodawstwa Austrii. Wszystkie wielkości emisji odnoszą się do suchego gazu i zawartości 11% O<sub>2</sub>.

Tab. 9.3.3.

<b>Graniczne emisje dla spalania odpadów niebezpiecznych</b>
--

<b>Składnik</b>	<b>Wartości średnie półgodzinne</b>	<b>Wartości średnie dobowe</b>
Emisja pyłów	10 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>
Gazy i pary substancji organicznych (liczone jako związany całkowity węgiel aktywny)	10 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>
Chlorowodór	10 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>
Fluorowodór	0,7 mg/m <sup>3</sup>	0,5 mg/m <sup>3</sup>
Dwutlenek siarki	50 mg/m <sup>3</sup>	50 mg/m <sup>3</sup>
Tlenki azotu (jako NO <sub>2</sub> )	400 mg/m <sup>3</sup>	200 mg/m <sup>3</sup>
Vgazów ≥ 5000 m <sup>3</sup> /h	300 mg/m <sup>3</sup>	200 mg/m <sup>3</sup>
Vgazów ≥ 10000 m <sup>3</sup> /h, instalacje nowe	100 mg/m <sup>3</sup>	70 mg/m <sup>3</sup>
Vgazów ≥ 5000 m <sup>3</sup> /h, instalacje istniejące	150 mg/m <sup>3</sup>	150 mg/m <sup>3</sup>
Tlenek węgla	100 mg/m <sup>3</sup>	50 mg/m <sup>3</sup>
Amoniak	10 mg/m <sup>3</sup>	5 mg/m <sup>3</sup>
Cd + TL i ich związki (jako Cd i TL)	0,05 mg/m <sup>3</sup> <sup>(1)</sup>	
Hg i jej związki (jako Hg)	0,05 mg/m <sup>3</sup> <sup>(1)</sup>	
Suma Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn (jako metale)	0,5 mg/m <sup>3</sup> <sup>(1)</sup>	
PCDD/F	0,1 ng/m <sup>3</sup> <sup>(2)</sup>	
1. Średnia z okresu pomiędzy 0,5 a 8 godzin		
2. Średnia z okresu pomiędzy 6 a 8 godzin		

## 9.4. Holandia

### 9.4.1. Polityka środowiskowa

Polityka środowiskowa ujęta jest w dwóch dokumentach: Narodowym Planie Polityki Środowiskowej oraz Memorandum o Gospodarce Wodnej, które są regularnie uaktualniane. Oba dokumenty precyzują cele polityki środowiskowej oraz średniookresowe zadania dla osiągnięcia tych celów.

### 9.4.2. Ustawodawstwo

W Holandii obowiązują dwie ramowe ustawy środowiskowe: Ustawa o zarządzaniu środowiskiem i Ustawa o zanieczyszczeniu wód powierzchniowych. Obie ustawy tworzą podstawę prawną wydawania pozwoleń na działalność w zakresie środowiska i określają warunki uzyskiwania tych pozwoleń. Obie ramowe ustawy oraz liczne rozporządzenia określają wymagania jakie muszą spełniać działalności potencjalnie uciążliwe dla środowiska.

### 9.4.3. Rozporządzenia i przepisy

#### Holenderskie przepisy o emisji (NeR)

Holenderskie regulacje dotyczące emisji stosują się do emisji z procesu przemysłowych do powietrza i stanowią poradnik dla wydawania pozwoleń środowiskowych na emisje do powietrza.

NeR opracowany jest podobnie jak niemiecki TALuft, z tą różnicą, że klasyfikacja substancji jest oparta o najnowszą wiedzę w zakresie toksykologii. Także, standardy emisyjne dla określonych klas substancji, są wyznaczane z uwzględnieniem bieżącej wiedzy o najlepszych dostępnych technikach. Ale standardy emisyjne od 1992 roku nie były weryfikowane.

W NeR podane są standardy stężeń dla różnych substancji, które stanowią górną granicę emisji dla źródeł punktowych, zależnie od przepływu masowego.

Tak zwane „przepisy szczegółowe” obejmują sposoby ograniczania emisji z wybranych źródeł oraz źródeł niezorganizowanych. Co więcej w „przepisach szczegółowych” podano odstępstwa od ogólnie przyjętych standardów emisyjnych dla pewnych branż przemysłowych lub określonych instalacji.

Dla przemysłu wielkotonażowych związków organicznych opracowano tylko jeden „przepis szczegółowy” NeR 3.5/29.3. Produkcja akrylonitryli. W przypadku braku szczegółowych regulacji dla danej instalacji stosuje się ogólne przepisy NeR.

#### 9.4.4. Dobrowolne porozumienie

Dobrowolne porozumienie jest deklaracją intencji wdrożenia w określonym sektorze przemysłu polityki środowiskowej.

Deklaracja intencji jest porozumieniem pomiędzy organem środowiska a przemysłem. Udział w porozumieniu daje obu stronom możliwość lepszego określenia inwestycji w ochronie środowiska.

Obecnie są trzy kierunki, w których ustanowione są porozumienia:

- Ogólne działania dla ograniczenia „tradycyjnych” zanieczyszczeń
- Poprawa sprawności energetycznej
- Ograniczenie dwutlenku węgla

#### 9.5. Szwecja

Nie ma ogólnych zasad wyznaczania granicznych wielkości emisji. Inspektor techniczny organu środowiska musi mieć dobre rozeznanie i dostęp do wiedzy o technologii, znać wpływ na środowisko, oraz umieć określić konieczne działania dla ograniczenia tego wpływu.

Inspektor techniczny przedstawia sądowi raport, określający akceptowalny wpływ instalacji na środowisko oraz jak ten wpływ kontrolować. Dla dużych instalacji przemysłowych pozwolenie jest wydawane przez Sąd Środowiskowy. Wymagania w pozwoleniu są określone na podstawie informacji i porad udzielonych przez krajowe, regionalne i lokalne władze ochrony środowiska oraz przez prowadzącego instalacje.

Zasady prawne ochrony środowiska w Szwecji podane są w Kodeksie Środowiskowym.

- *Zasada dowodu* – operator musi zademonstrować, że proces jest prowadzony w sposób zgodny z wymogami ochrony środowiska
- Osoba podejmująca działalność musi mieć wiedzę o tej działalności, także musi dostarczyć ekspertyzę, świadczącą że jest świadoma skutków szkód jakie mogą powstać w środowisku z tytułu tej działalności
- *Zasad ostrożności* – należy zapobiegać ryzyku szkód dla zdrowia i środowiska poprzez podejmowanie niezbędnych działań w tym zakresie.
- Stosowanie najlepszej możliwej technologii
- *Zasada „zanieczyszczający płaci”*
- *Zasada gospodarki zasobami* Działalność musi być prowadzona w sposób zapewniający oszczędne gospodarowania surowcami i energią oraz minimalizację zużycia odpadów
- *Zasada racjonalności* – wszystkie wymagania należy rozważać w kategoriach korzyści i kosztów.