

PODSUMOWANIE

Dokument BREF (Best Available Techniques reference document – przegląd najlepszych dostępnych technologii w danej dziedzinie) poświęcony Wielkotonazowym Związkom Organicznym (LVOC) powstał w wyniku wymiany informacji prowadzonej zgodnie z Artykułem 16(2) Dyrektywy Rady 96/61/EC. Niniejsze Podsumowanie – przy jego czytaniu należy uwzględnić Przedmowę do BREF zawierającą wyjaśnienia celów, zastosowania i obowiązującą terminologię – opisuje najważniejsze osiągnięcia, zasadnicze wnioski dotyczące BAT (Najlepsze Dostępne Technologie) i wynikające z nich poziomy emisji. Można je traktować jako osobny dokument, lecz jako podsumowanie nie zawiera ono wszystkich szczegółów pełnego tekstu BREF. Nie jest zatem substytutem pełnego tekstu BREF i nie powinno być stosowane jako narzędzie w decyzyjnym procesie wyboru BAT.

Zakres dokumentu i jego organizacja: Dla potrzeb wymiany informacji na temat BAT (Najlepszych Dostępnych Technologii) organiczny przemysł chemiczny został podzielony na następujące sektory: „Wielkotonazowe Związki Organiczne (LVOC)”, „Polimery” oraz „Organiczne Chemikalia Wysokowartościowe”. Dyrektywa IPPC nie używa terminu „Wielkotonazowe Związki Organiczne (LVOC)” i nie jest też pomocna w jego zdefiniowaniu. W takiej sytuacji TWG (grupa dyskusyjna) przyjęła, że termin LVOC obejmuje rodzaje działalności wymienione w sekcjach od 4.1(a) do 4.1(g) Aneksu 1 do Dyrektywy, dla których roczna wielkość produkcji przekracza 100 tysięcy ton. W skali Europy kryterium to jest spełnione dla około 90 związków organicznych. Ze względu na rozmiar zagadnienia nie było możliwe przeprowadzenie szczegółowej wymiany informacji na temat każdego procesu produkcyjnego LVOC. Dokument BREF jest zatem mieszaniną informacji o charakterze ogólnym oraz szczegółowych danych na temat procesów LVOC:

- *Informacje ogólne:* Procesy służące do wytwarzania LVOC opisane zostały zarówno poprzez szeroko stosowane procesy jednostkowe, operacje jednostkowe i infrastrukturę (Rozdział 2), jak również przy pomocy zwięzłej charakterystyki głównych procesów wytwarzania LVOC (Rozdział 3). W Rozdziale 4 zawarto opis typowych źródeł i możliwy skład emisji powstających przy produkcji LVOC, zaś Rozdział 5 podaje dostępne metody zapobiegania emisji wraz z metodami kontroli. Rozdział 6 zawiera konkluzje i wymienia metody, które zostały uznane za Ogólne BAT dla sektora LVOC jako całości.
- *Informacje szczegółowe:* Przemysł wytwarzający LVOC podzielony został na osiem podsektorów (podział oparto na chemicznych grupach funkcyjnych), spośród których wybrano „procesy przykładowe” w celu zademonstrowania zastosowania BAT. Siedem takich przykładowych procesów charakteryzuje się bardzo dużym znaczeniem przemysłowym i istotnymi problemami dla ochrony środowiska, a instalacje do ich prowadzenia zlokalizowane są w wielu miejscach Europy. Nie podano przykładowych procesów dla podsektorów LVOC związanych z produkcją związków siarki i fosforu oraz związków metaloorganicznych, lecz dla innych podsektorów przedstawiają się one następująco:

Podsektor	Proces przykładowy
Niższe olefiny	Niższe olefiny (z procesu krakingu) – Rozdział 7
Aromaty	Benzen / toluen / ksylen (BTX) – Rozdział 8
Związki tlenowe	Tlenek etylenu i glikole etylenowe – Rozdział 9 Formaldehyd – Rozdział 10
Związki azotowe	Akrylonitryl – Rozdział 11 Diizocyjanian toluenu – Rozdział 13
Związki halogenowe	Dichlorek etylenu (EDC) i chlorek winylu (monomer - VCM) – Rozdział 12

W innych dokumentach BREF także można znaleźć wartościowe informacje na temat procesów LVOC. Szczególne znaczenie mają „poziome dokumenty BREF” (zwłaszcza na temat wspólnych systemów oczyszczania / gospodarowania ściekami i gazami odpadowymi dla przemysłu chemicznego oraz dla przemysłowych systemów składowania i chłodzenia) a także

„pionowe dokumenty BREF” dla procesów o zbliżonym charakterze (zwłaszcza dla Dużych Instalacji Spopielania).

Informacje podstawowe (Rozdział 1)

Termin LVOC obejmuje wielki zakres różnych substancji i procesów chemicznych. W bardzo uproszczony sposób można powiedzieć, że dotyczy on przetwarzania produktów petrochemicznych przy pomocy skomplikowanych operacji fizycznych i chemicznych na rozmaitego rodzaju chemikalia „towarowe” lub „masowe”. Procesy te prowadzone są na ogół w instalacjach pracujących w ruchu ciągłym. Produkty LVOC są zwykle sprzedawane na podstawie chemicznej specyfikacji a nie nazwy firmowej, jako że rzadko są towarami trafiającymi bezpośrednio na rynek konsumencki. Produkty LVOC są powszechnie stosowane w dużych ilościach jako surowce do dalszych syntez bardziej wartościowych produktów chemicznych (na przykład rozpuszczalników, tworzyw sztucznych, farmaceutyków).

Procesy LVOC lokalizowane są najczęściej w wielkich i wysoce zintegrowanych instalacjach produkcyjnych, których zaletami są elastyczność procesu, optymalizacja zużycia energii, możliwość wykorzystania produktów ubocznych oraz ekonomia dużej skali produkcyjnej. Dane dotyczące produkcji w Europie pokazują, że wielkie kompanie wytwarzają tutaj względnie małą liczbę substancji. Największym producentem europejskim są Niemcy, choć są także dobrze działające instalacje LVOC w Niderlandach, Francji, Zjednoczonym Królestwie, Włoszech, Hiszpanii i Belgii.

Produkcja LVOC ma dla Europy istotne znaczenie ekonomiczne. W 1995 roku Unia Europejska była eksporterem podstawowych chemikaliów, a USA i kraje EFTA były ich głównymi odbiorcami. Rynek objętościowych chemikaliów jest bardzo konkurencyjny, a ogromne znaczenie mają koszty produkcji. Podział rynków zbytu ma charakter globalny. Dochodowość europejskiego przemysłu LVOC tradycyjnie ma cykliczny charakter. Ponadto, sektor ten cechuje się wysokimi nakładami inwestycyjnymi i długimi okresami wprowadzania nowych technologii. W konsekwencji zmniejszanie kosztów produkcji ma charakter stopniowy, a wiele instalacji jest względnie starych. Przemysł LVOC zużywa także znaczne ilości energii, a opłacalność produkcji jest często powiązana z cenami ropy naftowej.

W latach 1990 pojawiło się zwiększone zapotrzebowanie na produkty, któremu towarzyszyła tendencja wśród głównych kompanii chemicznych do tworzenia strategicznych porozumień i wspólnych przedsięwzięć. Działania te spowodowały zracjonalizowanie prac badawczych, produkcji i dostępu do rynków zbytu, a w rezultacie zwiększenie dochodowości całego sektora. W dziesięcioleciu 1985 – 1995 zatrudnienie w sektorze chemicznym zmniejszyło się o 23% i nadal ma tendencję spadkową. W roku 1998 cały sektor chemiczny w Unii Europejskiej zatrudniał 1,6 miliona pracowników.

Ogólne procesy produkcyjne LVOC (Rozdział 2)

Chociaż procesy służące do wytwarzania LVOC są nadzwyczaj różnorodne i złożone, to typowo składają się na nie prostsze operacje i urządzenia, których funkcjonowanie oparte jest na tych samych zasadach naukowych i technicznych. Rozdział 2 opisuje, w jaki sposób można połączyć i zmodyfikować poszczególne procesy jednostkowe, operacje jednostkowe, infrastrukturę zakładu produkcyjnego, kontrolę wykorzystania energii oraz systemy zarządzania, aby w ich wyniku otrzymać żądany produkt LVOC. Większość procesów LVOC składa się z pięciu wydzielonych etapów, a mianowicie: dostawa i przeróbka surowców, synteza, wydzielenie i oczyszczenie produktu, transport i składowanie produktu, zmniejszenie emisji zanieczyszczeń.

Procesy i technologie o charakterze ogólnym (Rozdział 3)

Ze względu na to, że znaczna większość procesów produkcyjnych LVOC nie została przedyskutowana w sposób szczegółowy, w Rozdziale 3 zawarto bardzo skrótowe opisy około 65 ważnych procesów LVOC. Opisy te zostały ograniczone do zwięzłej charakterystyki

procesu, istotnych emisji oraz specyficznych metod zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń. Poszczególne opisy miały na celu wstępny przegląd każdego z procesów, nie zawsze też zostały tam podane wszystkie sposoby prowadzenia produkcji. W kwestii podjęcia decyzji o BAT konieczne może się okazać uzyskanie dodatkowych informacji.

Typowe emisje z procesów LVOC (Rozdział 4)

Poziomy zużycia i emisji są bardzo specyficzne dla każdego z procesów i trudno je jakościowo i ilościowo określić bez szczegółowych badań. Analizy takie przeprowadzone zostały dla procesów przykładowych. Dla innych procesów LVOC Rozdział 4 podaje ogólne wskaźniki dotyczące prawdopodobnych zanieczyszczeń i ich źródeł. Poniżej wymieniono najważniejsze przyczyny emisji z poszczególnych procesów [InfoMil, 2000 #83]:

- zanieczyszczenia zawarte w surowcach mogą w niezmienionej postaci przejść przez proces i opuścić go jako odpady,
- w niektórych procesach do utleniania stosuje się powietrze, co powoduje powstanie gazów odpadowych, które muszą być odprowadzone,
- w wyniku prowadzonych reakcji może powstawać woda lub inne produkty uboczne wymagające wydzielenia,
- do procesu mogą być wprowadzane substancje pomocnicze, które nie są w pełni odzyskiwane,
- w procesie powstaje czasem nieprzereagowana pozostałość, która nie może być ekonomicznie odzyskana lub przerobiona.

Szczegółowy charakter i skala poszczególnych emisji zależą od takich czynników jak: wiek instalacji, skład surowców, zakres wytwarzanych produktów, natura operacji pośrednich, stosowanie substancji pomocniczych, warunki procesowe, zakres zintegrowanych z procesem czynności zapobiegających emisji, metoda oczyszczania odpadów po zakończonym procesie oraz sposób prowadzenia produkcji (na przykład rutynowy, nierutynowy, w sytuacji nadzwyczajnej). Ważne jest także zrozumienie aktualnego znaczenia dla środowiska takich zagadnień jak: definicja granicy zakładu produkcyjnego, stopień integracji procesu, definicja emisji bazowej, techniki pomiarowe, definicja odpadu oraz lokalizacja zakładu produkcyjnego.

Technologie ogólne do rozważenia przy wyborze BAT (Rozdział 5)

Rozdział 5 zawiera przegląd ogólnych metod zapobiegania i kontroli emisji z procesów LVOC. Wiele z tych technologii opisanych jest w odpowiednich „poziomych” dokumentach BREF. W trakcie realizacji procesów LVOC odpowiednie warunki dla ochrony środowiska osiąga się przez połączenie unowocześniania procesu produkcyjnego, odpowiednich rozwiązań projektowych (także w stosunku do całego zakładu), metod zintegrowanych z procesem technologicznym oraz usuwania zanieczyszczeń po zakończonym procesie (tak zwana metoda „końca rury”). Opis metod w Rozdziale 5 ujęty został w kategoriach systemów zarządzania, zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (dla powietrza, ścieków i odpadów stałych).

Systemy zarządzania. Uważa się, że systemy zarządzania zajmują centralną pozycję w kwestii minimalizowania wpływu procesów LVOC na środowisko. Najwyższą skuteczność z punktu widzenia środowiska uzyskuje się przez zainstalowanie najlepszej technologii i prowadzenie instalacji w najbardziej efektywny i wydajny sposób. Nie ma jednoznacznych zaleceń co do Systemu Zarządzania Środowiskiem (Environmental Management System – EMS), lecz jest on najlepiej postawiony tam, gdzie stanowi integralną część systemu zarządzania i użytkowania procesu LVOC. EMS obejmuje typowo strukturę organizacyjną, zakresy odpowiedzialności, praktykę, procedury oraz sposoby i środki dla opracowania, wdrożenia, osiągnięcia, przeglądów i monitorowania polityki w zakresie ochrony środowiska [InfoMil, 2000 #83]:

Zapobieganie zanieczyszczeniu. IPPC zakłada stosowanie metod zapobiegawczych przed rozważeniem jakichkolwiek metod kontroli po zakończeniu procesu. W stosunku do procesów

LVOC możliwe jest zastosowanie wielu takich metod zapobiegawczych. Zostały one opisane w Sekcji 5.2 pod względem zmniejszenia ilości źródeł emisji (zapobieganie powstawania odpadów przez modyfikacje produktów, surowców, wyposażenia i procedur), możliwości recyklingu i minimalizacji ilości odpadów.

Kontrola zanieczyszczenia powietrza. Głównymi zanieczyszczeniami powietrza pochodzącymi z procesów LVOC są lotne związki organiczne (VOC), choć emisja gazów spalinyowych, gazów kwaśnych i cząstek stałych może być również znacząca. Stacje oczyszczania gazów odpadowych są zaprojektowane do przetwarzania mieszaniny gazów o określonym składzie i nie zawsze mogą usunąć wszystkie zanieczyszczenia. Specjalna uwaga poświęcona jest składnikom toksycznym i niebezpiecznym. W Sekcji 5.3 opisano metody kontroli zanieczyszczeń powietrza z podziałem na ogólne grupy.

Lotne Związki organiczne (VOC). VOC typowo pojawiają się przy okazji odpowietrzania instalacji, składowania / transportu cieczy i gazów, przecieków oraz nierutynowego przewietrzania urządzeń. Efektywność i koszty zapobiegania i kontroli emisji VOC zależą od rodzaju substancji, stężenia, wielkości przepływu, poziomu emisji źródłowej i docelowej. Z reguły dużą uwagę przywiązuje się do źródeł emisji o dużym natężeniu przepływu i wysokim stężeniu emitowanej substancji, niemniej należy także uwzględnić wycieki o niskim stężeniu i dyfuzyjnej naturze. Sumaryczny wpływ tych drugich może być istotny, zwłaszcza że punktowe źródła emisji poddawane są coraz efektywniejszej kontroli.

VOC pochodzące z odpowietrzania procesów produkcyjnych są w miarę możliwości zwracane do procesu, choć zależy to od takich czynników jak skład VOC, ewentualne ograniczenia w ponownym użyciu oraz wartość odprowadzanych substancji VOC. Kolejnym rozwiązaniem jest wykorzystanie wartości kalorycznej odprowadzanego strumienia VOC i użycie go jako paliwa. Jeśli jest to niemożliwe, to może pojawić się konieczność oczyszczania. W niektórych przypadkach konieczne jest stosowanie kombinacji różnych metod, na przykład: wstępne oczyszczanie (w celu usunięcia wilgoci i cząstek stałych), zateżenie rozcieńczonego strumienia gazowego, wstępne usunięcie zanieczyszczeń w celu obniżenia ich stężenia, oczyszczanie końcowe w celu osiągnięcia wymaganych poziomów emisji. W ogólności, dla wychwycenia i odzysku VOC można stosować takie procesy jak kondensacja, absorpcja i desorpcja. Całkowity rozkład VOC można uzyskać wykorzystując metody utleniania.

Emisje VOC na skutek przypadkowych wycieków pojawiają się, gdy stosowane urządzenia stopniowo tracą swoją szczelność. W ogólności typowymi źródłami takich przecieków są uszczelnienia trzpieni zaworów, kołnierze i inne połączenia, otwarte zakończenia, zawory bezpieczeństwa, uszczelnienia kompresorów i pomp, włazy rewizyjne i punkty poboru próbek. Choć wielkość emisji z pojedynczego przecieku jest z reguły niewielka, to w typowej instalacji LVOC jest tak wiele przecieków, że sumaryczna strata VOC z instalacji może być bardzo znacząca. W wielu przypadkach można zmniejszyć ilość przecieków przez zastosowanie urządzeń o wyższej jakości. Rozwiązanie takie na ogół nie podnosi kosztów inwestycyjnych dla nowej instalacji lecz może być znaczące dla instalacji istniejących. W takim przypadku opanowanie wycieków bardziej zależy od wdrożenia programów typu LDAR (Leak Detection and Repair – Wykrywanie i Naprawa Przecieków). W stosunku do wszystkich urządzeń stosują się następujące zasady:

- minimalizować liczbę zaworów, zaworów kontrolnych i połączeń kołnierzowych (jednak zgodnie z zasadami bezpiecznego użytkowania instalacji oraz potrzebami utrzymania jej w ruchu),
- poprawić dostęp do potencjalnie przeciekających elementów w celu ułatwienia ich efektywnej konserwacji,
- straty wynikające z przecieków są trudne do wykrycia; na początek potrzebny jest dobry program monitorujący pozwalający ocenić wielkość emisji i ich przyczyny, a w konsekwencji doprowadzić do opracowania planu operacyjnego,

- skuteczne zmniejszenie ilości przecieków silnie zależy zarówno od wprowadzenia ulepszeń technicznych jak i odpowiedniego zarządzania, gdyż ważnym czynnikiem jest w tu motywacja personelu,
- wdrożenie odpowiedniego programu może spowodować zmniejszenie strat substancji (liczone według współczynników emisji US-EPA) nawet o 80 - 95 %,
- specjalną uwagę należy poświęcić działaniom długofalowym,
- większość danych na temat emisji z przecieków pochodzi z odpowiednich obliczeń szacunkowych a nie z bezpośredniego monitoringu. Nie wszystkie stosowane metody obliczeniowe dają porównywalne ze sobą wyniki, a uśrednione współczynniki emisji są na ogół wyższe od wartości zmierzonych bezpośrednio.

Urządzenia, w których biegnie spalanie (piece procesowe, kotły parowe, turbiny gazowe) powodują emisję dwutlenku węgla, tlenków azotu, dwutlenku siarki i cząstek stałych. Emisje tlenków azotu zmniejsza się modyfikując proces spalania przez obniżenie temperatury i zmniejszenie ilości termicznych NOx. Stosowane metody wykorzystują paliwa dające obniżone stężenie NOx, recyrkulację gazów kominowych oraz zmniejszone wstępne podgrzewanie. Usunięcie tlenków azotu możliwe jest także już po ich powstaniu przez zastosowanie metody Selekttywnej Redukcji Niekatalitycznej (SNCR) lub Selekttywnej Redukcji Katalitycznej (SCR).

Kontrola Zanieczyszczeń w Wodach Ściekowych. Głównymi zanieczyszczeniami wody z procesów LVOC są mieszaniny olejów / substancji organicznych, biodegradowalne substancje organiczne, trudne do usunięcia substancje organiczne, lotne substancje organiczne, metale ciężkie, roztwory kwaśne / alkaliczne, zawiesiny oraz ciepło. W istniejących zakładach wybór metod kontroli może być ograniczony do środków kontroli zintegrowanych z procesem produkcyjnym, przeróbki wybranych strumieni ścieków oraz oczyszczania po zakończonym procesie. W przypadku nowych instalacji jest więcej możliwości poprawienia oddziaływania na środowisko, na przykład przez zastosowanie alternatywnych technologii zapobiegających powstawaniu ścieków.

Większość składników wód odpadowych pochodzących z procesów LVOC ulega biodegradacji i w częstych przypadkach poddaje się je biologicznemu oczyszczaniu w zcentralizowanych stacjach oczyszczania ścieków. Uzależnione jest to od wstępnego oczyszczania lub odzysku substancji ze ścieków zawierających odpady metali ciężkich lub też substancje toksyczne lub nie ulegające biodegradacji. W tym celu stosuje się na przykład utlenianie (chemiczne), adsorpcję, filtrację, ekstrakcję, odpędzanie (przy pomocy pary), hydrolizę (dla poprawienia biodegradowalności) lub wstępne oczyszczanie beztlenowe.

Kontrola odpadów. Skład odpadów bardzo zależy od rodzaju procesu, ale na podstawie znajomości samego procesu, materiałów konstrukcyjnych, mechanizmów korozji i erozji oraz materiałów stosowanych do konserwacji urządzeń można wnioskować o głównych składnikach ścieków. Audyt odpadów stosowany jest w celu zebrania informacji o źródłach, składzie, ilości i zakresie zmienności wszystkich rodzajów odpadów. Zapobieganie odpadom typowo uwzględnia zapobieganie powstawaniu odpadów w ich źródle, minimalizowanie ilości powstających odpadów oraz recykling jakichkolwiek wytworzonych odpadów. Wybór metody oczyszczania bardzo zależy od samego procesu produkcyjnego i rodzaju powstających odpadów, często też jest zleczany wyspecjalizowanym firmom zewnętrznym. Katalizatory często zawierają metale szlachetne i poddaje się je regeneracji. Po okresie użytkowania katalizatora metale są odzyskiwane, a obojętne podłoże składowane na wysypiskach odpadów stałych. Substancje używane do oczyszczania (na przykład węgiel aktywny, sita molekularne, materiały filtracyjne, środki suszące i żywice jonowymiennne) są w miarę możliwości regenerowane, lecz możliwe jest także ich spopielenie (w odpowiednich warunkach) lub kierowanie na wysypiska. Ciężkie pozostałości organiczne z kolumn destylacyjnych, osady ze zbiorników itd. mogą być stosowane jako materiał wyjściowy w innych procesach, jako paliwo (w celu odzyskania ich wartości kalorycznej) lub spopielenie (w odpowiednich warunkach). Zużyte reagenty (na przykład rozpuszczalniki organiczne), które nie mogą być zawrócone do procesu lub zastosowane jako paliwo są na ogół spopielenie (w odpowiednich warunkach).

Emisje ciepła można ograniczyć przez zastosowanie odpowiednich rozwiązań technicznych (na przykład przez połączenie produkcji ciepła i energii, adaptację procesu, wymianę ciepła, izolację cieplną). Systemy zarządzania (na przykład przypisanie kosztów energii do jednostek procesowych, wewnętrzne raporty o zużyciu / efektywności energetycznej, oceny zewnętrzne, audyty energetyczne) stosowane są w celu zidentyfikowania obszarów najskuteczniejszego stosowania rozwiązań technicznych.

W zakres metod zmniejszania *drgań* wchodzi: wybór urządzeń o samoistnie niskim poziomie drgań, zamocowania antywibracyjne, usunięcie połączeń między źródłami drgań a otoczeniem oraz uwzględnienie na poziomie projektowania bliskości potencjalnie narażonych osób.

Źródłem *hałasu* mogą być takie urządzenia jak sprężarki, pompy, pochodnie i upusty pary. Metodami zapobiegania są: zapobieganie hałasowi przez odpowiednią konstrukcję, pochłaniacze hałasu, osłony i obudowy dla źródeł hałasu, rozplanowanie budynków ograniczające hałas oraz uwzględnienie na poziomie projektowania bliskości potencjalnie narażonych osób.

W celu wybrania najwłaściwszych metod zapobiegania i kontroli emisji stosowany może być cały szereg *sposobów oceny*. Sposoby te obejmują analizę ryzyka i modele dyspersyjne, metody analizy łańcuchowej, instrumenty planowania, analizę ekonomiczną oraz ilościowe metody oceny wpływu na środowisko.

Ogólna BAT (Rozdział 6)

Składowe części Ogólnej BAT opisane zostały z uwzględnieniem systemów zarządzania, zapobiegania i zmniejszania zanieczyszczenia, kontroli zanieczyszczeń atmosfery, kontroli zanieczyszczeń w ściekach oraz kontroli odpadów i pozostałości. Ogólna BAT stosuje się do sektora LVOC jako całości, niezależnie od procesu lub produktu. BAT dla określonego procesu LVOC wybierana jest po rozważeniu trzech poziomów BAT, przy zachowaniu następującej kolejności:

1. BAT dla procesu przykładowego (jeśli został podany),
2. ogólna BAT dla LVOC; i w końcu
3. jakakolwiek powiązana Pozioma BAT (zwłaszcza z dokumentów BREF na temat gospodarki ściekami i gazami odpadowymi oraz ich oczyszczania, składowania i transportu, chłodnictwa przemysłowego oraz monitoringu).

Systemy zarządzania: Aby zakład przemysłowy właściwie funkcjonował w otaczającym go środowisku bardzo ważne są efektywne i wydajne systemy zarządzania. BAT dla systemów zarządzania środowiskiem jest połączenie lub wybór spośród, między innymi, następujących metod:

- strategia ochrony środowiska i zaangażowanie w jej realizację,
- system organizacyjny integrujący zagadnienia ochrony środowiska z ogólnymi procesami decyzyjnymi,
- pisane procedury lub sposoby postępowania dla wszystkich ważnych z punktu widzenia ochrony środowiska aspektów projektowania zakładu produkcyjnego, jego funkcjonowania, konserwacji, uruchamiania i likwidacji,
- systemy audytu wewnętrznego weryfikujące wdrażanie polityki ochrony środowiska oraz zgodność procedur, norm i sytuacji prawnej z tą polityką,
- system księgowania, który uwzględnia pełne wewnętrzne koszty surowców i odpadów,
- długoterminowe finansowe i techniczne planowanie inwestycji z zakresu ochrony środowiska,

- takie systemy kontroli (urządzenia oraz oprogramowanie) podstawowych procesów produkcyjnych i oprzyrządowania mierzącego zanieczyszczenie środowiska, które zapewniają stabilne funkcjonowanie instalacji produkcyjnej, jej wysoką wydajność i właściwe oddziaływanie na środowisko w każdym trybie pracy instalacji,
- systemy, które zapewniają personelowi obsługującemu instalację odpowiedni poziom wykształcenia oraz świadomość w zakresie oddziaływania na środowisko,
- strategię przeglądów i konserwacji zapewniające optymalną sprawność procesu produkcyjnego,
- zdefiniowane procedury reagowania w sytuacjach wyjątkowych,
- ciągłe prace w kierunku zmniejszenia ilości odpadów.

Zapobieganie i minimalizacja zanieczyszczeń: Wybór BAT dla procesów LVOC polega na rozważeniu każdej z poniższych metod (w kolejności takiej jak podano):

- a) eliminacja wszystkich strumieni zanieczyszczeń (gazowych, wodnych i stałych) na etapie projektowania i usprawniania procesu produkcyjnego, w szczególności przez dobór reakcji o wysokiej selektywności i odpowiedniego katalizatora,
- b) zmniejszenie wielkości strumieni odpadów przez modyfikację samego procesu produkcyjnego (surowce, urządzenia, procedury produkcyjne),
- c) recykling strumieni odpadów przez ich ponowne użycie bezpośrednio lub po dodatkowej przeróbce,
- d) odzysk wszystkich wartościowych surowców ze strumieni odpadowych,
- e) oczyszczanie i utylizacja odpadów po zakończonym procesie produkcyjnym (metoda „końca rury”).

BAT dla projektowania nowych procesów LVOC i dla obszernych modyfikacji istniejących procesów jest odpowiednią kombinacją lub wyborem spośród następujących metod:

- prowadzić reakcje chemiczne oraz procesy wydzielania produktu w sposób ciągły w zamkniętych urządzeniach,
- strumienie pochodzące z przewietrzania zbiorników reakcyjnych poddawać (w takiej kolejności) ponownemu użyciu, odzyskowi, spalaniu z urządzeniami projektowanych dla ochrony środowiska, spalaniu w urządzeniach ogólnego przeznaczenia,
- minimalizować zużycie energii i maksymalizować odzysk energii,
- stosować związki chemiczne o niskiej lub niższej prężności par,
- brać pod uwagę zasady „Zielonej Chemii”.

BAT dla zapobiegania i kontroli **przypadkowych wycieków** jest odpowiednią kombinacją lub wyborem spośród, między innymi, następujących metod:

- uruchomienie formalnego programu Detekcji i Naprawy Przecieków (Leak Detection and Repair – LDAR) w celu wyszukania punktów przecieków na rurociągach i urządzeniach oraz uzyskania największego zmniejszenia emisji w przeliczeniu na jednostkowy koszt,
- prowadzenie stopniowych napraw przecieków w rurociągach i urządzeniach z uwzględnieniem natychmiastowych drobnych napraw wycieków przekraczających określony niski próg oraz zintensyfikowanych w czasie napraw przy przekroczeniu określonego wyższego progu. Dokładna progowa wielkość przecieku, dla której należy rozpocząć naprawę powinna być uzależniona od sytuacji zakładu produkcyjnego oraz wymaganego rodzaju naprawy,
- gdy nie jest możliwe opanowanie dużych przecieków w inny sposób, należy zastąpić istniejące urządzenia przez lepsze,
- techniczna specyfikacja nowych instalacji powinna uwzględniać wysoką odporność na przypadkowe przecieki,
- należy stosować następujące lub odpowiadające im urządzenia o wysokiej odporności na przypadkowe przecieki:

- **zawory**: zawory o niskiej nominalnej nieszczelności wyposażone w podwójne uszczelnienie. Uszczelnienia mieszkowe w przypadkach wysokiego zagrożenia;
- **pompy**: podwójne uszczelnienie z barierą cieczową lub gazową lub pompy nie wymagające uszczelnienia;
- **sprężarki i pompy próżniowe**: podwójne uszczelnienie z barierą cieczową lub gazową lub pompy nie wymagające uszczelnienia, lub też uszczelnienia pojedyncze o takim samym poziomie emisji;
- **połączenia kołnierzone**: minimalizować ich liczbę, stosować skuteczne uszczelki;
- **otwarte zakończenia**: na rzadko używane elementy założyć zaślepiające kołnierze, pokrywy lub korki; dla punktów poboru próbek stosować zamknięty obieg przepłukiwania; zoptymalizować wielkość i częstotliwość pobierania próbek dla systemów pobierania i analizy próbek; minimalizować długość linii do pobierania próbek lub instalować obudowy;
- **zawory bezpieczeństwa**: zainstalować przeponę bezpieczeństwa w poprzedzającym urządzeniu (z zachowaniem wszystkich zasad bezpieczeństwa).

BAT dla **składowania, operowania i przesyłu** jest, w uzupełnieniu do uwag zawartych w BREF dla Magazynowania, odpowiednią kombinacją lub wyborem spośród, między innymi, następujących metod:

- zewnętrzne pływające pokrywy zbiorników z dodatkowymi uszczelkami (nieodpowiednie dla bardzo niebezpiecznych substancji), zbiorniki ze stałymi pokrywami i wewnętrznymi pokrywami pływającymi uszczelnionymi na obrzeżu (dla bardziej lotnych cieczy), zbiorniki ze stałymi pokrywami i osłoną z gazu obojętnego, magazynowanie pod ciśnieniem (dla substancji bardzo niebezpiecznych i o nieprzyjemnym zapachu),
- łączenie zbiorników magazynowych z ruchomymi pojemnikami przy pomocy linii wyrównawczych,
- minimalizowanie temperatury składowania,
- stosowanie urządzeń i procedur przeciwdziałających przepełnieniu,
- dodatkowy nieprzepuszczalny system zatrzymujący rozproszone substancje o pojemności 110% największego zbiornika,
- odzysk VOC z systemu odpowietrzania (przez kondensację, absorpcję lub adsorpcję) przed recyklingiem lub zniszczeniem przez spalanie w kotłowni energetycznej, spalarni lub pochodni,
- ciągłe monitorowanie poziomu cieczy i zmian w poziomie cieczy,
- rury do napełniania zbiornika sięgające poniżej poziomu cieczy,
- napełnianie od dołu w celu uniknięcia rozchlapywania cieczy,
- ruchome końcówki napełniające wyposażone w detektory wykrywające niepożądane przemieszczenie,
- samouszczelniające połączenia przewodów elastycznych / możliwość rozłączenia bez rozlania cieczy,
- bariery i blokady uniemożliwiające przypadkowe przemieszczenie lud odjechanie pojazdu.

BAT dla przeciwdziałania i minimalizacji emisji **wód odpadowych** jest odpowiednią kombinacją lub wyborem spośród następujących metod:

- A. zidentyfikować wszystkie źródła ścieków i scharakteryzować ich jakość, ilość i zmienność,
- B. minimalizować ilość wody wprowadzanej do procesu,
- C. minimalizować zanieczyszczenie wody procesowej surowcami, produktem lub odpadami,
- D. maksymalizować ponowne użycie tej samej wody,
- E. maksymalizować odzysk / retencję substancji z macierzystych roztworów niezdatnych do ponownego użycia.

BAT dla podniesienia **sprawności energetycznej** jest odpowiednią kombinacją lub wyborem spośród następujących metod: optymalizacja zachowania energii, wdrożenie systemów księgowania, podejmowanie częstych przeglądów energetycznych, optymalizacja integracji

cieplnej, minimalizacja zapotrzebowania na systemy chłodzące, w uzasadnionych technicznie i ekonomicznie przypadkach zastosowanie połączonego systemu ciepłego i elektroenergetycznego.

BAT dla zapobiegania i minimalizacji **hałasu i wibracji** jest odpowiednią kombinacją lub wyborem spośród następujących metod:

- zastosowanie rozwiązań, w których nie ma połączenia między źródłem hałasu / drgań a ich odbiornikami,
- wybór urządzeń o konstrukcji zapewniającej niski poziom hałasu i drgań; stosowanie zamocowań antywibracyjnych; stosowanie pochłaniaczy hałasu lub osłon,
- okresowe przeglądy hałasu i drgań.

Kontrola zanieczyszczeń powietrza: Przy wyborze BAT należy uwzględnić takie parametry jak rodzaje zanieczyszczeń i ich stężenia wejściowe, przepływ gazu, obecność innych domieszek, dopuszczalne stężenia na wylocie, bezpieczeństwo, koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, układ fabryki oraz dostępność instalacji pomocniczych. W przypadku wysokich stężeń wejściowych lub mniej skutecznych technologii może się pojawić konieczność stosowania kombinacji kilku metod. Ogólna BAT dla zanieczyszczeń powietrza jest odpowiednią kombinacją lub wyborem spośród metod wymienionych w Tabeli A (dla lotnych związków organicznych) i w Tabeli B (dla innych zanieczyszczeń pochodzących z omawianych procesów).

Metoda	Wartości wynikające z zastosowania BAT ⁽¹⁾	Uwagi
Selektywna separacja membranowa	90 - >99,9 % odzysku VOC < 20 mg/m ³	Przybliżone warunki stosowania: 1 - >10g VOC/m ³ Na wydajność mogą mieć niekorzystny wpływ na przykład substancje wywołujące korozję, zapyłony gaz lub gaz w pobliżu punktu rosy.
Kondensacja	Kondensacja: 50 - 98 % odzysku + dodatkowe oczyszczanie. Kondensacja kriogeniczna: ⁽²⁾ 95 - 99,95 % odzysku	Przybliżone warunki stosowania: przepływ 100 - >100000 m ³ /h, 50 - >100g VOC/m ³ . Dla kondensacji kriogenicznej: przepływ 10 - 1000 m ³ /h, 200 - 1000 g VOC/m ³ , 20 mbar-6 bar
Adsorpcja ⁽²⁾	95 - 99,99 % odzysku	Przybliżone warunki stosowania dla adsorpcji regeneracyjnej: przepływ 100 - >100000 m ³ /h, 0,01 - 10g VOC/m ³ , 1 - 20 atm. Adsorpcja nieregeneracyjna: przepływ 10 - >1000 m ³ /h, 0,01 - 1,2g VOC/m ³
Skruber ⁽²⁾	95 - 99,9 % zmniejszenia	Przybliżone warunki stosowania: przepływ 10 - 50000 m ³ /h, 0,3 - >5g VOC/m ³
Spopielanie termiczne	95 - 99,9 % zmniejszenia VOC ⁽²⁾ < 1 - 20 mg/m ³	Przybliżone warunki stosowania: przepływ 1000 - 100000m ³ /h, 0,2 - >10g VOC/m ³ . Zakres 1 - 20 mg/m ³ wynika z limitów emisji oraz wartości zmierzonych. Skuteczność redukcji zanieczyszczeń spalarni termicznych z regeneracją lub rekuperacją może być niższa niż 95 - 99 %, lecz można osiągnąć < 20 mg/Nm ³ .
Utlenianie katalityczne	95 - 99 % zmniejszenia VOC < 1 - 20 mg/m ³	Przybliżone warunki stosowania: przepływ 10 - 100000 m ³ /h, 0,05 - 3 g VOC/m ³
Spalanie w pochodni	Wysokie pochodnie > 99 % Pochodnie na poziomie gruntu > 99,5 %	
1. Jeśli nie podano inaczej, stężenia odnoszą się do wartości średniej półgodzinnej / dobowej dla warunków odniesienia dla suchego gazu wylotowego w 0 °C, 101,3 kPa i zawartości tlenu 3 %obj. (11 %obj. w przypadku utleniania katalitycznego /termicznego).		
2. Metoda ta ma wpływ także na inne procesy, co wymaga odpowiedniej analizy.		

Tabela A: Wartości wynikające z zastosowania BAT dla odzysku / usuwania lotnych związków organicznych (VOC).

Zanieczyszczenie	Metoda	Wartości wynikające z zastosowania BAT ⁽¹⁾	Uwagi
Cząstki stałe	Cyklon	Do 95 % zmniejszenia	Silnie zależy od rozmiarów cząstek. Jest to BAT, ale na ogół w połączeniu z inną metodą (na przykład elektrofiltr, filtr tkaninowy).
	Elektrofiltr	5 – 15 mg/Nm ³ 99 – 99,9 % zmniejszenia	Dane pochodzą z innych sektorów przemysłowych (nie dla LVOC). Skuteczność bardzo zależy od właściwości cząstek.
	Filtr tkaninowy	< 5 mg/Nm ³	
	Dwustopniowy filtr pyłowy	~ 1 mg/Nm ³	
	Filtr ceramiczny	< 1 mg/Nm ³	
	Filtr Absolutny	< 0,1 mg/Nm ³	
	Filtr HEAF	Dla kropli i aerozoli zmniejszenie do 99 %	
	Filtr mgłowy	Dla pyłów i aerozoli zmniejszenie do 99 %	
Zapach	Biofiltr adsorpcyjny	95 - 99 % zmniejszenia dla zapachu i niektórych VOC	Przybliżone warunki stosowania: 10000 - 200000 jedn. zapach./Nm ³
Dwutlenek siarki i gazy kwaśne	Mokry skrubing z wypełnieniem z wapienia	90 – 97 % zmniejszenia SO ₂ < 50 mg/Nm ³	Przybliżone warunki stosowania: dla SO ₂ < 1000 mg/m ³ w gazie surowym.
	Skrubery	HCl ⁽²⁾ < 10 mg/Nm ³ HBr ⁽²⁾ < 5 mg/Nm ³	Stężenia oparte na dozwolonych wartościach granicznych w Austrii.
	Wtrysk sorbentu w stanie pół-suchym (Semi Dry Sorbent Injection)	SO ₂ < 100 mg/Nm ³ HCl < 10 - 20 mg/Nm ³ HF < 1 - 5 mg/Nm ³	Przybliżone warunki stosowania: dla SO ₂ < 1000 mg/m ³ w gazie surowym.
Tlenki azotu	SNCR	50 – 80 % zmniejszenia NO _x	
	SCR	85 do 95 % zmniejszenia NO _x < 50 mg/m ³ . amoniak < 5 mg/m ³	Może być lepiej, jeśli w gazie odpadowym jest wysokie stężenie wodoru.
Dioksyny	Wstępne oczyszczanie + trójzłożowy katalizator adsorpcyjny	< 0,1 ng TEQ/Nm ³	Powstawania dioksyn w procesie należy unikać tak dalece, jak to możliwe.
Rtęć	Adsorpcja	0,05 mg/Nm ³	0,01 mg/Nm ³ zmierzone w austriackiej spalarni wyposażonej w filtr z węgla aktywnego.
Amoniak i aminy	Skruber	< 1 – 10 mg/Nm ³	Kwaśny skruber
Siarkowodór	Absorpcja (skruber alkaliczny)	1 - 5 mg/Nm ³	Absorpcja H ₂ S na poziomie 99 %+. Alternatywą jest absorpcja w skruberze z etanoloaminą, a następnie odzysk siarki.

1. Jeśli nie podano inaczej, stężenia odnoszą się do wartości średniej półgodzinnej / dobowej dla warunków odniesienia dla suchego gazu wylotowego w 0 °C, 101,3 kPa i zawartości tlenu 3 %obj.
2. Wartość średnia dzienna w standardowych warunkach. Wartości półgodzinne wynoszą HCl < 30 mg/m³ oraz HBr < 10 mg/m³.

Tabela B: Wartości wynikające z zastosowania BAT dla usuwania innych zanieczyszczeń powietrza związanych z produkcją LVOC.

Zanieczyszczenia emitowane z procesów produkcyjnych LVOC cechują się bardzo zróżnicowaną charakterystyką (pod względem toksyczności, wpływu na globalne ocieplenie i fotochemiczne tworzenie ozonu, zubożenie stratosferycznej warstwy ozonowej itd.) i są klasyfikowane według rozmaitych systemów. W związku z brakiem ogólnoeuropejskiego systemu klasyfikacji posłużono się holenderskim systemem NeR, z którego dane przedstawiono w Tabeli C. System NeR cechuje się wysokim poziomem ochrony środowiska, lecz jest tylko jednym przykładem dobrego praktycznego rozwiązania. Istnieją także inne systemy klasyfikacyjne o równej wartości, którymi można posłużyć się przy ustalaniu poziomów odpowiadających BAT. Niektóre z tych systemów zostały omówione w Aneksie VIII do niniejszego dokumentu BREF.

Kategorie **	Możliwe rozwiązania dla BAT (lista nie jest wyczerpująca)	Poziomy emisji wynikający z zastosowania BAT (mg/Nm ³) ***	Wartość progowa (kg/h)
Wyjątkowo niebezpieczne substancje			
Dioksyny i furany	Metody zintegrowane z procesem: właściwe parametry pracy i niska zawartość chloru w surowcach / paliwie. Koniec rury: Węgiel aktywny, filtr tkaninowy z katalizatorem, spalarnia.	0,1 (ng I-TEQ/Nm ³)	brak wartości progowej
PCB		0,1**** (ng PCB -TEQ/Nm ³)	brak wartości progowej
Cząstki stałe			
Rozdrobniona faza stała	Jeśli niemożliwa filtracja, przyjąć do 25 Jeśli niemożliwa filtracja, przyjąć do 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Substancje rakotwórcze*			
∑ C1	Spalarnia, skrubler, filtr absolutny, węgiel aktywny .	0,1	0,0005
∑ C1 + C2		1,0	0,005
∑ C1 + C2 + C3		5,0	0,025
Substancje organiczne (gaz / pary)*			
∑ gO1	Spalarnia, węgiel aktywny (z regeneracją), instalacja odzysku par.	20	0,1
∑ gO1 + gO2		100	2,0
∑ gO1+ gO2 + gO3		100 - 150	3,0
Substancje organiczne (stałe)*			
∑ sO1	Jeśli niemożliwa filtracja, przyjąć do 25 Jeśli niemożliwa filtracja, przyjąć do 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,1 < 0,1
∑ sO1 + sO2	Jeśli niemożliwa filtracja, przyjąć do 25 Jeśli niemożliwa filtracja, przyjąć do 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
∑ sO1 + sO2 + sO3	Jeśli niemożliwa filtracja, przyjąć do 25 Jeśli niemożliwa filtracja, przyjąć do 50	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Substancje nieorganiczne (gaz / pary)			
gI1	Wiele różnych rozwiązań (na przykład skrubler chemiczny, skrubler alkaliczny, węgiel aktywny)	1,0	0,01
gI2		5,0	0,05
gI3		30	0,3
gI4	Skrubler kwaśny / alkaliczny, S(N)CR, podawanie wapna.	200	5
Substancje nieorganiczne (stałe)*			
∑ sI1	Filtr tkaninowy, Skrubler, Elektrofiltr	0,2	0,001
∑ sI1 + sI2		1,0	0,005
∑ sI1 + sI2 + sI3		5,0	0,025
* Stosuje się zasadę sumowania (na przykład dany poziom emisji stosuje się do sumy substancji w określonej kategorii plus te z kategorii niższej).			
** Szczegółowa klasyfikacja substancji podana jest w Aneksie VIII: Systemy klasyfikacji zanieczyszczeń powietrza w Krajach Członkowskich UE.			
*** Poziomy emisji stosuje się jedynie wtedy, gdy przekroczona jest masowa wartość progowa (emisja nieprzetworzona). Poziomy emisji odnoszą się do wartości średnich półgodzinnych w warunkach normalnych (suchy gaz wylotowy w 0°C i 101,3 kPa). System NeR nie definiuje stężenia tlenu, lecz zwykle jest to aktualna wartość stężenia (dla spalarni 11%obj. tlenu jest akceptowalne).			
**** Poziomy dla PCB podane są tutaj jako TEQ. Odpowiednie współczynniki do obliczenia tych poziomów podane są w artykule "Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife". "Van den Berg et al. Environmental Health Perspectives, Tom 106, No 12, Grudzień 1998"			

Tabela C: Poziomy emisji do atmosfery wynikające z zastosowania BAT dla strumieni gazów odpadowych w przemyśle LVOC.

BAT dla **spalania w pochodniach** jest odpowiednią kombinacją lub wyborem metod spośród, między innymi: projekt i sposób funkcjonowania fabryki zmniejszający potrzebę dodawania węglowodorów do gazów spalanych w pochodni. Wybór pomiędzy wysokimi pochodniami a pochodniami na poziomie gruntu podyktowany jest względami bezpieczeństwa. Dla wysokich pochodni BAT uwzględni stały płomień pilotowy wraz z detektorem, skuteczne mieszanie oraz monitoring w systemie telewizji przemysłowej. Zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń (dla VOC) przy zastosowaniu BAT wynosi >99% dla wysokich pochodni oraz >99,5% dla pochodni na poziomie gruntu.

BAT dla **pieców procesowych** jest spalanie gazu z wykorzystaniem palników dających niskie stężenie NO_x. Możliwe do uzyskania poziomy emisji wynoszą 50 - 100 mg NO_x /Nm³ (jako średnia godzinowa) dla nowych oraz istniejących urządzeń. BAT dla **innych urządzeń wykorzystujących proces spalania** (na przykład kotły parowe, turbiny gazowe) można znaleźć w dokumencie BREF o Dużych Instalacjach Spalania.

BAT dla **emisji dwutlenku węgla** jest poprawienie sprawności energetycznej, chociaż można także rozważyć stosowanie paliw o niskiej zawartości węgla (bogatych w wodór) lub też odnawialnych paliw niekopalnych.

Kontrola zanieczyszczeń wód odpadowych: BAT dla zanieczyszczeń ścieków jest odpowiednią kombinacją lub wyborem spośród, między innymi, następujących metod:

- oddzielna obróbka lub odzysk strumieni ścieków zawierających metale ciężkie lub substancje toksyczne lub związki organiczne nie ulegające biodegradacji przy pomocy utleniania (chemicznego), adsorpcji, filtracji, ekstrakcji, odpędzania (parą), hydrolizy lub przeróbki beztlenowej i późniejszego oczyszczania biologicznego. Poziomy emisji wynikające z zastosowania BAT w oddzielnie przerabianych strumieniach ścieków wynoszą (jako dane średnie dzienne): Hg 0,05 mg/l, Cd 0,2 mg/l, Cu / Cr / Ni / Pb 0,5 mg/l, oraz Zn / Sn 2 mg/l.
- strumienie ścieków organicznych pozbawione metali ciężkich oraz substancji toksycznych i nieulegających biodegradacji potencjalnie nadają się do oczyszczania w nisko obciążonej oczyszczalni biologicznej (pod warunkiem oznaczenia zdolności do biodegradacji, efektu inhibitowania procesów oczyszczania, efektu degradacji osadu, lotności oraz poziomów zanieczyszczeń resztkowych). Poziom BZT dla ścieków oczyszczonych według BAT nie przekracza 20 mg/l (jako wartość średnia dobową).

Właściwości ścieków pochodzących z procesów LVOC są silnie uzależnione od, między innymi rodzaju procesu LVOC, zakresu zmienności parametrów operacyjnych, zużycia wody, środków kontroli źródeł ścieków oraz zakresu wstępnego oczyszczania. Niemniej, opierając się na opinii ekspertów z TWG można przyjąć, że poziomy emisji (oczyszczanie według BAT, poziomy liczone jako wartości średnie dobowe) wynoszą: ChZT30 – 125 mg/l, AOX (halogenowe związki organiczne) < 1 mg/l oraz azot całkowity 10 - 25 mg/l.

Kontrola odpadów stałych i pozostałości: BAT dla odpadów i pozostałości jest odpowiednią kombinacją lub wyborem spośród, między innymi, następujących metod:

- katalizatory – regeneracja / ponowne użycie, odzysk metali szlachetnych ze zużytego katalizatora,
- zużyte substancje oczyszczające – regeneracja w miarę możliwości, jeśli niemożliwa, to składowanie na wysypisku lub spopielanie,
- organiczne pozostałości z procesów technologicznych – maksymalizować wykorzystanie jako surowiec lub paliwo, jeśli nie, to spalić w odpowiednich warunkach,
- zużyte odczynniki – maksymalizować odzysk lub zużyć jako paliwo, jeśli to niemożliwe, spalić w odpowiednich warunkach.

Proces przykładowy: Niższe olefiny (Rozdział 7)

Informacje ogólne: Niższe Olefiny są największą grupą handlowych chemikaliów w sektorze LVOC. Są one stosowane do produkcji szerokiego zakresu pochodnych substancji chemicznych. W roku 1998 europejska produkcja etylenu wynosiła 20,3 milionów ton a propylenu 13,6 milionów ton. 98% etylenu i 75% propylenu wytwarzane jest metodą krakingu parą wodną. W Europie funkcjonuje obecnie około 50 instalacji krakingu parowego. Przeciętna europejska instalacja krakingu ma wydajność około 400 tysięcy ton rocznie, a największe produkują około miliona ton rocznie. Surowce do produkcji olefin są różne, począwszy od lekkich gazów (na przykład etan i LPG) aż do ciekłych produktów rafineryjnych (na przykład ciężka benzyna, olej napędowy). Cięższe surowce dają na ogół większą ilość produktów ubocznych (propylen, butadien, benzen) i wymagają większych i bardziej skomplikowanych instalacji produkcyjnych. Wszystkie olefiny sprzedawane są według specyfikacji produktu a nie jego przeznaczenia, co z kolei wzmacnia międzynarodowy charakter handlu tymi substancjami

z ceną jako czynnikiem dominującym. Instalacje krakingu parowego stosują licencyjne technologie, oferowane przez kilku międzynarodowych dostawców. Ogólne rozwiązania techniczne są podobne, lecz szczegóły procesów, zwłaszcza dotyczące pieców, wynikają z właściwości wybranego surowca i produktu. Ogólnoświatowa konkurencja doprowadziła do sytuacji, w której brak jest jednej dominującej technologii, a wybór konkretnego rozwiązania podyktowany jest poprzednimi doświadczeniami, warunkami lokalnymi i całkowitymi kapitałowymi kosztami urządzeń.

Stosowany proces: Proces krakowania parą wodną jest wysoce endotermiczny (15 do 50 GJ/t etylenu), a reakcje krakingu przebiegają w piecu do pirolizy w temperaturach przekraczających 800°C. Z kolei do separacji i oczyszczania olefin wykorzystywane są procesy kriogeniczne w temperaturach osiagających -150°C oraz ciśnieniach do 35 barów. Techniczne rozwiązania instalacji uwzględniają znaczną integrację procesów w celu umożliwienia odzysku energii. Wysoka lotność oraz palność surowców i produktów stawiają ostre wymagania co do integralności i szczelności całej linii produkcyjnej, szeroko stosuje się też zawracanie do obiegu gazów z zaworów upustowych. Zabiegi te powodują, że suma strat węglowodorów w procesie krakingu wynosi w najlepszych instalacjach zaledwie 5 do 15 kg/t etylenu.

Zużycie / emisje: Duża skala prowadzonych procesów krakingu oznacza, że są one potencjalnym źródłem znaczących emisji.

Powietrze. W piecach pirolitycznych spalane są gazy o niskiej zawartości siarki (często zawierające wodór) i znaczna większość emisji do atmosfery jest wynikiem procesów spalania (CO₂, CO, NO_x). Emisje dwutlenku siarki oraz cząstek stałych pojawiają się, gdy jako paliwo stosowane są produkty krakingu o mniejszej wartości (na przykład w pomocniczych kotłach lub nagrzewnicach) oraz ze spalania warstwy koksowej osadzającej się na węzownicach pieców do pirolizy. Źródłami VOC mogą być procesy spalania, przypadkowe przecieki oraz punkty odprowadzenia gazów odpowietrzających do atmosfery.

Woda. Poza źródłami ścieków o charakterze ogólnym (na przykład woda zasilająca kotły) są trzy specyficzne strumienie ścieków, a mianowicie: woda procesowa (z chłodzenia i rozprężania pary), zużyte żrące roztwory oraz woda z bębnowego urządzenia do usuwania koksu (jeśli takie jest zainstalowane). Strumienie ścieków, które kontaktowały się z ciekłymi węglowodorami, mogą zawierać takie zanieczyszczenia jak węglowodory, rozpuszczone stałe substancje nieorganiczne oraz cząstki stałe, substancje o chemicznym lub biologicznym zapotrzebowaniu na tlen oraz śladowe ilości kationów metali.

Odpady stałe. W procesie krakingu parowego gazu lub ciężkiej benzyny wytwarzana jest względnie mała ilość odpadów stałych, ale gdy surowcem jest olej napędowy tworzą się oleiste osady. Większość stałych odpadów stanowią substancje organiczne lub koks, niemniej należy się liczyć z koniecznością okresowej utylizacji zużytych katalizatorów, adsorbentów i rozmaitych rozpuszczalników.

Najlepsze Dostępne Technologie:

Wybór procesu: Kraking parą wodną jest obecnie jedynym dostępnym prowadzonym na wielką skalą procesem służącym do produkcji pełnego zakresu niższych olefin i jest w ogólności BAT. Nie określono BAT dla surowców, choć emisje z instalacji wykorzystujących surowce gazowe są na ogół niższe niż dla instalacji pracujących na ciężkiej benzynie lub oleju napędowym.

Emisje do Atmosfery. Najważniejszą pojedynczą BAT mającą wpływ na zmniejszenie emisji do atmosfery jest wybór, sposób konserwacji oraz funkcjonowanie sprawnych pieców do pirolizy. Sprawność cieplna nowoczesnych pieców jest w zakresie 92 – 95 %, wykorzystują one gaz ziemny lub częściej gaz resztkowy (mieszanie metanu i wodoru). Piece wyposażone są w zaawansowane systemy kontroli w celu efektywnego sterowania procesem spalania oraz palniki dające bardzo niską emisję NO_x (poziom emisji dla BAT wynosi 75 - 100 mg NO_x/Nm³ – jako średnia godzinowa) lub katalityczne systemy usuwania NO_x (Selective Catalytic DeNO_x – wartość emisji dla BAT 60 - 80 mg NO_x/Nm³ – średnia godzinowa). Poziom emisji amoniaku według BAT dla nowoczesnych jednostek SCR wynosi <5 mg/m³ (średnia godzinowa) przy wysokim współczynniku zmniejszenia stężenia NO_x. W miarę starzenia się katalizatora emisja ta może być jednak wyższa.

Piecy do krakingu muszą być okresowo przedmuchiwane mieszaniną pary i powietrza w celu usunięcia warstwy koksowej. Gazy z operacji usuwania koksu kierowane są bądź do paleniska pieca lub do osobnego bębnowego urządzenia w celu oddzielenia koksu. Emisja cząstek stałych z tego urządzenia może być utrzymywana na poziomie nie przekraczającym 50 mg/Nm³ (średnia godzinowa) przy wykorzystaniu natrysku wodą lub systemów odzysku z zastosowaniem cyklonów.

Systemy wysokich położonych pochodni o dużej wydajności są charakterystycznym elementem wytwórni etylenu. Dają one możliwość bezpiecznej utylizacji węglowodorów w przypadku pojawienia się istotnych problemów produkcyjnych. Płonące pochodnie mają wpływ nie tylko na środowisko (widok, hałas) ale także przynoszą istotne straty ekonomiczne dla fabryki. BAT jest zatem minimalizacja stosowania pochodni przez używanie sprawdzonych, wysoce niezawodnych instalacji i urządzeń, zastosowanie recyklingu w stosunku do materiałów kierowanych do pochodni oraz alternatywnych dróg utylizacji (na przykład kierowanie materiału poza specyfikacją do innych części procesu produkcyjnego). Istotną rolę w maksymalizowaniu wydajności i w konsekwencji minimalizowaniu emisji gra także rozwój i stosowanie dobrej praktyki zarządzania w stosunku do eksploatacji i utrzymania ważnych zespołów fabryki. Ciągły monitoring z wykorzystaniem telewizji przemysłowej, podawanie pary wodnej z automatyczną kontrolą przepływu i proporcji oraz detekcja płomienia pilotującego są BAT prowadzącą do minimalizacji czasu pracy i ilości spalanych w pochodniach substancji. W optymalnych warunkach efektywność spalania w pochodniach wynosi 99 %.

Kwaśne gazy z dwutlenkiem węgla i dwutlenkiem siarki włącznie są usuwane z krakowanego gazu w reakcji z wodorotlenkiem sodu (w niektórych przypadkach stężenie kwaśnych gazów jest wstępnie obniżane przez regeneracyjny skrubing w roztworach amin). Emisja kwaśnych gazów może się także pojawić, gdy fabryka nie jest w stanie regenerować zużytych żrących roztworów alkalicznych lub w przypadku stosowania utleniania tych roztworów mokrym powietrzem przed odprowadzeniem do ścieków. Kiedy zużyty żrący roztwór alkaliczny jest przerabiany metodą zakwaszania, tworzy się gazowy siarkowodór, który albo jest kierowany do odpowiedniej spalarni (gdzie spala się do dwutlenku siarki) albo, rzadziej, do pobliskiej instalacji Clausa do odzysku siarki.

BAT polega na unikaniu odprowadzania do atmosfery gazów z odpowietrzania urządzeń do składowania i operowania lotnymi węglowodorami. BAT dla minimalizacji przypadkowych przecieków jest szerokie stosowanie spawanych rurociągów, stosowanie uszczelnień o wysokiej integralności dla pomp i sprężarek, stosowanie właściwych materiałów wypełniających dla zaworów odcinających i kontrolnych. Rozwiązania techniczne muszą być poparte efektywnymi systemami zarządzania w celu monitorowania emisji i jej zmniejszenia przez planowe zabiegi konserwacyjne.

Emisje do Wody. BAT dla wód ściekowych jest zastosowanie metod zintegrowanych z procesem produkcyjnym oraz recykling i dalsza przeróbka w celu maksymalizacji odzysku przed końcowym oczyszczaniem.

- BAT dla strumienia wody procesowej (ścieki z kondensacji pary rozcieńczającej używanej w piecach krakingowych) jest osobna instalacja do wytwarzania pary rozcieńczającej, gdzie strumień cieczy jest odmywany z ciężkich węglowodorów, odpędzany i zawracany do pieców po ponownym odparowaniu;
- BAT dla zużytego roztworu alkaliów może polegać na odzysku, utlenianiu mokrym powietrzem, zakwaszaniu (z następującym po nim odzyskiem siarki lub spalaniem) lub spalaniu kwaśnych gazów w pochodni;
- BAT dla końcowego oczyszczania ścieków przewiduje fizyczną separację zanieczyszczeń (na przykład separator API, separator z blachą falistą), a następnie dalsze oczyszczanie (na przykład utlenianie nadtlenkiem wodoru lub oczyszczanie biologiczne). Końcowe poziomy emisji dla BAT wynoszą (jako średnie dobowe), między innymi, 30 – 45 mg/l ChZT oraz 10 - 15 mg/l TOC (całkowity węgiel organiczny), co odpowiada 2 - 10 g/t etylenu.

Produkty uboczne / odpady stałe. BAT obejmuje: okresowe usuwanie odpadów organicznych takich jak osady z separatorów API i ich spopielenie w wyspecjalizowanym urządzeniu, utylizacja zużytego katalizatora i środka suszącego przez umieszczenie na wysypisku po uprzednim odzyskaniu metali szlachetnych, utylizacja pyłu koksowego przez umieszczenie na wysypisku w postaci uniemożliwiającej przemieszczanie się i/lub spopielenie.

Proces przykładowy: Aromaty (Rozdział 8)

Informacje ogólne: Termin „aromaty” dotyczy benzenu, toluenu, mieszaniny ksylenów, orto-ksylenu, para-ksylenu, meta-ksylenu (powszechnie znanych jako BTX). Benzen używany jest do produkcji styrenu, kumenu i cykloheksanu. Większość toluenu służy do produkcji benzenu, fenolu i diizocyjanianu toluenu. Para-ksylen przetwarzany jest na politereftalan etylenu (PET), mieszanina ksylenów jest głównie używana jako rozpuszczalnik, zaś orto-ksylen stosowany jest do wytwarzania bezwodnika ftalowego.

W 1998 roku produkcja aromatów w Europie Zachodniej wyniosła ponad 10 milionów ton o sumarycznej wartości 2,3 miliarda dolarów. Rynek aromatów jest złożony i zmienny, jako że składa się nań sześć głównych produktów wytwarzanych w różnych procesach i z różnych surowców. Rynkowe ceny aromatów są ze sobą powiązane, jak również zależą od cen surowej ropy, ciężkiej benzyny i kursów walut. Ponadto, Dyrektywa Unii Europejskiej na temat materiałów pędnych dla pojazdów (Auto-Oil Directive) ograniczyła począwszy od 01/01/2000 zawartość benzenu w benzynie samochodowej do <1 %, co z kolei spowodowało konieczność wydzielenia benzenu z frakcji surowcowych i zwiększyło produkcję benzenu w EU.

Stosowany proces: Aromaty BTX produkowane są z trzech głównych surowców: produktów reformingu rafineryjnego, produktów krakowania pirolitycznego benzyn parą wodną (pygas) oraz z benzolu otrzymanego ze zgazowania węgla. Powyższe surowce są mieszaninami aromatów, z których poszczególne substancje należy wydzielić i oczyścić, aby mogły trafić na rynek chemikaliów.

- *Benzen:* W Europie 55 % benzenu pochodzi z pirolizy benzyn, 20 % z produktów reformingu, kilka procent ze smoły węglowej a reszta z przeróbki innych związków aromatycznych. W Europie znajduje się 57 instalacji produkcyjnych o łącznej wydajności 8,1 miliona ton na rok.
- *Toluen:* W Europie 50% toluenu pochodzi z pirolizy benzyn i reformingu. 28 instalacji produkcyjnych ma sumaryczną wydajność 2760 tysięcy ton na rok.
- *Ksylen:* Głównym źródłem ksylenu są produkty reformingu. Produkcja ksylenu jest na ogół nastawiona na wytwarzanie para-ksylenu, choć większość producentów wydziela także orto-ksylen i meta-ksylen. W Europie znajduje się 11 instalacji produkcyjnych o łącznej wydajności 1850 tysięcy ton rocznie.

Wybór procesu produkcyjnego jest decyzją strategiczną, która zależy od dostępności i kosztu surowców oraz zapotrzebowania na poszczególne produkty. Ciągła zmienność dostępności surowców oraz zapotrzebowania na produkty powoduje, że każda instalacja do produkcji aromatów ma swoją unikalną konfigurację. Niemniej, przy produkcji aromatów z surowców petrochemicznych stosuje się zintegrowane procesy jednostkowe (część lub wszystkie), które umożliwiają:

- Wydzielenie aromatów (od związków nie aromatycznych) i wyodrębnienie czystych produktów przy zastosowaniu zaawansowanych fizycznych metod separacji (na przykład destylacja azeotropowa, destylacja ekstrakcyjna, ekstrakcja ciecz-ciecz, krystalizacja w niskiej temperaturze, adsorpcja, kompleksowanie przy pomocy BF_3/HF). Najszerzej stosowaną metodą jest ekstrakcja rozpuszczalnikami z późniejszą destylacją.
- Konwersję chemiczną na produkty o większej wartości przy stosowaniu takich metod jak:
 - benzen z toluenu przez hydrodealkilację (THD lub HDA),
 - benzen z toluenu i ksylenu przez dysproporcjonowanie (TDP),
 - p-ksylen z ksylenu i/lub m-ksylenu przez izomeryzację.

Instalacje produkcji aromatów mogą być lokalizowane w rafineriach lub zakładach petrochemicznych, a integracja procesów pozwala na wspólne użytkowanie systemów pomocniczych, zagospodarowanie produktów ubocznych oraz takich jednostek jak pochodnie i stacje oczyszczania ścieków. Większość instalacji produkcji aromatów została zaprojektowana i zbudowana przez międzynarodowe firmy oferujące rozwiązania technologiczne. Jest ponad 70 licencyjnych procesów oraz ponad 20 oferentów licencji i technologii, co pozwala na dopasowanie się do lokalnych warunków z uwzględnieniem źródeł zaopatrzenia i charakterystyki procesu.

Zużycie / emisje: Zużycie energii zależy będzie od zawartości aromatów we frakcji surowcowej, zakresu integracji energetycznej oraz technologii. Procesy produkcji aromatów mogą być egzotermiczne (na przykład uwodornianie) lub pochłaniające energię (na przykład destylacja), jest też wiele możliwości optymalizacji zużycia i odzysku ciepła.

Emisje z fabryki aromatów wynikają przede wszystkim z zastosowania mediów energetycznych (na przykład ciepło, para, woda chłodząca) niezbędnych w procesach separacji. Techniczne rozwiązania procesów na ogół nie przewidują odprowadzania jakichkolwiek strumieni do atmosfery i pojedyncze emisje z zasadniczych procesów pochodzą z usuwania zanieczyszczeń, odpadów powstających w procesie oraz emisji z urządzeń.

Najlepsze dostępne technologie: Wybór procesu odpowiadającego BAT jest niemożliwy, co wynika z ogromnej zależności od frakcji surowcowej i zapotrzebowania na produkty.

Emisje do atmosfery: BAT jest odpowiedni wybór lub kombinacja spośród, między innymi, następujących metod:

- optymalizacja integracji energetycznej w obrębie instalacji aromatów oraz sąsiednich,
- w nowych piecach instalować palniki o niskiej emisji NO_x (Ultra Low NO_x burners – ULNBs) lub oczyszczalniki katalityczne (SCR) dla większych pieców. Instalowanie tych urządzeń w istniejących piecach zależy od rozwiązań projektowych, rozmiaru i rozmieszczenia elementów,
- gazy z rutynowego odpowietrzania oraz zaworów bezpieczeństwa kierować do systemów odzysku lub do pochodni,
- stosować systemy pobierania próbek w konfiguracji zamkniętej pętli w celu ograniczenia ekspozycji operatora i minimalizacji etapu płukania przed pobraniem właściwej próbki,

- stosować systemy kontrolne typu „heat-off” (wyłączające ogrzewanie) aby zatrzymać dopływ ciepła oraz szybko i bezpiecznie wyłączyć instalację w celu ograniczenia ilości gazów odprowadzanych w przypadku trudności produkcyjnych,
- w przypadku usuwania zawierających węglowodory cieczy i gazów z urządzeń na czas ich konserwacji stosować zamknięte systemy rurociągów, w szczególności gdy zawartość benzenu jest >1%wag. lub innych aromatów >25 %wag.
- w przypadkach, gdy strumienie procesowe zawierają >1 %wag. benzenu lub >25 %wag. innych aromatów stosować szczelnie zamknięte pompy, lub pompy z pojedynczym uszczelnieniem i przedmuchem gazu, lub pompy z podwójnym uszczelnieniem mechanicznym lub pompy z napędem magnetycznym,
- w przypadku gdy przypadkowe przecieki powodują ekspozycję pracowników należy ręczne lub kontrolne zawory z podnoszonym trzonem wyposażyć w mieszki i pojemniki z wypełnieniem lub stosować materiał wypełniający o wysokiej integralności (na przykład włókna węglowe),
- stosować sprężarki z podwójnym uszczelnieniem mechanicznym lub z cieczą uszczelniającą kompatybilną z procesem lub z uszczelnieniem gazowym lub urządzenia nie wymagające uszczelnienia,
- spalać gazy odpadowe z procesu uwodornienia w piecu umożliwiającym odzysk ciepła,
- węglowodory aromatyczne magazynować w zbiornikach z podwójnie uszczelnioną pływającą pokrywą [EC DGXI, 1990 #16] (nie dla tak niebezpiecznych aromatów jak benzen) lub w zbiornikach ze stałą pokrywą oraz dodatkową pływającą pokrywą wewnętrzną z uszczelką o wysokiej integralności lub w zbiornikach ze stałą pokrywą i połączonymi przestrzeniami parowymi z odzyskiem par lub układem absorpcyjnym na pojedynczym odpowietrzniku,
- odpowietrzniki zbiorników z aromatami w trakcie ich napełniania lub rozładowania połączone z zamkniętym systemem odpowietrzania, napełnianie zbiorników od dołu, przesyłanie powstających par do jednostki odzyskującej parę, do paleniska lub systemu pochodni.

Emisje ścieków: BAT jest odpowiedni wybór lub kombinacja spośród, między innymi, następujących metod:

- minimalizować produkcję ścieków i maksymalizować ponowne użycie wody odpadowej,
- odzyskiwać węglowodory (na przykład przez odpędzanie parą wodną) i zawracać je jako paliwo lub do innych systemów odzysku, a fazę wodną poddać oczyszczaniu biologicznemu (po oddzieleniu olejów).

Odpady stałe: BAT jest odpowiedni wybór lub kombinacja spośród, między innymi, następujących metod:

- odzysk i ponowne użycie metali szlachetnych z zużytego katalizatora, umieszczenie nośnika katalizatora na wysypisku,
- spalanie osadów oleistych i odzysk ciepła,
- umieszczenie na wysypisku lub spopielenie zużytych adsorbentów glinokrzemianowych.

Proces przykładowy: Tlenek etylenu / Glikol etylenowy (Rozdział 9)

Informacje ogólne: Tlenek etylenu (EO) jest kluczową substancją chemiczną stosowaną do wytwarzania wielu ważnych produktów. Głównym takim produktem są glikole etylenowe (EG), a innymi ważnymi są etoksylaty, etery glikolowe i etanoloaminy.

Możliwości produkcyjne EO w Unii Europejskiej (liczone na wyjściu z reaktora) są rzędu 2500 tysięcy ton rocznie, a produkcja ulokowana jest w 14 fabrykach. Około 40 % tego EO przerabiane jest na glikole (w skali światowej jest to 70%). W europejskich instalacjach typowo prowadzi się zintegrowaną produkcję EO i EG. EO i MEG są sprzedawane na rynku

światowym według specyfikacji chemicznej, nie zaś przydatności do konkretnego zastosowania, a zatem konkurencja opiera się głównie na cenie.

Tlenek etylenu jest toksyczny i rakotwórczy dla ludzi. Gazowy EO jest palny i nawet nie zmieszany z powietrzem może ulec wybuchowemu samorzutnemu rozkładowi. Glikole etylenowe są stabilnymi, niewywołującymi korozji cieczami, które mogą spowodować jedynie lekkie podrażnienie oczu oraz skóry po wielokrotnym kontakcie.

Stosowany proces: Tlenek etylenu wytwarzany jest z etylenu i tlenu (lub powietrza) w reakcji biegnącej w fazie gazowej wobec katalizatora srebrowego. Katalizator nie jest w 100% selektywny i część etylenu przekształca się w CO₂ i wodę. Ciepło reakcji uwalniane w reaktorach do syntezy EO jest odzyskiwane i służy do wytwarzania pary stosowanej do celów grzewczych w fabryce. EO wydzielany jest ze strumienia gazów opuszczających reaktor przez absorpcję w wodzie, a następnie zateżany w kolumnie odpędowej. W procesie z zastosowaniem tlenu część gazu znajdującego się w obiegu kierowana jest na kolumnę absorpcyjną (z gorącym roztworem węgla potasu), w której następuje oddzielenie dwutlenku węgla. Jest on później usuwany z roztworu węglanów w kolumnie odpędowej.

Glikole etylenowe produkowane są w reakcji EO z wodą w podwyższonej temperaturze (typowo 150 - 250 °C). Głównym produktem jest glikol monoetylenowy (MEG), choć równolegle powstający glikol dietylenowy (DEG) oraz glikol trietylenowy (TEG) są także wartościowymi produktami. Głównym zastosowaniem MEG jest produkcja włókien poliestrowych oraz politereftalanu etylenu (PET).

Zużycie / emisje: Znaczący wpływ na zużycie surowców i energii, a także na powstawanie odpadów gazowych, ścieków, produktów ubocznych oraz pozostałych odpadów może mieć selektywność katalizatora do syntezy EO. Główne strumienie ścieków z procesu EO / EG to:

- Strumień **odprowadzanego CO₂** zawierający CO₂ (ze śladami etylenu i metanu), który powstał w reaktorze do syntezy EO. Jest on odzyskiwany w celach handlowych lub utleniany termicznie / katalitycznie;
- Strumień **substancji inertnych** powstaje z usuwania substancji inertnych obecnych we wprowadzonym do procesu etylenie i tlenie. Zawiera głównie węglowodory i typowo jest stosowany jako paliwo;
- Strumień **ciężkich glikoli**, które są produktem ubocznym i często stanowią produkt handlowy;
- Strumień **wodny** tworzą połączone wody ściekowe z całej instalacji EO/EG. Są one przesyłane do oczyszczalni biologicznej w celu usunięcia niewielkich ilości rozpuszczalnych w wodzie węglowodorów (głównie glikoli);
- Głównym źródłem **odpadów stałych** jest zużyty katalizator do syntezy EO (jest on okresowo wymieniany w miarę spadku aktywności i selektywności). Zużyty katalizator przesyłany jest do firmy zewnętrznej zajmującej się odzyskiem srebra, a obojętny nośnik podlega utylizacji.

Najlepsze Dostępne Technologie:

Proces: Procesem według BAT dla **tlenku etylenu** jest bezpośrednie utlenianie etylenu czystym tlenem (ze względu na niższe zużycie etylenu oraz wytwarzanie mniejszej ilości gazów resztkowych). Procesem według BAT dla **glikolu etylenowego** jest hydroliza EO (w warunkach maksymalizujących produkcję pożądanego glikolu (glikoli) i minimalizujących zużycie energii).

Emisje do Atmosfery: Metody zapobiegające wydobywaniu się EO na zewnątrz i narażeniu personelu na kontakt z EO są także BAT z punktu widzenia ochrony środowiska.

BAT dla odprowadzanego CO₂ jest jego odzysk w celach handlowych. Jeśli nie jest to możliwe, BAT jest minimalizowanie emisji CO₂, metanu i etylenu przez stosowanie bardziej skutecznego katalizatora utleniania, obniżenie zawartości metanu i etylenu przed odpędzaniem CO₂ i/lub kierowanie strumienia CO₂ do instalacji termicznego lub katalitycznego utleniania.

BAT dla substancji inertnych jest ich użycie jako gazowego paliwa w celu odzysku energii lub spalania w pochodni (poziom emisji EO zmniejsza się typowo do < 1 mg EO/Nm³ – średnia godzinowa). Jeśli reakcja syntezy EO prowadzona jest z użyciem powietrza a nie czystego tlenu, BAT polega na odprowadzeniu nadmiaru substancji inertnych do drugiego reaktora utleniania w celu przekształcenia większości pozostałego etylenu w EO.

BAT dla zawierających EO gazów z odpowietrzania jest:

- skrubing wodny do poziomu <5 mg EO/Nm³ (średnia godzinowa), a następnie odprowadzenie do atmosfery (dla gazów o niskiej zawartości metanu i etylenu),
- skrubing wodny i zawracanie do procesu (dla gazów o znaczącej zawartości metanu i etylenu),
- metody zmniejszania ilości tych gazów (na przykład wyrównywanie ciśnień i zawracanie par przy operacjach magazynowania i załadunku).

Emisje do Wody: BAT dla zmniejszenia emisji do wody polega na zateżaniu poszczególnych strumieni ścieków z odzyskiem ciężkich substancji organicznych (w celu sprzedaży lub spalania) i skierowaniu pozostałych ścieków do oczyszczalni biologicznej. Zastosowanie BAT pozwala na osiągnięcie poziomu emisji 10 - 15g TOC (całkowity węgiel organiczny) na tonę EO wychodzącego z reaktora.

Produkty uboczne i odpady stałe:

- BAT dla ciężkich glikoli polega na minimalizacji ich powstawania w procesie i maksymalizacji ich sprzedaży w celu ograniczenia konieczności ich utylizacji (na przykład przez spoielenie).
- BAT dla zużytego katalizatora do syntezy EO jest optymalizacja żywotności katalizatora, a następnie odzysk srebra przed odpowiednią utylizacją (na przykład na wysypisku odpadów stałych).

Proces przykładowy: Formaldehyd (Rozdział 10)

Informacja ogólna: Formaldehyd jest szeroko stosowany do syntezy wielu produktów (na przykład żywice, farby) bądź jako stuprocentowe polimery formaldehydu, bądź jako produkty reakcji z innymi substancjami. Całkowite możliwości produkcyjne w Europie wynoszące 3100 tysięcy ton rocznie rozłożone są na 68 instalacji w 13 Krajach Członkowskich. Formaldehyd jest toksyczny i podejrzewany o właściwości rakotwórcze w wyższych stężeniach, lecz ze względu na silne właściwości drażniące, możliwości ekspozycji człowieka na wysokie stężenia są z natury ograniczone. W celu ograniczenia możliwości ekspozycji pracowników należy wprowadzić surowe zasady pracy z formaldehydem

Stosowany proces: Formaldehyd produkowany jest z metanolu metodą katalitycznego utlenienia w warunkach niedomiaru powietrza („proces srebrowy”) lub nadmiaru powietrza („proces tlenkowy”). Istnieją dalsze możliwości prowadzenia procesu srebrowego z całkowitą lub częściową konwersją metanolu. Wszystkie sposoby prowadzenia procesu mają swoje wady i zalety, a produkcja formaldehydu w Europie jest w przybliżeniu równo podzielona między metodę srebrową i tlenkową.

Zużycie / emisje: Główne dwa media w procesie to elektryczność i para, a ich zużycie ma bezpośredni związek z selektywnością procesu. Selektywność procesu jest z kolei funkcją strat węgla (jako CO i CO₂) w reaktorach. Im niższa strata węgla tym wyższa selektywność. Niemniej, pełne utlenianie węgla jest bardzo egzotermiczne (w porównaniu z reakcjami syntezy formaldehydu) tak, że wysokie straty węgla powodują produkcję większej ilości pary. Słaby katalizator wytwarza zatem duże ilości pary, co jednak bardzo niekorzystnie wpływa na zużycie metanolu.

Emisje do atmosfery: Zarówno dla procesu srebrowego, jak i tlenkowego jedynym strumieniem gazów odpadowych jest gaz resztkowy z kolumny absorpcji formaldehydu. Głównymi zanieczyszczeniami są formaldehyd, metanol, CO i eter dimetylowy. Dalsze emisje mogą być związane z odpowietrzaniem zbiorników magazynowych i przypadkowymi przeciekami.

Emisje ścieków: W rutynowych warunkach pracy zarówno proces srebrowy, jak i tlenkowy nie wytwarzają znaczących ilości ciekłych strumieni odpadowych. Wiele okazjonalnych wycieków można zawrócić do procesu w celu rozcieńczenia produkowanego formaldehydu.

Odpady stałe: Jest niewiele informacji na temat stałych odpadów powstających w warunkach normalnej pracy instalacji. Niemniej, będzie tam zużyty katalizator, narastająca warstwa paraformaldehydu i zużyte filtry.

Najlepsze Dostępne Technologie: Metoda według BAT może być zarówno proces srebrowy, jak i tlenkowy. Wybór rodzaju procesu zależy będzie od takich czynników jak zużycie metanolu i jego cena, założona wielkość produkcji fabryki, fizyczny rozmiar instalacji, zużycie energii elektrycznej, produkcja pary oraz cena i żywotność katalizatora. BAT jest optymalizacją bilansu energetycznego z uwzględnieniem cech konkretnej lokalizacji.

Emisje do atmosfery:

- BAT dla strumieni z odpowietrzników absorbera, zbiorników magazynowych, systemów załadunku i rozładunku jest odzysk (na przykład kondensacja, skrubler wodny) i/lub usuwanie w dedykowanej lub zcentralizowanej spalarni w celu uzyskania emisji formaldehydu < 5 mg/Nm³ (średnia dobową).
- BAT dla gazów resztkowych z absorbera z **procesu srebrowego** jest odzysk energii w silniku lub urządzeniu do utleniania termicznego w celu uzyskania emisji:
 - tlenku węgla 50 mg/Nm³ jako średnia dobową (0,1 kg/t formaldehydu 100 %),
 - tlenków azotu (jako NO₂) 150 mg/Nm³ jako średnia dobową (0,3 kg/t formaldehydu 100 %).
- BAT dla gazów resztkowych z absorbera z **procesu tlenkowego** jest utlenianie katalityczne w celu uzyskania emisji tlenku węgla <20 mg/Nm³ jako średnia dobową (0,05 kg/t formaldehydu 100 %) oraz tlenków azotu (jako NO₂) <10 mg/Nm³ jako średnia dobową.
- BAT dla projektowania zbiorników magazynowych metanolu jest zmniejszenie strumieni z odpowietrzników przy pomocy takich metod jak zwrotne przewietrzanie w trakcie załadunku i rozładunku.
- BAT dla strumieni z odpowietrzników zbiorników magazynowych metanolu i formaldehydu obejmuje: termiczne / katalityczne utlenianie, adsorpcję na węglu aktywnym, absorpcję w wodzie, zwracanie do procesu oraz połączenie z wlotem dmuchawy podającej powietrze do procesu.

BAT dla **ścieków** jest maksymalizacja ponownego użycia wody odpadowej do rozcieńczenia roztworów formaldehydu lub, gdy ponowne użycie nie jest możliwe, oczyszczanie biologiczne.

BAT dla **zużytego katalizatora** jest po pierwsze maksymalizować czas pracy katalizatora przez optymalizację parametrów reakcji, a po drugie odzysk metalu z całego zużytego katalizatora.

BAT dla narastającej warstwy **paraformaldehydu** jest zapobieganie jej powstawaniu na urządzeniach procesowych przez optymalizację ogrzewania, izolację i przepływ cyrkulacyjny oraz recykling wszystkich nieuniknionych ilości.

Proces przykładowy: Akrylonitryl (Rozdział 11)

Informacje ogólne: Akrylonitryl jest pośrednim monomerem używanym na całym świecie w wielu zastosowaniach. W Europie głównym zastosowaniem akrylonitrylu jest produkcja włókien akrylowych, a drugim z kolei ważnym zastosowaniem jest produkcja ABS. Na obszarze UE znajduje się siedem działających instalacji produkcyjnych akrylonitrylu, których sumaryczne zdolności produkcyjne wynoszą 1165 tysięcy ton rocznie.

Stosowany proces: 95 % światowych zdolności produkcyjnych akrylonitrylu to proces BP/SOHIO, który też jest stosowany we wszystkich europejskich instalacjach. Proces polega na egzotermicznym utlenianiu propylenu w fazie gazowej w obecności nadmiaru amoniaku. Proces biegnie wobec katalizatora, którego złożę jest fluidyzowane strumieniem powietrza. Głównej reakcji towarzyszy powstawanie kilku produktów ubocznych, z których trzy najważniejsze to:

- cyjanowodór, który jest przetwarzany na miejscu na inne produkty, sprzedawany jako półprodukt (jeśli możliwe jest jego zastosowanie), usuwany przez spalanie lub też stosuje się kombinację tych trzech metod,
- acetonitryl, który jest oczyszczany i sprzedawany jako produkt i/lub niszczone przez spalanie,
- siarczan amonu, który jest albo odzyskiwany jako produkt (na przykład jako nawóz) lub niszczone w innym miejscu na terenie zakładu.

Zużycie surowców i energii w procesie produkcji akrylonitrylu zależy od takich czynników jak dobór katalizatora, wielkość produkcji i konfiguracja instalacji wydzielania produktu. Głównymi surowcami są propylen i amoniak, choć zużycie katalizatora jest także znaczące.

Utlenianie propylenu wobec amoniaku jest reakcją wysoce egzotermiczną. Instalacje wytwarzające akrylonitryl są najczęściej eksporterami energii, choć część z niej służy do wytwarzania wysokociśnieniowej pary napędzającej kompresory powietrza i dostarczającej energii dla urządzeń wydzielania i oczyszczania produktu. Wielkość eksportowanej energii wynosi 340 - 5700 MJt na tonę akrylonitrylu, w związku z czym gospodarka energetyczna na obszarze całej fabryki chemicznej jest tu zagadnieniem kluczowym.

Na etapie zasadniczej reakcji chemicznej powstaje woda i sposób jej odprowadzania jest krytyczną częścią projektu każdej instalacji. Stosowane są rozmaite rozwiązania techniczne, a w najszerszej stosowanej metodzie wykorzystuje się zateżanie zanieczyszczeń metodą odparowania. Stężony strumień zanieczyszczeń może być spalony lub zawrócony do innych części procesu w celu maksymalizowania odzysku produktów, które można sprzedać (przed spalaniem zanieczyszczonego strumienia). Strumień „czystej” wody jest odzyskiwany z procesów zateżania i oczyszczany dodatkowo, na ogół w biologicznych oczyszczalniach ścieków.

Reakcyjne gazy odpadowe po procesie absorpcji produktu zawierają substancje niekondensujące (na przykład azot, tlen, tlenek węgla, dwutlenek węgla, propylen, propan) jak również parę wodną i ślady zanieczyszczeń organicznych. Do ich oczyszczania można stosować metodę termicznego lub katalitycznego utleniania.

Instalacje produkcyjne akrylonitrylu mogą być wyposażone w urządzenia do spielania pozostałości poprocesowych jak również do spalania cyjanowodoru. Ilość i skład gazów odprowadzanych do komina zależy od zastosowanych urządzeń zewnętrznych oraz dostępności odbiorców cyjanowodoru. Na ogół nie stosuje się dodatkowej obróbki gazów odprowadzanych do komina (z wyjątkiem odzysku ciepła).

Przy przechowywaniu oraz użytkowaniu akrylonitrylu i cyjanowodoru bardzo ważne są kwestie bezpieczeństwa ze względu na ich niebezpieczne właściwości.

Najlepsze Dostępne Technologie: Procesem odpowiadającym BAT jest utlenianie propylenu wobec amoniaku w reaktorze fluidalnym a następnie wydzielenie akrylonitrylu. Dla głównych produktów ubocznych (cyjanowodor, acetonitryl i siarczan amonu) BAT może być ich odzysk i sprzedaż, choć zależy to od lokalnych okoliczności. Instalacje do odzysku / niszczenia produktów ubocznych muszą być dostępne w każdym przypadku.

BAT dla gazów odpadowych po absorpcji polega na zmniejszeniu ich ilości przez opracowanie i zastosowanie bardziej wydajnego katalizatora oraz optymalizację warunków prowadzenia reakcji. BAT jest zatem rozkład związków organicznych (aby docelowo uzyskać stężenie akrylonitrylu $< 0,5 \text{ mg/Nm}^3$ – średnia godzinowa) w przewidzianej do tego celu instalacji utleniania termicznego lub katalitycznego, lub też w typowej instalacji do spielania, lub też w kotłowni. We wszystkich przypadkach BAT zakłada odzysk ciepła (związany na ogół z produkcją pary).

BAT dla rozmaitych strumieni z odpowietrzników jest skierowanie do systemu oczyszczania gazów resztkowych z absorbera lub do wspólnego systemu pochodni w celu całkowitego zniszczenia substancji organicznych. Inne strumienie z odpowietrzników mogą być kierowane do skrubera (aby uzyskać docelowe stężenie akrylonitrylu $< 5 \text{ mg/Nm}^3$ – wartość średnia godzinowa), aby umożliwić recykling odzyskanych składników.

Zanieczyszczone wody ściekowe obejmują ścieki z sekcji gaszącej (zawierające siarczan amonowy), dolny odciek z kolumny odpędowej oraz strumienie z przerwanych operacji. BAT polega na krystalizacji siarczanu amonu w celu sprzedaży jako nawozu.

BAT dla wód ściekowych jest wstępna obróbka przez destylację w celu usunięcia lekkich węglowodorów oraz zateżenia i separacji węglowodorów ciężkich, co z kolei zmniejsza ilość substancji organicznych kierowanych do właściwego procesu oczyszczania. BAT dla oddzielonych strumieni lekkich i ciężkich węglowodorów jest dalsza obróbka w celu odzyskania użytecznych składników (na przykład acetonitrylu), a następnie spielenie pozwalające na odzysk energii.

BAT dla wód ściekowych jest ich oczyszczanie w dedykowanej, zcentralizowanej lub zewnętrznej oczyszczalni ścieków z zastosowaniem oczyszczania biologicznego pozwalającego wykorzystać wysoką biodegradowalność zanieczyszczeń organicznych. Poziom emisji wynikający z zastosowania BAT wynosi $0,4 \text{ kg TOC}$ (całkowity węgiel organiczny) na tonę akrylonitrylu.

Proces przykładowy: EDC / VCM (Rozdział 12)

Informacje ogólne: EDC (1,2-dichloroetan) stosowany jest głównie do produkcji chlorku winylu (VCM), który z kolei prawie w całości wykorzystywany jest do produkcji polichlorku winylu (PVC). Proces EDC/VCM jest często zintegrowany z instalacjami produkującymi chlor ze względu na problemy z transportem chloru oraz dlatego, że łańcuch procesów EDC/VCM/PVC (wytwarzanie polichlorku winylu) jest największym pojedynczym odbiorcą

chloru. W Unii Europejskiej znajduje się 30 instalacji produkcyjnych EDC/VCM o sumarycznej zdolności produkcji 5,61 milionów ton chlorku winylu na rok.

Stosowany proces: W procesie wykorzystującym etylen EDC powstaje przez bezpośrednie chlorowanie etylenu (w procesie wysoko- lub niskotemperaturowym) lub przez chlorowanie etylenu przy pomocy HCl i tlenu (oksychlorowanie). Surowy EDC jest płukany, suszony i oczyszczany z wykorzystaniem katalitycznego lub termicznego utleniania. Czysty, suchy EDC jest rozkładany termicznie w piecach krakingowych na chlorek winylu oraz HCl. Chlorek winylu jest oczyszczany metodą destylacji (usunięcie HCl oraz nieprzereagowanego EDC).

Kiedy cały HCl powstały z krakingu EDC jest zużywany w sekcji oksychlorowania i kiedy ani EDC, ani HCl nie jest importowany lub eksportowany, instalacja syntezy VCM nazywana jest „jednostką zbilansowaną”. Dzięki równoczesnemu stosowaniu do produkcji EDC zarówno bezpośredniego chlorowania, jak i oksychlorowania jednostki zbilansowane osiągają znaczny stopień wykorzystania produktów ubocznych. Ze względu na połączenie reakcji wysoce egzotermicznych (bepośrednie chlorowanie i oksychlorowanie) z tymi, które zużywają energię (kraking EDC, separacja EDC i VCM), są też możliwości odzysku energii.

Zużycie / emisje: Głównymi surowcami są etylen, chlor, tlen (powietrze) i, w zależności od konfiguracji procesu, energia.

VCM, jako związek rakotwórczy, jest zanieczyszczeniem **powietrza**, któremu poświęca się szczególną uwagę, lecz są także inne zanieczyszczenia jak EDC i chlorowane węglowodory (na przykład czterochlorek węgla).

Głównymi zanieczyszczeniami **wody** są lotne i trudno lotne chlorowane związki organiczne (na przykład EDC), związki organiczne oraz katalizator miedziany.

W procesie destylacji EDC powstają **ciekłe pozostałości** będące mieszaniną cięższych (na przykład chlorowane związki cykliczne i aromatyczne z włączeniem składników mogących tworzyć dioksyny – głównie izomery i pochodne oktachlorodibenzofuranu z oksychlorowania) i lżejszych frakcji (chlorowane węglowodory C₁ i C₂).

Głównymi **odpadami stałymi** są zużyty katalizator oksychlorowania, pozostałości po bezpośrednim chlorowaniu, koks z krakingu termicznego i zużyte wapno (w niektórych fabrykach stosowane do zobojętnienia VCM).

Najlepsze dostępne technologie: W kategoriach **wyboru procesu** są następujące BAT:

- BAT dla całościowego procesu produkcji EDC/VCM jest chlorowanie etylenu.
- BAT dla chlorowania etylenu może być zarówno bezpośrednie chlorowanie jak i oksychlorowanie.
- dla bezpośredniego chlorowania BAT może być zarówno wariant wysoko- jak i niskotemperaturowy.
- dla oksychlorowania etylenu możliwy jest wybór utleniacza (dla nowych instalacji BAT jest stosowanie tlenu, które także może być BAT dla istniejących instalacji wykorzystujących powietrze) oraz typu reaktora (za BAT uważa się zarówno reaktor stały jak i ze złożem fluidalnym).
- należy optymalizować bilans procesu (źródła i odpływy EDC/HCl) w celu maksymalizacji recyklingu strumieni procesowych oraz dążyć do uzyskania pełnego zrównoważenia procesu.

Zanieczyszczenia powietrza: BAT dla głównych strumieni gazów odprowadzanych z procesu jest:

- odzysk etylenu, EDC, VCM i innych chlorowanych związków organicznych przez bezpośredni recykling, wymrażanie / kondensację, absorpcję w rozpuszczalnikach lub adsorpcję na nośnikach stałych,
- zastosowanie termicznego lub katalitycznego utleniania w celu uzyskania stężenia w gazie resztkowym (jako średnie dobowe): EDC + VCM < 1 mg/Nm³, dioksyna < 0,1 ng iTEQ/Nm³, HCl < 10 mg/Nm³,
- odzysk energii oraz HCl ze spalania chlorowanych związków organicznych,
- stosowanie ciągłego pomiaru on-line zawartości O₂ i CO w emitowanych gazach oraz okresowego pobierania próbek do analizy na zawartość C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl, oraz dioksyny.

BAT dla przypadkowych przecieków jest ograniczenie emisji lotnych węglowodorów chlorowanych do < 5 kg/h, zawartości EDC w atmosferze zakładu < 2 ppm oraz VCM w atmosferze zakładu < 1 ppm.

Zanieczyszczenia wody: BAT dla wstępnego oczyszczania ścieków jest:

- odpędzanie parą lub gorącym powietrzem chlorowanych związków organicznych do stężenia < 1 mg/l i kierowanie gazów odpędowych do kondensacji i odzysku lub spalania
- flokulacja, sedymentacja i filtracja trudniej lotnych chlorowanych związków organicznych zaadsorbowanych na cząstkach stałych
- wytrącanie alkaliami i sedymentacja (lub elektroliza) do uzyskania stężenia miedzi < 1 mg/l.

BAT dla ostatecznej obróbki ścieków jest oczyszczanie biologiczne w celu uzyskania: sumy chlorowanych węglowodorów 1 mg/l, miedzi całkowitej 1 mg/l, ChZT 125 mg/l (50 - 100 przy podwójnej nitrifikacji-denitrifikacji), dioksyn 0,1 ng iTEQ/l, heksachlorobenzenu + pentachlorobenzenu 1 µg/l, heksachlorobutadienu 1 µg/l.

BAT dla produktów ubocznych (pozostałości) jest minimalizacja ich tworzenia przez dobór katalizatora i warunków prowadzenia procesu oraz maksymalizacja ich zastosowania jako surowców.

BAT dla odpadów stałych jest ich minimalizacja i zwracanie do procesu. BAT dla osadu z oczyszczalni ścieków oraz osadów koksowych z krawingu EDC jest ich spopielenie w dedykowanej spalarni lub ogólnej spalarni przeznaczonej dla odpadów niebezpiecznych.

Proces przykładowy: Diizocyjania Tolenu (Rozdział 13)

Informacje ogólne: Izocyjaniany, a w szczególności diizocyjania toluenu (TDI), są ważnymi produktami handlowymi, gdyż są stosowane do wytwarzania poliuretanów (na przykład elastyczne pianki, tworzywa sztuczne i farby dla przemysłu meblarskiego, samochodowego i wyrobów powszechnego użytku). W 1991 roku szacowane światowe możliwości produkcyjne TDI wynosiły 940 tysięcy ton. Europejskie możliwości produkcyjne w roku 2001 wynosiły 540 tysięcy ton, a instalacje produkcyjne zlokalizowane były w Belgii, Niemczech, Francji i Włoszech.

Stosowany proces: Proces produkcji TDI składa się z następujących etapów: nitrowanie toluenu, uwodornianie (redukcja) dinitrotoluenu (DNT) oraz działanie fosgenem w roztworze na powstałą toluenodiaminę (TDA). Ważny jest dobór warunków reakcji z fosgenem ze względu na reaktywność powstających grup izocyjanianowych i możliwość reakcji ubocznych.

Zużycie / emisje: Surowcami są przede wszystkim toluen i kwasy do mieszaniny nitrującej (dla otrzymania pośredniego DNT), wodór (dla redukcji DNT do TDA) oraz fosgen (dla reakcji syntezy TDI z TDA). Stosowane w procesie katalizatory i rozpuszczalniki w większości są zawracane do procesu. Głównymi zanieczyszczeniami powietrza są związki organiczne (na przykład toluen, TDA, rozpuszczalniki), NO_x oraz HCl. Głównymi zanieczyszczeniami wody są związki organiczne (na przykład nitrowane aromaty) i siarczany. Proces uwodornienia wytwarza pozostałości po destylacji i zużyty katalizator. Reakcja z fosgenem zostawia pozostałości po destylacji, zanieczyszczony rozpuszczalnik i węgiel aktywny, które są utylizowane metodą spopielenia.

Najlepsze Dostępne Technologie: Proces według BAT oparty jest na wykorzystaniu fosgeny i toluenu.

BAT dla zużycia surowców i ich recyklingu jest:

- optymalizować ponowne wykorzystanie chlorowodoru oraz kwasu siarkowego (synteza DNT)
- optymalizować odzysk energii z reakcji egzotermicznych (o ile nie wpływa to na wydajność) oraz spalania gazów odpadowych (na przykład spalarnia z rekuperatorem).

BAT dla gazów odpadowych jest ich obróbka w skrubkach (w szczególności w celu usunięcia fosgeny, chlorowodoru i lotnych związków organicznych) lub termiczne spopielenie związków organicznych i tlenków azotu. Gdy stężenie związków organicznych jest niskie można stosować inne metody jak na przykład węgiel aktywny. Tlenki azotu można eliminować także przez częściowe utlenienie. BAT jest także każda równoważna kombinacja wymienionych metod oczyszczania. Zastosowanie tych metod pozwala na uzyskanie następujących poziomów emisji (jako średnich godzinowych): <0,5 mg/m³ fosgeny, <10 mg/m³ chlorowodoru oraz dla spalarni <20 mg całkowitego węgla na m³.

BAT dla ścieków z nitrowania jest:

- ograniczyć ilość ścieków i emisję azotanów i azotynów przez optymalizację procesu syntezy DNT (ilość ścieków < 1 m³/t),
- maksymalizować ponowne użycie wody procesowej,
- usunięcie nitrowanych związków aromatycznych (DNT, di- oraz trinitrokrezole) w celu zmniejszenia obciążenia substancjami organicznymi (< 1 kg całkowitego węgla na tonę DNT) oraz umożliwienia biodegradacji (> 80 % rozkładu według testu Zahna-Wellensa). Końcowe oczyszczanie biologiczne w celu usunięcia ChZT i TOC (całkowitego węgla) oraz azotanów,
- spopielenie (zamiast wstępnej obróbki ścieków i oczyszczania biologicznego).

BAT dla ścieków z uwodornienia jest:

- usunięcie nitrowanych związków aromatycznych przez odpędzanie, destylację i/lub ekstrakcję ścieków,
- ponowne użycie wstępnie oczyszczonej wody procesowej. Ilość ścieków < 1 m³/t TDA,
- Spopielenie (zamiast wstępnej obróbki ścieków i oczyszczania biologicznego).

BAT dla ścieków z reakcji z fosgenem jest:

- optymalizacja procesu w celu zmniejszenia ilości zanieczyszczeń do poziomu <0,5 kg TOC na tonę TDI przed oczyszczalnią biologiczną.

BAT dla bezpiecznego funkcjonowania zakładu polega na częściowym odizolowaniu od otoczenia najbardziej szkodliwych składników procesu lub zastosowaniu środków zmniejszających skutki ewentualnego wycieku fosgeny (na przykład kurtyna parowa lub amoniakalna).

W **Uwagach końcowych (Rozdział 14)** dokumentu BREF stwierdzono, że wymiana informacji na temat LVOC była w ogólności bardzo udana. Uzyskano wysoki stopień zgodności i dokument nie zawiera podzielonych opinii. Udostępnionych zostało wiele informacji, a w spotkaniach uczestniczyli aktywnie przedstawiciele przemysłu i Krajów Członkowskich. Ze względu na różnorodność procesów LVOC dokument BREF nie podaje bardzo szczegółowej analizy całego sektora LVOC lecz jest pierwszą dobrą próbą zdefiniowania BAT w sposób ogólny oraz dla wybranych procesów przykładowych.

Kluczowymi datami dla wymiany informacji był rok 1997 – „Paris Workshop”, spotkanie początkowe w kwietniu 1999 i drugie spotkanie TWG w maju 2001. Przygotowanie wstępnej wersji BREF zajęło więcej czasu niż się spodziewano ze względu na opóźnienia w opracowaniu danych i pisaniu cząstkowych raportów przez członków TWG. Pierwsza wersja tekstu ukazała się w czerwcu 2000, do której członkowie TWG przysłali prawie 800 uwag - wszystkie w wersji elektronicznej, co znacznie ułatwiło ich opracowanie. Ponadto, po załączeniu tych uwag w formie przypisów do decyzji EIPPCB, powstał przejrzysty obraz sposobu wprowadzania uwag do tworzonego dokumentu. Druga wersja tekstu opublikowana w grudniu 2000 otrzymała 700 uwag.

Zasadniczym punktem dyskusji było uzyskanie porozumienia na temat Ogólnych BAT dla zanieczyszczeń powietrza i wody, które powinny być na tyle elastyczne, aby objąć wszystkie procesy LVOC i zarazem wystarczająco szczegółowe, aby stanowiły podstawę wydawania zezwoleń. Utrudnieniem był brak danych na temat wielkości kosztów i emisji oraz równoczesne przygotowywanie poziomych dokumentów BREF (zwłaszcza BREF na temat „Gospodarka ściekami i gazami odpadowymi oraz ich oczyszczanie w przemyśle chemicznym”).

Do dyskusji przedstawiono ponad 150 pozycji różnych materiałów technicznych, należy też odnotować dobry obieg informacji między sektorami przemysłowymi LVOC. Rozdziały dotyczące procesów przykładowych wiele zawdzięczają raportom przygotowanym przez CEFIC oraz ich znaczącemu wkładowi w koordynowanie przeglądów prowadzonych w Europie procesów produkcyjnych (często po raz pierwszy). Ponadto, znaczący wkład wniosły także takie kraje jak Austria, Finlandia, Niemcy, Włochy, Niderlandy, Szwecja i Zjednoczone Królestwo, wymienione nie w kolejności ważności ich wkładu.

Na płaszczyźnie roboczej „Members' Workspace” umieszczonej na stronie internetowej EIPPCB znalazło się ponad 140 dokumentów roboczych. Na drugim spotkaniu TWG (maj 2001) stwierdzono, że dokumenty te były otwierane przy różnych okazjach w sumie ponad tysiąc razy. Dowodzi to wysokiej aktywności TWG dobrze wykorzystującej elektroniczne forum wymiany informacji stworzone przez „Members' Workspace”.

Sektor LVOC wykorzystuje dobrze sprawdzone procesy i rozdział **Nowe Technologie (Rozdział 15)** nie wskazał na możliwość rychłego pojawienia się jakichkolwiek zmian w technologii. W związku z powyższym nie należy spodziewać się nacisku na uaktualnienie BREF, który jednak powinien być zmodyfikowany w świetle sposobu jego użytkowania (zwłaszcza rozdział na temat Ogólnych BAT). W przyszłej wymianie informacji zaleca się rozważenie szeregu zagadnień, a mianowicie:

- Procesy przykładowe – należy dać pierwszeństwo procesom produkcyjnym 2-etyloheksanolu, fenolu, kwasu adypinowego oraz głównym produktom LVOC takim jak etylobenzen, styren i tlenek propylenu. Zaleca się także przeanalizowanie zakresu opisu procesu TDI oraz rozważenia metodologii wyboru procesów przykładowych;
- Zagadnienia wspólne z innymi dokumentami BREF – przejrzeć BREF dla LVOC pod względem luk i powtórzeń, skoro dostępna jest pełna seria poziomych dokumentów BREF oraz BREF dla przemysłu chemicznego;

- Całkowita Ocena Ścieków – może mieć większą wartość dla wód ściekowych z procesów LVOC;
- Dane na temat emisji i zużycia – zebrać więcej danych ilościowych i ustalić metodologię dla kryteriów oddziaływania na środowisko;
- Dane na temat kosztów – zebrać więcej danych na temat kosztów oraz opracować standardową metodę przeliczania kosztów;
- Inne zagadnienia i rodzaje zanieczyszczeń – dostarczyć więcej informacji na temat drgań, hałasu, likwidacji zakładu oraz zapobiegania wypadkom;
- Strategia chemiczna – rozważyć, jak BREF odnosi się do strategii UE w kwestii obniżenia ryzyka związanego z substancjami chemicznymi;
- Oddzielne dokumenty na temat przykładowych procesów – rozważyć, czy nie byłoby lepiej podzielić BREF na zasadniczy dokument ogólny oraz szereg szczegółowych dokumentów na temat procesów przykładowych;
- System klasyfikacji zanieczyszczeń powietrza – zalecono zespołowi zajmującemu się ochroną środowiska (Environment DG), aby rozważył potrzebę opracowania standardowego europejskiego systemu klasyfikacji zanieczyszczeń powietrza;
- Szersze znaczenie procesów przykładowych – rozważyć, czy jest potrzeba rozwinięcia skrótowych opisów procesów oraz Ogólnych BAT w celu dostarczenia większej ilości informacji na temat procesów innych niż przykładowe;
- Biotechnologia – jest to obszar gwarantujący dalsze badania i rozwój i należy na niego zwrócić uwagę;
- Wartości progowe dla przypadkowych przecieków wymagających naprawy – rozważenie różnic w punktach widzenia CEFIC oraz Niderlandów w celu ewentualnego ustalenia wspólnego podejścia.