

STRESZCZENIE

Niniejszy dokument pomocniczy dotyczący najlepszych dostępnych technik w przemyśle chlorowo-alkalicznym odzwierciedla wymianę informacji dokonaną zgodnie z art. 16 ust. 2 dyrektywy Rady 96/61/WE. Dokument ten powinien być rozpatrywany w świetle przedmowy, która określa jego cel i sposób wykorzystania.

Przemysł chlorowo-alkaliczny

Przemysł chlorowo-alkaliczny zajmuje się produkcją chloru (Cl_2) oraz alkaliów – wodorotlenku sodowego (NaOH) lub wodorotlenku potasowego (KOH) – za pomocą elektrolizy roztworu soli. Podstawowe technologie zastosowane w produkcji chlorowo-alkalicznej to elektroliza w elektrolizerze rtęciowym, przeponowym lub membranowym głównie z wykorzystaniem jako surowca chlorku sodowego (NaCl) lub w mniejszym stopniu z wykorzystaniem chlorku potasu (KCl) do produkcji wodorotlenku potasowego.

Zarówno proces przeponowy (ogniwo z Griesheim, 1885) jak i proces rtęciowy (ogniwo Castnera-Kellnera, 1892) został wprowadzony pod koniec dziewiętnastego wieku. Stosunkowo niedawno (1970) opracowano proces membranowy. Każdy z tych procesów stosuje inną metodę oddzielenia chloru wyprodukowanego przy anodzie od sody kaustycznej i wodoru wyprodukowanych pośrednio lub bezpośrednio przy katodzie. Obecnie 95% światowej produkcji chloru uzyskuje się za pomocą procesu chlorowo-alkalicznego.

Geograficzna dystrybucja procesów chlorowo-alkalicznych na świecie jest zdecydowanie niejednorodna (zdolność produkcyjna chloru):

- Europa Zachodnia - dominacja procesu rtęciowego (czerwiec 2000): 55%
- Stany Zjednoczone - dominacja procesu przeponowego: 75%
- Japonia - dominacja procesu membranowego: >90%

Pozostała zdolność produkcyjna chloru w Europie Zachodniej (czerwiec 2000) składa się w 22% z procesu przeponowego, w 20% z procesu membranowego i w 3% z innych procesów.

Od lat czterdziestych dwudziestego wieku, produkcja chloru znacznie wzrosła ze względu na rosnący popyt na tworzywa sztuczne, głównie polichlorek winylu (PVC) i poliuretany. Produkcja chlorowanych związków aromatycznych (np. chlorobenzenu do syntezy fenolu), tlenku propylenu (proces chlorohydrynowy), rozpuszczalników zawierających chlorowane węglowodory oraz nieorganicznych związków chloru to istotny czynnik podnoszący stopień wykorzystania chloru po roku 1940. Produkcja chloru w danym państwie stanowi wskaźnik stopnia rozwoju jego przemysłu chemicznego.

W 1995 roku globalna zdolność produkcyjna chloru wynosiła około 44 miliony ton, z czego około 24% przypadało na Unię Europejską. W czerwcu 2000 roku, zdolność produkcyjna chloru w Europie Zachodniej wynosiła 11,3 miliona ton. 65% całej światowej zdolności produkcyjnej chlorowo-alkalicznej koncentruje się w trzech regionach: Ameryce Północnej, Europie Zachodniej i Japonii. Po spadku na początku lat dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku, obecnie produkcja w Europie Zachodniej ustabilizowała się na poziomie około 9 milionów ton rocznie (9,2 miliona ton w 1999 r.).

Na przestrzeni lat sektor chlorowo-alkaliczny w Europie rozwinął się i uległ rozproszeniu pod względem geograficznym. Przemysł chlorowo-alkaliczny zawsze wiązał się z problemem jednoczesnej produkcji chloru i wodorotlenku sodowego w prawie równych ilościach. Te dwa produkty wykorzystywane są do całkiem różnych celów końcowych oraz charakteryzują się różną dynamiką rynkową i tylko czasami przypadek sprawia, że popyt na nie jest taki sam. Popyt i podaż w odniesieniu do chloru są w Europie prawie takie same i tradycyjnie jest ona drugim co do wielkości eksporterem sody kaustycznej na świecie. Obecnie jest ona importerem netto.

Chlor używany jest głównie w syntezie chlorowanych związków organicznych. VCM (monomer chlorku winylu) używany do syntezy polichlorku winylu w dalszym ciągu stanowi siłę napędową produkcji chlorowo-alkalicznej w większości państw europejskich. Chlor jest produktem trudnym do ekonomicznego przechowywania i transportu, dlatego jego produkcja odbywa się generalnie w bliskiej odległości od konsumentów. Ponad 85% chloru wyprodukowanego w Unii Europejskiej wykorzystywane jest do innych procesów chemicznych w tych samych lub przyległych zakładach.

Wodorotlenek sodowy zazwyczaj dostarczany jest w formie 50-procentowego roztworu wodnego i może być długo przechowywany oraz łatwo transportowany (transportem szynowym, drogowym lub morskim). Obecnie, główne obszary zastosowania wodorotlenku sodowego to:

- chemikalia: synteza związków organicznych lub nieorganicznych,
- metalurgia, produkcja tlenku glinowego/aluminium,
- przemysł celulozowo-papierniczy,
- przemysł włókienniczy,
- mydła, środki powierzchniowo czynne,
- oczyszczanie wody,
- towary konsumpcyjne.

Materiały wejściowe i wydalone zanieczyszczenia

Niektóre z materiałów wejściowych oraz wydanych zanieczyszczeń z przemysłu chlorowo-alkalicznego są wspólne dla wszystkich procesów. Inne zależą od zastosowanej technologii elektrolizy, czystości wykorzystanej soli oraz specyfikacji produktu.

Materiały wejściowe to przede wszystkim sól i woda będące materiałami podawanymi (surowcami), kwasy oraz chemiczne środki strącające, które usuwają zanieczyszczenia z wprowadzanej solanki lub wytwarzanego chloru/sody kaustycznej oraz czynniki chłodzące (związki węgla, chloru, fluoru i wodoru (CFC, HCFC, HFC), amoniak, itp.) do skraplania i oczyszczania wyprodukowanego gazowego chloru. Proces chlorowo-alkaliczny wymaga ogromnych ilości elektryczności i dlatego energia elektryczna stanowi główny wkład.

Główne wydane zanieczyszczenia wspólne dla wszystkich trzech procesów elektrolitycznych to emisje do atmosfery gazowego chloru, emisje do wody wolnych utleniaczy oraz kwasy porafinacyjne, czynniki chłodzące i zanieczyszczenia usunięte z wprowadzanej soli lub solanki.

Najistotniejszą substancją zanieczyszczającą przemysł chlorowo-alkalicznego jest rtęć, która stosowana jest w technologii rtęciowej. Ze względu na właściwości procesu, rtęć może być emitowana z procesu poprzez powietrze, wodę, odpady oraz w produktach. W 1998 r. w Europie Zachodniej emisja rtęci ogółem do atmosfery, wody i w produktach z zakładów chlorowo-alkalicznych wynosiła 9,5 tony, wahając się od 0,2 do 3,0 g Hg/tonę zdolności produkcyjnej chloru w poszczególnych zakładach.

Niemniej jednak większość strat rtęci związana jest z różnymi odpadami technologicznymi. W roku 1997, komisje OSPARCOM zarejestrowały 31 ton rtęci w odpadach stałych nie poddanych recyklingowi. Zgodnie z informacjami Euro Chlor, w roku 1998 ilość rtęci w odpadach stałych w poszczególnych zakładach wynosiła od 0 do 84 g Hg/tonę zdolności produkcyjnej chloru. (patrz: Załącznik C do niniejszego dokumentu).

Obecnie w elektrolizerach rtęciowych do produkcji chloru w UE znajduje się około 12000 ton rtęci. W momencie przekształcania lub zamykania zakładów, rtęć ta może zostać uwolniona do środowiska. Unia Europejska nie posiada obecnie polityki ani przepisów prawnych, które regulowałyby kontrolę nad tą ogromną ilością czystej rtęci.

Główny problem w technologii przeponowej stanowi azbest i dlatego istotnymi kwestiami są potencjalne narażenie pracowników na kontakt z azbestem oraz uwolnienie azbestu do środowiska.

Spowodowane w przeszłości skażenie ziemi i dróg wodnych rtęcią oraz polichlorowanymi dibenzodioxynami/dibenzofuranami (PCDD/Fs) przez zakłady chlorowo-alkaliczne stosujące metodę rtęciową i przeponową stanowi w niektórych miejscach poważny problem ekologiczny. Skażenie wynika z rozprzestrzenienia rtęci i dawniej praktykowanego składowania mułu grafitowego, w następstwie stosowania anod grafitowych oraz z powodu innych odpadów na terenie zakładów lub w ich pobliżu.

Proces membranowy charakteryzuje się właściwymi dla niego zaletami ekologicznymi, których dwa pozostałe starsze procesy nie posiadają. Nie wykorzystuje on bowiem rtęci ani azbestu i jest najbardziej wydajny energetycznie. Pomimo tych zalet, zmiana starych technologii na technologie membranowe przebiegała w Europie Zachodniej powoli, gdyż większość zakładów produkcji chloru powstała w latach siedemdziesiątych poprzedniego wieku, ich długość życia wynosiła od 40 do 60 lat, zaś nowa zdolność produkcyjna nie była potrzebna. Nie było również żadnego bodźca legislacyjnego, który zmuszałby do zmiany technologii.

Omawiając materiały wejściowe i wyjściowe sektora chlorowo-alkalicznego, należy również podkreślić szczególną wagę aspektów związanych z bezpieczeństwem podczas produkcji i przechowywania chloru oraz bezpiecznego postępowania z nim.

Wnioski dotyczące BAT

Najlepszą dostępną techniką dla produkcji chlorowo-alkalicznej jest technologia membranowa. Technikę BAT może również stanowić bezazbestowa technologia przeponowa. Zużycie energii ogółem związane z zastosowaniem najlepszej dostępnej techniki do produkcji chloru gazowego i 50-procentowego roztworu sody kaustycznej wynosi mniej niż 3000 kWh (prąd zmienny) na tonę chloru z wyłączeniem skraplania chloru oraz mniej niż 3200 kWh (prąd zmienny) na tonę chloru włączając w to skraplanie i odparowywanie chloru.

Wszystkie zakłady wykorzystujące elektrolizery

Najlepsze dostępne techniki dla produkcji chlorowo-alkalicznej obejmują następujące środki:

- Zastosowanie systemów zarządzania w celu zmniejszenia ryzyka ekologicznego, zdrowotnego i związanego z bezpieczeństwem w odniesieniu do eksploatacji zakładu chlorowo-alkalicznego. Poziom ryzyka powinien zbliżyć się ku wartości zerowej. Systemy zarządzania będą obejmować:
 - szkolenie personelu,
 - identyfikację i ewaluację głównych zagrożeń,
 - instrukcje gwarantujące bezpieczną eksploatację,
 - planowanie na wypadek awarii oraz ewidencjonowanie wypadków i stanów przedawaryjnych,
 - ciągłe doskonalenie, z wykorzystaniem informacji zwrotnych oraz wyciągania wniosków z doświadczeń.
- Zastosowanie modułów zdolnych do absorpcji chloru w ilości odpowiadającej pełnej produkcji z elektrolizera na wypadek zaburzeń technologicznych do momentu wstrzymania produkcji. Jednostka absorbująca chlor zapobiega emisjom gazowego chloru w przypadku awarii i/lub zakłóceń w eksploatacji zakładu.

Jednostka pochłaniająca powinna być tak zaprojektowana, aby umożliwić obniżenie zawartości chloru w emitowanym gazie do wartości wynoszącej, w najgorszym wypadku, mniej niż 5 mg/m³.

Wszystkie strumienie gazu odlotowego zawierające chlor należy kierować do jednostki pochłaniającej chlor. Poziom emisji chloru do atmosfery związany z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik podczas zwykłej eksploatacji wynosi mniej niż 1 mg/m³ w przypadku częściowego skraplania, zaś w przypadku całkowitego skraplania mniej niż 3 mg/m³.

W modułach absorpcyjnych nie powinno się stosować technologii uwalniania powstającego podchlorynu do wody.

- Minimalizacja zużycia/zapobieganie wypuszczaniu kwasu siarkowego dzięki zastosowaniu jednego lub kilku poniższych systemów, lub systemów ekwiwalentnych:
 - zateżanie w wyparkach pracujących w obiegu zamkniętym w miejscu powstawania
 - wykorzystanie kwasu porafinacyjnego w celu regulacji pH w strumieniach wód przemysłowych i ścieków,
 - sprzedaż kwasu porafinacyjnego użytkownikowi akceptującemu taką jakość kwasu,
 - zwrot kwasu porafinacyjnego wytwórcy kwasu siarkowego do zateżania.

Jeżeli kwas siarkowy jest ponownie zateżany na terenie zakładu w wyparkach pracujących w obiegu zamkniętym, zużycie można ograniczyć do 0,1 kg kwasu na tonę wyprodukowanego chloru.

- Minimalizacja usuwania wolnych utleniaczy do wody poprzez zastosowanie:
 - redukcji z użyciem katalizatora nieruchomego,
 - redukcji chemicznej,
 - wszelkich innych metod o takiej samej skuteczności.

Emisje wolnych utleniaczy do wody związane z zastosowaniem najlepszej dostępnej techniki są niższe niż 10 mg/l. Przy wyborze odpowiedniej metody niszczenia należy wziąć pod uwagę ogólny wpływ na środowisko.

- Wykorzystanie procesów skraplania i oczyszczania chloru bez użycia czterochloru węgla.
- W celu oszczędzania zasobów, należy wykorzystywać wodór jako surowiec chemiczny lub paliwo.

Zakłady wykorzystujące technologię membranową

Najlepsze dostępne techniki dla zakładów wykorzystujących technologię membranową obejmują następujące środki:

- Minimalizacja usuwania chloranu i bromianu do wody poprzez zastosowanie:
 - kwaśnych warunków w anodzie (pH 1-2) w celu zminimalizowania tworzenia się chloranu (ClO₃⁻) i bromianu (BrO₃⁻),
 - procesów niszczenia chloranu w obiegu solanki w celu usunięcia chloranu przed oczyszczaniem.

Kwaśność anody stanowi parametr projektowy ogniwa membranowego i nie może ulec korekcie bez wpływu na funkcjonowanie ogniwa membranowego. Jeżeli nie uwzględniono tego w projekcie, konieczne może być zastosowanie opcji rozkładu chloranu w celu jego usunięcia przed oczyszczaniem. Poziom chloranu przy zastosowaniu najlepszych dostępnych technik w obiegu solanki wynosi 1-5 g/l, zaś związany z nim poziom bromianu 2-10 mg/l (należy podkreślić, że poziom bromianu jest zależny od poziomu bromku w soli).

- Odpowiednie postępowanie z zużytymi membranami i uszczelkami.

Zakłady wykorzystujące technologię rtęciową

Najlepszą dostępną techniką dla zakładów wykorzystujących technologię rtęciową wydaje się być przekształcenie ich w zakłady wykorzystujące technologię membranową.

W pozostałym czasie funkcjonowania zakładów wykorzystujących technologię rtęciową należy powziąć wszelkie możliwe kroki chroniące środowisko naturalne jako całość. W najbardziej wydajnych zakładach wykorzystujących technologię rtęciową, roczne średnie straty rtęci ogółem do atmosfery, wody oraz w produktach wynoszą 0,2-0,5 g Hg/tonę zdolności produkcyjnej chloru. Większość strat rtęci występuje w różnorodnych odpadach technologicznych. Należy zastosować wszelkie kroki minimalizujące obecne i przyszłe emisje rtęci wynikające z postępowania z odpadami skażonymi rtęcią oraz związane z ich przechowywaniem, oczyszczaniem i składowaniem. Likwidacja zakładów wykorzystujących technologię rtęciową powinna być przeprowadzana tak, aby nie miała ona negatywnego wpływu na środowisko podczas procesu ich zamykania i po ich zamknięciu, jak również powinna uwzględniać ochronę zdrowia ludzkiego. Rozdział 1.2 szerzej omawia kwestie związane z najlepszymi dostępnymi technikami w odniesieniu do zapobiegania i/lub redukcji emisji, postępowania z odpadami i ich oczyszczania, wykorzystania energii, likwidacji zakładów wykorzystujących technologię rtęciową oraz przekształcania ich w zakłady wykorzystujące technologię membranową.

Zakłady stosujące technologię przeponową z wykorzystaniem azbestu

Najlepsze dostępne techniki dla zakładów stosujących technologię przeponową z wykorzystaniem azbestu to przekształcenie ich w zakłady wykorzystujące technologię membranową lub, jeżeli spełnione jest kryterium wykorzystania energii, zastosowanie przepon bezazbestowych.

W ostatniej fazie funkcjonowania zakładów stosujących technologię przeponową z wykorzystaniem azbestu należy powziąć wszelkie możliwe kroki chroniące środowisko naturalne jako całość. Rozdział 4.3 szczegółowo omawia najlepsze dostępne techniki zapobiegające i/lub redukujące emisje, odpady i zużycie energii w zakładach stosujących technologię przeponową z wykorzystaniem azbestu.