

# **Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce**

**Chemikalia organiczne głęboko przetworzone**



Narodowy Fundusz  
Ochrony Środowiska  
i Gospodarki Wodnej

**Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony  
Środowiska i Gospodarki Wodnej na zamówienie  
Ministra Środowiska**

---

Ministerstwo Środowiska  
Warszawa, czerwiec 2005 r.

# **Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce**

## **Chemikalia organiczne głęboko przetworzone**

Opracowanie:

Zespół Specjalistów Technicznej Grupy Roboczej ds. Przemysłu Chemicznego

Przewodniczący TGR  
Andrzej Krześlak

Kierownik Zespołu Specjalistów  
Krzysztof Skirmuntt

Koordynatorzy :  
Marian Maciejewski  
Tomasz Małek

Współautorzy:  
Krzysztof Skirmuntt  
Adam Wagner

## SPIS TREŚCI

1.0.	ZAKRES OPRACOWANIA .....	4
2.0.	ŹRÓDŁA INFORMACJI ORAZ SZCZEGÓŁOWY ZAKRES NINIEJSZEGO OPRACOWANIA .....	5
3.0.	DEFINICJE PROCESÓW JEDNOSTKOWYCH I OPERACJI JEDNOSTKOWYCH W CHEMII ORGANICZNEJ .....	6
3.1.	PROCESY JEDNOSTKOWE W TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ	6
3.1.1.	Sulfonowanie .....	6
3.1.2.	Halogenowanie .....	7
3.1.3.	Nitrowanie .....	8
3.1.4.	Acylowanie .....	8
3.1.5.	Utlenianie .....	8
3.1.6.	Redukcja .....	9
3.1.7.	Alkilowanie .....	9
3.1.8.	Estryfikacja .....	9
3.1.9.	Hydroliza (rozszczerpienie za pomocą wody) .....	10
3.1.10.	Kondensacja .....	10
3.1.11.	Diazowanie .....	10
3.1.12.	Inne procesy jednostkowe .....	11
3.2.	OPERACJE JEDNOSTKOWE .....	11
3.3.	URZĄDZENIA I APARATURA .....	12
3.4.	PRZYKŁADY ZALEŻNOŚCIBORUAPARATURY DO PROCESU JEDNOSTKOWEGO I OPERACJI JEDNOSTKOWEJ W ZALEŻNOŚCI OD PRODUKTU .....	13
4.0.	PRODUKTY UBOCZNE W TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ .....	17
5.0.	WYBRANE DANE EMISYJNE DLA PRODUKCJI CHEMIKALIÓW ORGANICZNYCH GŁĘBOKOPRZETWORZONYCH .....	21
5.1.	ANALIZA CHARAKTERU EMISJI TOWARZYSZĄCYCH PRODUKCJOM PROWADZONYM W SYSTEMIE BATCH .....	21
5.2.	PRZYKŁADY PRODUKCJI Z ZAKRESU OFC PROWADZONYCH W POLSCE	22
5.2.1.	Sulfonowanie .....	22
5.2.2.	Halogenowanie .....	22
5.2.3.	Utlenianie .....	23
5.2.4.	Hydroliza .....	23
5.2.5.	Kondensacja .....	24
5.2.6.	Diazowanie .....	26
5.2.7.	Inne .....	26
6.0.	OGRANICZENIE ODDZIAŁYWANIA ŚRODOWISKO W PROCESACH JEDNOSTKOWYCH .....	29
6.1.	TECHNIKI OGRANICZANIA WPROWADZANIA DO ŚRODOWISKA SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNYCH W PROCESACH JEDNOSTKOWYCH KWALIFIKUJĄCE PROCES DO UZNANIA GO ZA NAJLEPSZĄ DOSTĘPNĄ TECHNIKĘ .....	29
6.1.1.	Emisje zanieczyszczeń do powietrza .....	29
6.1.2.	Szczególne cechy procesów ograniczania emisji zanieczyszczeń do atmosfery w kontekście OFC .....	32
6.1.3.	Ścieki – specyfika zrzutu ścieków z instalacji do produkcji chemikaliów organicznych głębokopretworzonych .....	32
6.1.4.	Ocena stanu ścieków wg draftu I BREF OFC – odniesienie do relacji w kraju ..	33
6.1.5.	Odpady i produkty uboczne w OFC .....	34
6.2.	ZUŻYCIE ENERGII W TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ .....	34

6.2.1.	<i>Zapisy draft I BREF OFC</i> .....	34
6.2.2.	<i>Uwagi do uznania poziomu zużycia energii za najlepszą dostępną technikę</i> .....	35
7.0.	<i>MONITORING ŚRODOWISKOWY</i> .....	36
7.1.	ZAPISY DRAFTU I BREF OFC .....	36
7.2.	UZNIANIE STOSOWANIA NAJLEPSZEJ DOSTĘPNEJ TECHNIKI W ZAKRESIE MONITORINGU W PRODUKCJI OFC W KRAJU .....	36
8.0.	<i>ZARZĄDZANIE ŚRODOWISKIEM JAKO ZNACZĄCY ELEMENT OGRANICZANIA ODDZIAŁYWANIA OPERATORA NA ŚRODOWISKO</i> .....	38
8.1.	SYSTEMY ZARZĄDZANIA ŚRODOWISKOWEGO W BREF OFC.....	38
8.2.	ZARZĄDZANIE ŚRODOWISKIEM W ZAKŁADACH CHEMICZNYCH W POLSCE .....	39
8.3.	SPECYFIKA EMS W PROCESACH BATCHOWYCH .....	39
8.4.	GMP W PRZEMYSŁE FARMACEUTYCZNYM JAKO SYSTEM ZARZĄDZANIA ŚRODOWISKOWEGO .....	39
9.0.	<i>PODSUMOWANIE</i> .....	40

## **1.0. ZAKRES OPRACOWANIA**

Podstawą opracowania jest pierwszy Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals, EIPPCB, Sewilla, luty 2003<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> W chwili publikacji opracowania dostępny jest również draft II z grudnia 2004. Termin zakończenia dyskusji EIPPCB wyznaczyło na 15 marca 2005. Draft II zamknięto dnia 10 maja 2004 roku (tzn. komentarze późniejsze znajdują odzwierciedlenie dopiero w final draft – przyp. aut.

BREF OFC ma obejmować procesy nieciągłe (wsadowe – eng. ‘batch’, periodyczne) prowadzone na instalacjach wielofunkcyjnych. W Aneksie I Dyrektywy, który jest podstawą wyróżnienia instalacji podlegającej obowiązkowi uzyskania pozwolenia zintegrowanego, autorzy zidentyfikowali jako przedmiot BREF następujące punkty:

4.1j farby i pigmenty,

4.4 Instalacje chemiczne do produkcji środków ochrony roślin i biocydów,

4.5 Instalacje wykorzystujące procesy chemiczne lub biologiczne do produkcji podstawowych produktów farmaceutycznych,

4.6 Instalacje chemiczne do produkcji materiałów wybuchowych (w zakresie dotyczącym syntez organicznych).

Przyjmując te zapisy Aneksu I TWG wyróżniło jako przedmiot BREF OFC:

- półprodukty organiczne,
- specjalizowane środki powierzchniowo czynne,
- środki smakowe, zapachowe, feromony,
- plastyfikatory,
- witaminy (należące do farmaceutyków),
- rozjaśniacze optyczne (należące do farb i pigmentów) oraz
- uniepalniacze.

Autorzy BREF zaznaczają, że listy tej nie należy traktować jako ostatecznej i zamkniętej.

TWG w swoich pracach wskazuje, że granica między pojęciem ‘fine chemicals’ a produkcją wielkotonażową dla chemikaliów organicznych (BREF LVOC – Large Volume Organic Chemicals, obecnie również w opracowaniu – na etapie draft I) jest bardzo płynna. Jako granicę czysto umowną przyjęto produkcję na poziomie do 100000Mg/rok. Zagadnienie periodiczności produkcji również nie jest traktowane jednoznacznie – OFC może również obejmować produkcje semi-batch (półciągłe) lub ciągłe prowadzone na instalacjach dedykowanych.

Tak określone w BREF OFC granice nie zupełnie przystają do realiów polskich. Granica ilościowa została postawiona tak wysoko, że praktycznie dziewięćdziesiąt kilka procent polskiej organiki zawiera się w grupie OFC, instalacje identyfikowane w myśl BREF jako LVOC można w Polsce policzyć na palcach.

W niniejszym dokumencie jako podstawowe kryterium kwalifikacji produktu do OFC przyjęto ciągłość/periodyczność procesu. Jest to zgodne z konstrukcją BREF, w którym podstawą opisu procesu nie jest, bowiem produkcja substancji A lub B, ale proces jednostkowy – reakcja prowadzona w toku produkcji określonych chemikaliów. Produkcja poszczególnych związków jest przywoływana jako przykład zastosowania określonej techniki.

## **2.0. ŹRÓDŁA INFORMACJI ORAZ SZCZEGÓŁOWY ZAKRES NINIEJSZEGO OPRACOWANIA**

W trakcie prac zwrócono się z prośbą do wielu podmiotów prowadzących działalność w zakresie chemii organicznej o opis stosowanych przez nich technik i metod produkcyjnych oraz rozpoznanych aspektów środowiskowych. Ostateczne informacje przekazały:

- 1 zakład specjalizujący się produkcji szerokiego spektrum odczynników laboratoryjnych i specjalistycznych chemikaliów dla przemysłu,
- 3 zakłady reprezentujące chemię wielkotonażową, które prowadzą również drobną produkcję chemiczną
- 2 zakłady farmaceutyczne.

Uzyskane informacje zestawiono z opracowaniami teoretycznymi oraz z szeregiem dokumentów referencyjnych, przepisów prawa, norm krajowych itp.

Ostatecznie opracowanie objęło dane dotyczące około 40 technologii stosowanych w produkcji odczynników laboratoryjnych, chemikaliów dla przemysłu farmaceutycznego, spożywczego i in.

W porównaniu do przywołanego draftu pominięto substancje wybuchowe i uniepalniacze.

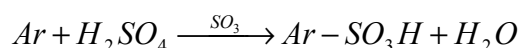
Ze względu na brak informacji zwrotnej od kilku podmiotów, których produkcja winna być uwzględniona w szczególności niniejsze opracowanie operuje pewnymi uogólnieniami, które winny zostać usunięte w trakcie kolejnej weryfikacji opracowania.

### **3.0. *DEFINICJE PROCESÓW JEDNOSTKOWYCH I OPERACJI JEDNOSTKOWYCH W CHEMII ORGANICZNEJ***

#### **3.1. PROCESY JEDNOSTKOWE W TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ**

##### **3.1.1. *Sulfonowanie***

Proces ten polega na wprowadzeniu do cząsteczki związku organicznego grupy sulfonowej. W grupie tej największe znaczenie mają procesy wprowadzenia grupy sulfonowej do

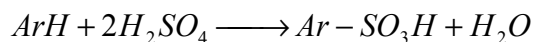


związków aromatycznych, zwłaszcza do pierścienia. Proces prowadzi się przy użyciu  $\text{SO}_3$  i kwasu siarkowego:

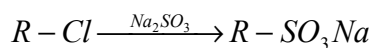
lub kwasu siarkowego:

Konieczne jest usuwanie wody ze środowiska reakcji.

Środkami sulfonującymi są zazwyczaj: oleum, kwas siarkowy, kwas chlorosulfonowy.

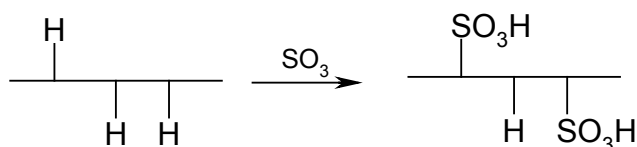


Wprowadzenie grupy sulfonowej do związków alifatycznych przebiega najczęściej zgodnie



z reakcją:

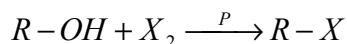
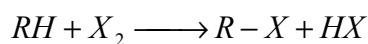
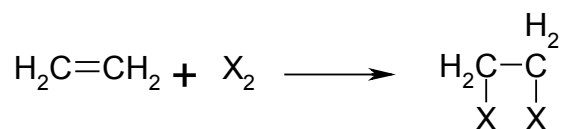
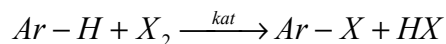
Sulfonowanie polimerów prowadzi się przy pomocy  $\text{SO}_3$ :



### 3.1.2. Halogenowanie

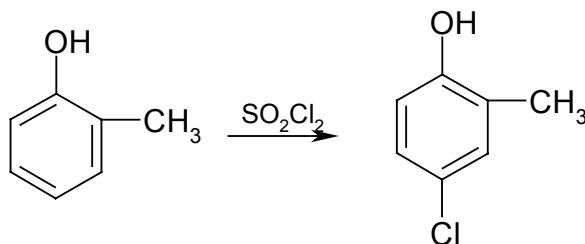
Proces ten polega na wprowadzeniu halogenu (atomu chlorowca) do cząsteczki związku organicznego. Halogenowanie cząsteczek aromatycznych wymaga najczęściej obecności katalizatora (np.  $\text{AlCl}_3$ , kwasy Lewisa):

Związki alifatyczne przyłączają halogen wg jednego z poniższych schematów:



Czynnikami halogenującym są: chlor, brom, jod (wprowadzanie fluoru przebiega wg innego schematu). Stosuje się również chlorek sulfurylu:

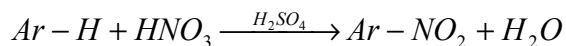
np.



i/lub  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HF}$ .

### 3.1.3. Nitrowanie

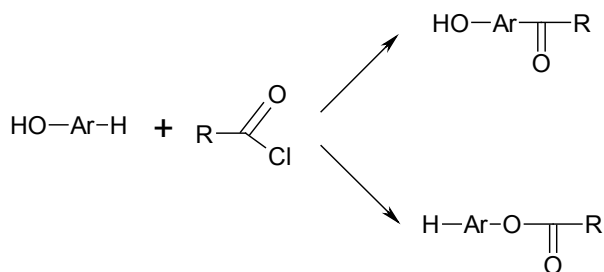
W przemyśle chemii organicznej szczególne znaczenie ma proces nitrowania związków aromatycznych:



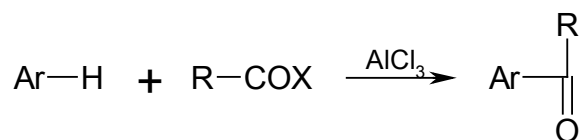
Proces ten jest prowadzony przy zastosowaniu stężonego kwasu azotowego w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora. Do cząsteczki poddawanej nitrowaniu wprowadza się jedną lub kilka grup nitrowych.

### 3.1.4. Acylowanie

Proces ten polega na przemianie związków posiadających aktywny wodór (np. w grupach –OH, –SH, –NH<sub>2</sub>) w estry, tioestry i amidy w reakcji kwasem karboksylowym, bezwodnikiem lub pochodną kwasu karboksylowego:



W przypadku związków aromatycznych wprowadzenie grupy acylowej do pierścienia w reakcji Friedel-Craftsa:



Katalizatorem jest najczęściej AlCl<sub>3</sub> lub kwasy Lewisa.

### 3.1.5. Utlenianie

Proces utleniania polega na wprowadzeniu jednego lub więcej atomów tlenu do związku organicznego. Związek organiczny reaguje z czynnikiem utleniającym, np. tlen atmosferyczny, kwas azotowy, kwas siarkowy, oleum, nadtlenek wodoru, nadtlenki organiczne, nadmanganian potasu, chromiany i dichromiany i/lub w obecności katalizatora.

Produktami tych reakcji są związki utlenione w stopniu mieszczącym się pomiędzy stanem utlenienia związku wyjściowego, a stanem jego wyczerpującego utlenienia.

Utlenianie za pomocą związków chemicznych stosuje się do procesów prowadzonych w małej i średniej skali. W toku reakcji powstaje często szereg trudnych lub niemożliwych do zagospodarowania odpadów nieorganicznych. Przykładem procesów tego rodzaju jest produkcja m.in. barwników i środków farmakologicznych.



### 3.1.6. Redukcja

W procesie tym następuje albo zmniejszenie krotności wiązań, albo odebranie z cząsteczki związku organicznego jednego lub kilku atomów tlenu (także siarki, azotu lub chloru), czemu może towarzyszyć wprowadzenie cząsteczki wodoru.

Najczęściej redukcji poddaje się:

- związki aromatyczne zawierające azot,
- wyższe kwasy tłuszczowe i ich estry w celu otrzymania alkoholi tłuszczowych (półprodukty w procesach otrzymywania związków powierzchniowo czynnych).

Najczęstsze czynniki redukujące to:

- żelazo, cynk lub cyna w środowisku kwasu octowego, solnego lub siarkowego;
- wodór gazowy w obecności katalizatorów;
- siarczki, dwusiarczki i wielosiarczki w środowisku zasadowym;
- żelazo lub cynk w środowisku zasadowym;
- podsiarczyn sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) w roztworze alkalicznym;
- sól w bezwodnym alkoholu.

Proces ten można również prowadzić elektrolitycznie.

### 3.1.7. Alkilowanie

Alkilowanie to wprowadzenie do związku organicznego grupy alkilowej w wyniku reakcji substytucji lub addycji.

Stosowane reakcje to:

- substytucja (podstawienie) wodoru związanego z węglem,
- substytucja wodoru związanego z azotem,
- substytucja wodoru w grupie hydroksylowej,
- addycja do metalu w celu utworzenia wiązania węgiel-metal,
- addycja do trzeciorzędowej aminy w celu utworzenia czwartorzędowych związków amoniowych,
- addycja mieszana do siarki lub krzemu.

W procesie tym wykorzystuje się niskocząsteczkowe olefiny, prostołańcuchowe olefiny  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{14}$ , niższe halogenki alkilowe, monochloropochodne prostołańcuchowych alkanów  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{14}$ , halogenki alkiloarylowe, niższe alkohole, siarczany alkilowe.

Substytucja wodoru związanego z węglem (tzw. C-alkilowanie) jest procesem katalitycznym, jako katalizatory wykorzystywane są kwasy mineralne i kwasy Lewisa.

### 3.1.8. Estryfikacja

W przemyśle chemicznym proces ten obejmuje całokształt metod syntezy estrów (w odróżnieniu od chemii organicznej, gdzie pod tym pojęciem rozumiana jest tylko reakcja alkoholu i kwasu).

Estry stanowią pochodne alkoholi, fenoli i kwasów organicznych.

Tlenowe kwasy nieorganiczne również tworzą estry, wśród nich najważniejsze grupy to azotany, fosforany i siarczany.

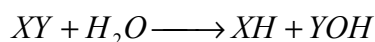
Estry stanowią bardzo dużą grupę związków syntezowanych w skali małej i średniej. Grupa ta obejmuje związki o bardzo różnych właściwościach fizycznych – od bardzo lotnych cieczy, aż do substancji stałych.

Najczęściej stosowanymi katalizatorami reakcji estryfikacji są kwasy mineralne, kwasy organiczne (małocząsteczkowe kwasy sulfonowe) i kationity.

### **3.1.9. Hydroliza (rozszczenie za pomocą wody)**

W trakcie hydrolizy cząsteczka związku organicznego pod wpływem wody rozkłada się na dwa prostsze elementy (związki):

Aby hydroliza zachodziła całkowicie, do wody dodawane są czynniki przyspieszające, mogą



nimi być, kwasy, wodorotlenki, sole, niekiedy tlenki metali lub metale.

Często wykorzystuje się na skalę przemysłową biochemiczne reakcje enzymatyczne.

Wśród przykładów należy wymienić m.in. hydrolizę skrobi, hydrolizę tłuszczów itp.

### **3.1.10. Kondensacja**

Jest to proces, w którym dwie lub więcej cząsteczek łączy się w jedną z wydzieleniem związku niskocząsteczkowego (np. woda, alkohol).

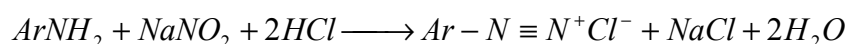
Reakcję kondensacji prowadzi się najczęściej w obecności różnych czynników pomocniczych, np. kwasów, wodorotlenków lub soli, które powodują zwiększenie szybkości reakcji.

### **3.1.11. Diazowanie**

Diazowanie to proces, w którym do cząsteczki związku organicznego wprowadzana jest grupa diazoniowa  $-N_2^+X^-$ , gdzie X oznacza anion kwasowy.

Reakcji tej poddaje się pierwszorzędowe aminy aromatyczne (np. anilina, toluidyna, kwas sulfanilowy, aminonaftole i inne)

Reakcja następuje pod wpływem kwasu azotawego w obecności mocnego kwasu nieorganicznego:



Proces przebiega w temperaturach zbliżonych do 0°C.

Związki diazoniowe wykorzystywane są głównie w reakcji sprzęgania, tj. reakcji, w której sól diazoniowa łączy się z innym związkiem posiadającym jeden lub więcej aktywnych wodorów. W jej wyniku powstaje związek azowy (grupa  $-N=N-$ ).

Związek diazoniowy w reakcji sprzęgania stanowi składnik czynny, natomiast związek zdolny do przereagowania z nim jest składnikiem biernym reakcji. Składnikami biernymi są zazwyczaj fenole, aminy aromatyczne, aminofenole.

Metodą sprzęgania produkuje się kilkaset rodzajów barwników azowych.

### 3.1.12. Inne procesy jednostkowe

Wśród innych reakcji wykorzystywanych na skalę przemysłową należy wymienić: nitrowanie, uwodornianie, odwodornianie, reforming, karboksylację, amonolizę i dealkilację.

Lista ta nie zamyka metod chemicznych stosowanych w skali małej lub średniej. Odrębną grupę stanowią reakcje biochemiczne prowadzone przy wykorzystaniu enzymów.

Enzym jest biologicznym odpowiednikiem katalizatora, którego podstawowym zadaniem jest obniżenie energii aktywacji substancji wchodzących w reakcję.

Reakcje biochemiczne można prowadzić przy wykorzystaniu żywych organizmów, prowadzących pożądaną reakcję biochemiczną (np. fermentacja alkoholowa lub octowa) lub z wykorzystaniem zawiesin lub złoży z zaadsorbowanymi cząsteczkami enzymów.

Reakcje te nie są przedmiotem niniejszego opracowania.

## 3.2. OPERACJE JEDNOSTKOWE

Operacje jednostkowe stosowane w procesach jednostkowych można zdefiniować jako fizyczny transfer energii i materiałów pomiędzy poszczególnymi stanami skupienia materii w następujących kombinacjach:

- gaz → gaz;
- gaz → ciecz;
- gaz → ciało stałe;
- ciecz → ciecz;
- ciecz → ciało stałe;
- ciało stałe → ciało stałe.

Operacje które można w ten sposób zdefiniować to:

Absorbpcja	Proces, w którym jedna substancja przenika inną; przenikanie przez ciecz, rozpuszczanie w cieczy, zatrzymywanie na stałym nośniku.
Przemywanie	Usuwanie zanieczyszczeń przy użyciu rozpuszczalników (woda, alkohole, węglowodory).
Destylacja	Proces, w którym ciecz lub pary zawierające kilka substancji (mieszaniny) jest rozdzielana na frakcje poszczególnych składników o odpowiedniej czystości przez doprowadzenie lub odprowadzenie ciepła.
Suszenie	Usuwanie rozpuszczalnika z produktu.
Filtracja	Jest to technika używana w celu usunięcia zanieczyszczeń z cieczy lub roztworów, albo wydzielenie produktu z krystalizatu.
Krystalizacja	Wytrącanie stałych kryształów z jednorodnych roztworów. Stosowana przy oczyszczaniu substancji chemicznych.

Separacja	Rozdzielenie substancji (także filtracja, destylacja, sianie, itp.).
Odparowanie	Proces, w którym ciecz (lub ciało stałe jeżeli sublimuje) przechodzi w stan gazowy (pary) przy dostarczeniu odpowiedniej ilości energii.
Wymiana jonowa	Odwracalny proces chemiczny, w którym jon z roztworu jest wymieniany na inny, związany z nieruchomą fazą stałą.
Rozcieńczanie	Zmiana stężenia, gęstości, lepkości itp. przez zmieszanie z inną substancją.
Mieszanie	Jedna z najważniejszych operacji stosowanych w technologii chemicznej: mechaniczny proces, w którym następuje zwiększanie kontaktu pomiędzy substancjami.
Uśrednianie (homogenizacja)	Proces, w którym mieszanina staje się jednorodna.
Chłodzenie	Odbieranie energii cieplnej z układu.

oraz wiele innych.

### 3.3. URZĄDZENIA I APARATURA

Aparatura i urządzenia stosowane w produkcji drobnej organicznej rzadko stanowią dedykowany dla jednego produktu ciąg instalacyjny. Zazwyczaj są to ciągi aparatów i urządzeń wykorzystywane do różnych celów.

Ze względu na różnorodność skali syntezy produktów określanych jako ‘fine organic chemicals’, od kilku kilogramów do kilku lub kilkudziesięciu ton na szarżę stosuje się urządzenie o zróżnicowanej objętości i wydajności.

Dobór aparatów i urządzeń rzutuje na bezpieczeństwo pracy i ochronę środowiska.

Poniżej wymieniono najbardziej typowe aparaty stosowane w technologii chemicznej organicznej:

- reaktory (adiabatyczne, z mieszaniem, z ogrzewaniem, z chłodzeniem itp.);
- kolumny destylacyjne (okresowego lub ciągłego działania, pod normalnym ciśnieniem, pod zmniejszonym ciśnieniem itp.);
- kolumny rektyfikacyjne;
- mieszalniki;
- krystalizatory;
- skrubery;
- kolumny absorbcyjne;
- ekstraktory;
- suszarki;
- rozdrabniacze (młyny, dezintegratory);
- wyparki;
- filtry;
- wirówki;
- prasy filtracyjne;

- piece;
- kadzie;
- kolumny osuszające;
- absorbery;
- wymienniki ciepła;
- układy chłodnicze;
- pompy i kompresory;
- przenośniki (taśmowe, pneumatyczne);
- zbiorniki i cysterny

i inne

Poszczególne urządzenia i aparaty konstruowane są do pracy ciągłej lub okresowej. Zazwyczaj są to moduły, które dobiera się do odpowiedniego układu produkcyjnego. Cechą wspólną wymienionych powyżej aparatów jest uniwersalność zastosowania w różnych reakcjach i procesach chemicznych. Na potrzeby produkcji ciągłych zestawiane są one w sposób sztywny tak, aby kolejne procesy były prowadzone w sekwencji operacji uzasadnionej logistycznie.

Systemy batchowe mogą nie mieć tak jednolitej struktury. Aparaty są zestawiane pod kątem realizacji kilku procesów na tym samym układzie z wykorzystaniem wszystkich elementów lub tylko ich części w zakresie uzasadnionym opisem procesu technologicznego.

### **3.4. PRZYKŁADY ZALEŻNOŚCI DOBORU APARATURY DO PROCESU JEDNOSTKOWEGO I OPERACJI JEDNOSTKOWEJ W ZALEŻNOŚCI OD PRODUKTU**

Przedstawione poniżej przykłady to rzeczywiste zestawienia pochodzące z różnych zakładów chemicznych na terenie kraju.

W tabeli nie rozdzielono procesów ciągłych i nieciągłych, ponieważ w wielu przypadkach technologia może naprzemiennie prowadzić proces w jeden lub drugi sposób.

**Przykładowe zestawienia procesów chemicznych, operacji jednostkowych i aparatury wykorzystywane w technologii chemicznej organicznej**

<b>Lp.</b>	<b>Produkt</b>	<b>Wykorzystywane procesy chemiczne</b>	<b>Wykonywane operacje jednostkowe</b>	<b>Aparatura</b>	<b>Surowce</b>
1.	Ftalan dwuizobutyłu	Estryfikacja	Przemywanie, destylacja, rafinacja, filtracja	Kolumna destylacyjna, prasy filtracyjne, mieszalniki	Alkohol izobutyłowy bezwodnik ftalowy, katalizator kwasowy
2.	Ftalan dwuoktyłu	Estryfikacja	Przemywanie, destylacja, rafinacja, filtracja	Kolumna destylacyjna, prasy filtracyjne, mieszalniki	Alkohol 2-etyloheksyłowy bezwodnik ftalowy
3.	Ftalan dwuizononyłu	Estryfikacja	Przemywanie, destylacja, rafinacja, filtracja	Kolumna destylacyjna, prasy filtracyjne, mieszalniki	Alkohol izononyłowy bezwodnik ftalowy, katalizator kwasowy
4.	Ftalan dibutyłu	Estryfikacja	Przemywanie, destylacja, rafinacja, filtracja	Kolumna destylacyjna, prasy filtracyjne, mieszalniki	Alkohol butylowy bezwodnik ftalowy, katalizator kwasowy
5.	Chlorfenwinfos	Acylowanie, hydroliza, fosforylowanie	Ekstrakcja, przemywanie, destylacja	Ekstraktor, mieszalnik, reaktor, kolumny destylacyjne	m-Dichlorobenzen, chlorek dichloroacetylu, chlorek glinu, benzyna apteczna, kwas solny, fosforan trimetyłowy
6.	Kaprolaktam	Oksymacja, przegrupowanie	Ekstrakcja, krystalizacja, destylacja	Reaktor, mieszalnik, kolumna destylacyjna	Siarczan hydroksylaminy, amoniak, oleum, woda amoniakalna, trichloroetylen

<b>Lp.</b>	<b>Produkt</b>	<b>Wykorzystywane procesy chemiczne</b>	<b>Wykonywane operacje jednostkowe</b>	<b>Aparatura</b>	<b>Surowce</b>
7.	Polioksymetylen	Kopolimeryzacja	Odprowadzenie	Reaktor	Formalina, kwas siarkowy, wodorotlenek sodu, glikol etylenowy, metanol
8.	Poliamid 6	Polimeryzacja	Ekstrakcja, odprowadzenie, suszenie, granulacja	Reaktor, ekstraktor, suszarka, mieszalnik	Kaprolaktam
9. 9a 9b	Tworzywa styrenowe Produkcja polistyrenów Produkcja katalizatorów i środków pomocniczych	Polimeryzacja	Separacja, suszenie, adsorbacja, uśrednianie	Reaktor, sita, wirówka, adsorber, homogenizator	Styren, wodorotlenek sodu, octan sodu, nadtlenek benzoilu
10. 10a 10b	Kauczuki i lateksy Prod. monomerów i śr. pomocniczych Polimeryzacja	Polimeryzacja, kopolimeryzacja, koagulacja	Destylacja, odprowadzenie, adsorbacja, mieszanie, rektyfikacja, destylacja z parą wodną, rozdrabnianie, suszenie	Cysterny i zbiorniki, pompy, kolumny desorpcyjne, filtry węglowe, mieszalniki, kolumna rektyfikacyjna, reaktor, młynek, suszarka, transporter ślimakowy, prasa belująca	Butadien, styren, amoniak, akrylonitryl, kwas akrylowy, wodorotlenki sodu i potasu, alkikobenzenosulfonian sodu, kwas siarkowy, glikol etylenowy
11.	Dyspersje wodne	Polimeryzacja	Mieszanie, przetłaczanie	Reaktor, mieszalnik	Octan winylu, styren, akrylan butylu, akrylan metylu, metanol

---

<b>Lp.</b>	<b>Produkt</b>	<b>Wykorzystywane procesy chemiczne</b>	<b>Wykonywane operacje jednostkowe</b>	<b>Aparatura</b>	<b>Surowce</b>
12.	Styren	Dehydrogenacja	Rektyfikacja, odparowanie, chłodzenie	Kolumna retkifikacyjna, odparownik, wymiennik ciepła	Etylobenzen, katalizator żelazowy
13.	Polistyren do spieniania	Polimeryzacja	Separacja, suszenie, granulacja	Pompa, wirówka, suszarka, granulator	Owipan, octan sodu, octan wapnia

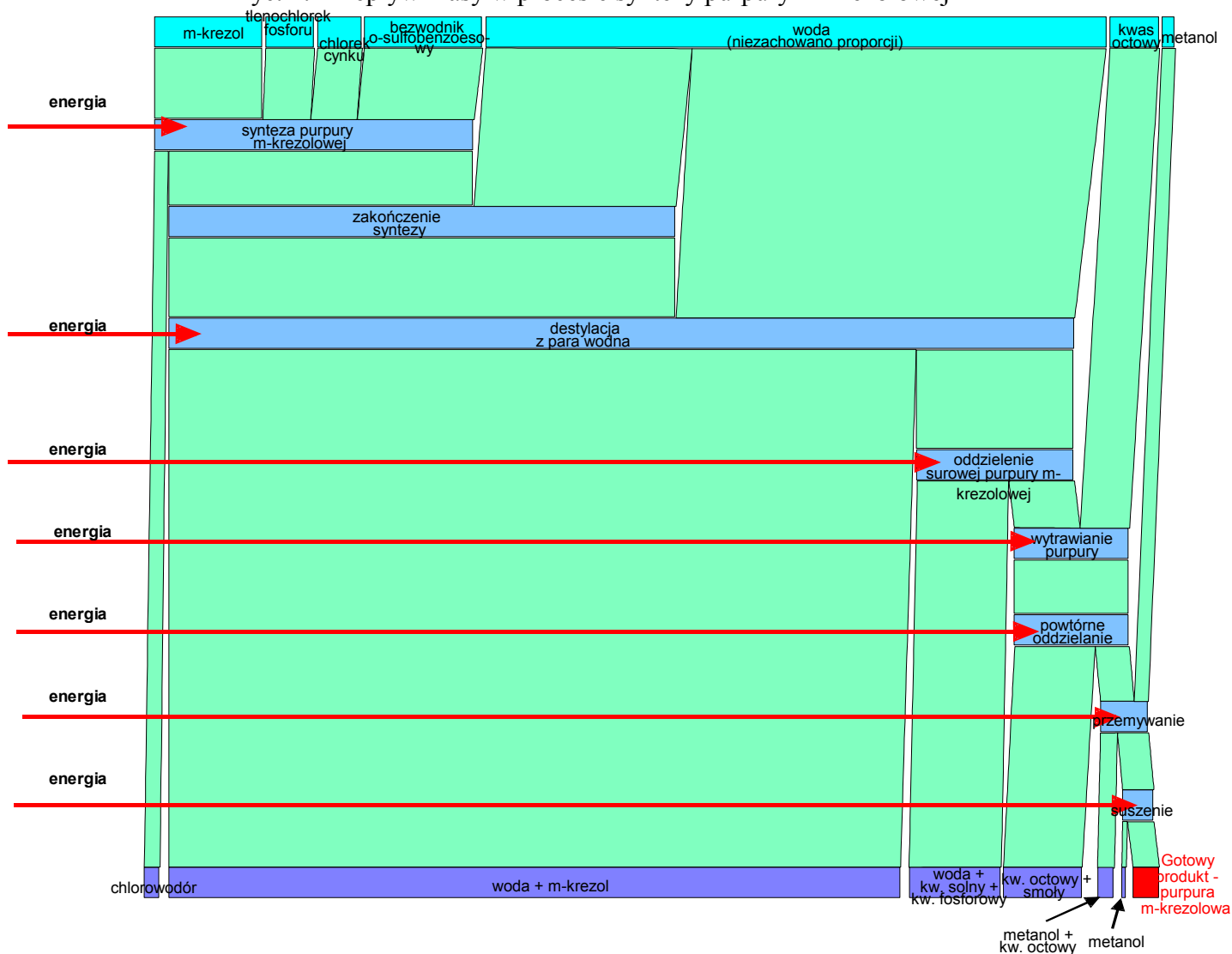


#### 4.0. PRODUKTY UBOCZNE W TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

Większości reakcji chemicznych towarzyszy, oprócz syntezy pożądanego produktu, towarzyszy powstawanie substancji niepożądanych.

Sprawność reakcji chemicznej również zazwyczaj odbiega (czasem znacznie) od 100% - oznacza to, że produkt należy oddzielić od ługów poreakcyjnych, i oczyścić. Każdy z tych etapów generuje kolejne potencjalne emisje, odpady lub ścieki.

Ryc. 1. Przepływ masy w procesie syntezy purpury m-krezolowej



Wybór procesu przedstawionego na rycinie nie jest przypadkowy: sprawność procesu nie przekracza kilkunastu procent, co niejednokrotnie jest cechą charakterystyczną grupy OFC.

Na wykresie szerokość poszczególnych strumieni jest proporcjonalna (z wyłączeniem wody – zmniejszono o rząd wielkości). Już pierwszy rzut oka pozwala stwierdzić, że relacja między surowcem (pierwsze 4 bloki w lewym górnym rogu wykresu) a produktem – ostatni blok w prawym

---

dolnym rogu, jest taka, że strumienie emisji/ścieku/odpadu stanowią absolutną większość otrzymywanych substancji.

Powstający produkt uboczny może podlegać powtórnemu przetworzeniu w tym samym lub innym procesie, lub jako ściek/odpad może zostać unieszkodliwiony lub zagospodarowany poza miejscem jego powstawania. Emisje, po ich dokładnym zidentyfikowaniu, należy ograniczać w sposób opisany w innych opracowaniach BAT.

W przedstawionej poniżej tabeli zebrano kilka technologii organicznych i podjęto próbę jakościowej oceny produktów ubocznych powstających w toku procesu technologicznego w różnych zakładach chemicznych w Polsce.

**Strumienie produktów ubocznych w procesach jednostkowych stosowanych w produkcji związków organicznych  
głębokoprzetworzonych**

W poniższym zestawieniu uwzględniono surowce identyfikowalne ze względu na prowadzony rodzaj reakcji. Pozostałe składniki reakcji są zależne od indywidualnej charakterystyki produktu i tylko w niektórych przypadkach dają się identyfikować jako grupa substancji.

Lp.	Proces jednostkowy	Surowce		Strumienie produktów ubocznych		
		charakterystyczny	niespecyficzny	gazowe	ciekłe	stałe
1.	Sulfonowanie	Kwas siarkowy, oleum, SO <sub>3</sub> , kwas chlorosulfonowy		SO <sub>3</sub> , chlorowódor	Kwas siarkowy	
2.	Nitrowanie	Kwas azotowy, tlenki azotu, mieszaniny nitrujące		Tlenki azotu	Kwas azotowy	
3.	Dwuazowanie i sprzęganie	Azotyn sodu, kwas mineralny	Aminy aromatyczne, fenole		Ługi zawierające sole nieorganiczne i nadmiar substancji biernej	
4.	Estryfikacja		Kwasy organiczne, bezwodniki kwasów organicznych, alkohole		Kwasy nieorg., sole nieorg., alkohole	Jonity (do regeneracji)
5.	Utlenianie	KMnO <sub>4</sub> , CrO <sub>3</sub> , chromiany i dwuchromiany w środowisku kwaśnym lub zasadowym			Roztwory soli nieorganicznych	
		Tlen z powietrza				Katalizatory (metale)
6.	Redukcja	Metale: żelazo, cyna, cynk, nikiel w środowisku kwaśnym lub alkalicznym			Roztwory soli metali	

Lp.	Proces jednostkowy	Surowce		Strumienie produktów ubocznych		
		charakterystyczny	niespecyficzny	gazowe	ciekle	stałe
		Wodór				Katalizatory (metale na nośnikach)
7.	Kondensacja		Substancje organiczne, katalizatory		Roztwory soli nieorganicznych	
8.	Acylowanie		Chlorki alkilowe	chlorowodór	Roztwory substancji organicznych	
9.	Halogenowanie	Brom, chlor, jod	Substancje organiczne	Bromowodór, chlorowodór, jodowodór	Ługi poreakcyjne (substancja org. stanowiąca środowisko reakcji)	
10.	Alkilowanie	Węglowodory, alkohole, chloropochodne węglowodorów, kwasy mineralne, kwasy Lewisa (AlCl <sub>3</sub> , AlF <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> )	Węglowodory alifatyczne i aromatyczne, aminy aromatyczne, fenole, alkohole, celuloza		Roztwory soli nieorganicznych	
11.	Hydroliza	Disacharydy i polisacharydy, drewno, białka roślinne i zwierzęce, oleje i tłuszcze, apichlorhydryna, chloropochodne aromatyczne, kwasy sulfonowe	Kwasy mineralne, wodorotlenek sodu, para wodna		Roztwory soli nieorganicznych	

---

## **5.0. WYBRANE DANE EMISYJNE DLA PRODUKCJI CHEMIKALIÓW ORGANICZNYCH GŁĘBOKOPRZETWORZONYCH**

### **5.1. ANALIZA CHARAKTERU EMISJI TOWARZYSZĄCYCH PRODUKCJOM PROWADZONYM W SYSTEMIE BATCH**

Interpretacja emisji zanieczyszczeń, tak do powietrza, jak i do innych komponentów środowiska, z procesów nieciągłych zasadniczo od analogicznych danych dla procesów ciągłych.

Przebieg procesu emisyjnego w czasie jest w naszym przypadku bardzo zmienny. Emisja przebiega w jednej lub kilku seriach na pojedynczą technologię, poszczególne serie mogą różnić się masowością, natężeniem, czasem trwania oraz jakością.

Na każdy z tych elementów bezpośredni wpływ mają czynniki wewnętrzne i zewnętrzne.

Podstawowym czynnikiem wewnętrznym jest sam charakter procesu jednostkowego – typ prowadzonej reakcji, jej środowisko. Czynniki wewnętrzne wpływają na jakościową klasyfikację emisji – rodzaj emitowanej substancji, oraz pośrednio czas trwania emisji – każda reakcja chemiczna musi odbywać się w określonym i skończonym przedziale czasu.

Czynniki zewnętrzne to właściwy opis procesu technologicznego. Wielkość szarży określa nam masowość emisji. Sposób prowadzenia reakcji, tj. przedział temperatur i dobór ciśnień, dobór konkretnego reaktora będzie miał wpływ na natężenie emisji, jej czas trwania i pośrednio na jej jakość.

Emisja w czasie w procesach nieciągłych zmienia się drastycznie w krótkich przedziałach czasu. Po maksimum, przypadającym na czas największej szybkości reakcji krzywa będzie powoli opadać do chwili zakończenia reakcji (lub częściej do momentu uzyskania równowagi termodynamicznej układu). Taki rozkład wartości emisji powoduje istotne problemy w analizie danych emisyjnych i zmusza analityków do poszukiwania uśrednień i przybliżeń. Oczywiście jest to jak najbardziej wykonalne, tyle że opis nie zawsze będzie oddawał istotę charakteru emisji w czasie.

Natomiast na pewno pojęciem stałym i łatwo policzalnym jest określenie wskaźnika masowego procesu, dlatego też autorzy zastosowali go w niniejszym opracowaniu. Jest to wskaźnik, w którym określa się optymalne wartości emisji/ładunku w ściekach/odpadu wynikające ze sprawności procesu, stosowanej aparatury i sposobu prowadzenia operacji jednostkowych. Wielkość ta ma charakter stałej w danych warunkach i może być wyrażona w kilogramach emisji/ładunku/odpadu na kilogram produktu. Ta wielkość może być modyfikowana w procesach ograniczających odpowiednio emisję, zrzut do ścieku lub masę odpadu.

Podane przykłady usystematyzowano według podstawowego procesu jednostkowego, wykorzystywanego w danej technologii.

## 5.2. PRZYKŁADY PRODUKCJI Z ZAKRESU OFC PROWADZONYCH W POLSCE

Lp.	Produkt	Surowce	Produkty uboczne						Sposoby ograniczania oddziaływania na poszczególne komponenty środowiska
			gazowe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	ciekle	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	stałe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	
<b>5.2.1. Sulfonowanie</b>									
1	Kwas toluenosulfonowy	Kw. siarkowy Toluen	SO2 toluen	0,002 0,004					Chłodnica zwrotna
2	Kwas p-toluenosulfonowy (2)	Kw. siarkowy toluen butanol nadtlenuk wodoru	SO2 toluen butanol	0,005 0,001 0,002					Chłodnica zwrotna
3	Katalizator L	Kw. siarkowy toluen ksylen glikol etylenowy 2-propanol	Toluen ksylen 2-propanol	0,0003 0,0007 0,0005					W przypadku masowej produkcji wskazane dopalanie katalityczne
<b>5.2.2. Halogenowanie</b>									
4	Zieleń bromokrezolowa	Purpura m-krezolowa Brom Metanol	Bromowodór Brom	0,54 0,15	Metanol Zieleń bromokrezolowa	9,0 0,1			Absorbcja Br <sub>2</sub> i HBr;
5	Purpura bromokrezolowa	Czerwień o-krezolowa brom kw. octowy toluen	Brom bromowodór toluen	0,32 0,47 0,01	Purpura bromokrezolowa kw. octowy toluen smoły	0,6 6,0 0,2 0,035			Absorbcja Br <sub>2</sub> i HBr; Toluen+smoły kierowane do spalania
6	Eozyna	Fluoresceina brom metanol	Brom bromowodór metanol	0,06 0,53 0,28	Eozyna brom metanol	0,05 0,06 2,45			Absorbcja Br <sub>2</sub> i HBr; Ściek do unieszkodliwienia termicznego

Lp.	Produkt	Surowce	Produkty uboczne						Sposoby ograniczania oddziaływania na poszczególne komponenty środowiska
			gazowe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	ciekle	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	stałe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	
7	Bromoetan	Brom siarka kw. siarkowy wodorotlenek sodu tiosiarczan sodu etanol chlorek wapnia	Etanol brom	0,015 0,04	Bromoetan kw. siarkowy wodorotlenek sodu tiosiarczan sodu inne zanieczyszczenia	0,43 0,2 0,015 0,007 0,04			Bromoetan kierowany do unieszkodliwienia termicznego Brom kierowany do absorbera
<b>5.2.3. Utlenianie</b>									
8	Mureksyd	Chloran potasu cynk kw. moczowy amoniak gaz. kw. octowy kw. solny metanol	Metanol	0,1	Kw. moczowy chlorek potasu chlorek cynku kw. solny octan amonu kw. octowy mocznik metanol	1,8 0,47 0,88 1,8 3,3 17,8 0,42 0,3			
<b>5.2.4. Hydroliza</b>									
9	Bezwodnik o-sulfobenzoesowy	Sacharyna bezwodnik octowy chloroform kw. solny	Bezwodnik octowy chloroform	0,07 0,15	Sacharyna bezwodnik octowy kw. octowy octan amonu chloroform	1,0 5,4 0,35 0,42 2,6	Odpadowy kw. o-sulfobenzoesowy	Nieoznaczone – zależne od czystości surowca	Spalanie odpadu
10	Skrobia rozpuszczalna	Mąka ziemniaczana kwas siarkowy metanol amoniak	Metanol	0,04			Mąka ziemniaczana metanol kw. siarkowy siarczan amonu	0,25 2,0 0,01 0,01	Spalanie odpadu
11	Kwas ftalowy	Bezwodnik ftalowy			Kw. ftalowy	0,1			

Lp.	Produkt	Surowce	Produkty uboczne						Sposoby ograniczania oddziaływania na poszczególne komponenty środowiska
			gazowe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	ciekle	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	stałe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	
<b>5.2.5. Kondensacja</b>									
12	Tymoloftaleina	Tymol Bezwodnik ftalowy Kw. polifosforowy Etanol Kw. octowy	Tymol Etanol Kw. octowy	1,15 0,8 0,2	Kw. ftalowy Kw. fosforowy Etanol Kw. octowy	0,6 0,7 7,2 1,8	Węgiel akt.	Zależne od metody	
13	Purpura m-krezolowa	m-krezol chlorek fosforowy chlorek cynku metanol kw. octowy bezw. octowy	Chlorowodór	1,35	Kw. o-sulfobenzoesowy m-krezol chlorek cynku metanol kw. octowy kw. fosforowy	1,4 3,5 1,8 0,6 2,0 1,2			Absorber chlorowodoru
14	Oranż ksylenolowy	Czerwień o-krezolowa kw. imidiniowy formaldehyd kw. octowy etanol metanol wodorotlenek sodu	Formaldehyd metanol etanol kw. octowy	0,02 2,4 1,0 0,4	Czerwień krezolowa wodorotlenek sodu kw. imidiniowy formaldehyd metanol etanol kw. octowy	0,1 0,2 0,35 0,13 21,5 8,5 2,7			
15	Metaloftaleina	o-krezoloftaleina kw. imidiniowy kw. octowy formaldehyd metanol	Metanol	0,1	o-krezoloftaleina kw. imidiniowy formaldehyd metanol kw. octowy	0,66 0,75 0,95 26,5 5,5			



Lp.	Produkt	Surowce	Produkty uboczne						Sposoby ograniczania oddziaływania na poszczególne komponenty środowiska
			gazowe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	ciekle	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	stałe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	
16	Fluoresceina	Rezorcyna bezw. ftalowy kw. fosforowy toluen			Rezorcyna bezw. ftalowy subst. org. miesz. kw. fosforowy toluen	0,16 0,022 0,015 1,65 0,74			Zawracanie toluenu do procesu
17	Fenoloftaleina	Bezw. ftalowy fenol chlorek cynku metanol	Metanol	2,0	Fenol metanol kw. octowy	0,01 0,7 0,02	Kw. ftalowy fenol chlorek cynku węgiel akt.	1,35 0,12 0,05 0,04	Kierowane do spalania
18	Czerwień krezolowa	o-krezol bezw. o-sulfobenzoesowy toluen	o-krezol toluen	0,01 0,01	Czerwień krezolowa o-krezol toluen	0,6 0,08 0,27			Kierowane do spalania
19	Czerwień chlorofenolowa	Bezw. o-sulfobenzoesowy 2-chlorofenol chlorek cyny(IV) kw. solny	2-chlorofenol chlorowódór	0,0095 0,6	Czerwień chlorofenolowa kw. o-sulfobenzoesowy chlorek cyny kw. solny 2-chlorofenol	0,85 1,6 0,67 1,05 0,47			Absorbpcja HCl (w zależności od skali produkcji), Unieszkodliwianie termiczne
20	Błękit tymolowy	Tymol sacharyna bezw. o-surfobenzoesowy chloroform kw. fosforowy pięciotlenek fosforu	Tymol (porywany z parą wodną)	0,84	Kw. fosforowy kw. o-sulfobenzoesowy	0,8 0,16			
21	2,2-bipirydył	Pirydyna wodorotlenek potasowy kw. solny katalizator	Pirydyna wodór	0,1 0,15			Pirydyna katalizator	4,7	Pozostałość poddawana regeneracji

Lp.	Produkt	Surowce	Produkty uboczne						Sposoby ograniczania oddziaływania na poszczególne komponenty środowiska
			gazowe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	ciekle	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	stałe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	
<b>5.2.6. Diazowanie</b>									
22	Tropeolina	Kw. sulfaniowy rezorcyna węglan sodu kw. siarkowy azotyn sodu wodorotlenek sodu etanol	Dwutlenek węgla etanol	0,12 0,1	Tropeolina węglan sodu kw. siarkowy azotyn sodu wodorotlenek sodu siarczan sodu etanol	0,2 0,02 0,15 0,25 0,12 0,75 0,75			Azotyn sodu ulega rozkładowi w środowisku reakcji – zapis pozostałości wynika ze stechiometrii
23	Oranż metylowy	Kw. sulfanilowy azotyn sodu N,N-dimetyloanilina kw. solny węglan sodu metanol wodorotlenek sodu	Chlorowodór dwutlenek węgla metanol	0,0002 0,1 0,0005	Oranż metylowy azotyn sodu kw. sulfanilowy węglan sodu wodorotlenek sodu kw. solny chlorek sodu metanol	0,38 0,025 0,25 0,01 0,005 0,002 0,75 1,7			Azotyn sodu ulega rozkładowi w środowisku reakcji – zapis pozostałości wynika ze stechiometrii
24	Czerwień metylowa	N,N-dietyloanilina azotyn sodu octan sodu kw. antranilowy kw. solny mocznik metanol			Kw. antranilowy N,N-dietyloanilina chlorek sodu mocznik octan sodu metanol	0,36 0,08 0,3 0,05 0,2 0,5			
<b>5.2.7. Inne</b>									
25	Uranina	Fluoresceina Wodorotlenek sodu			Uranina Wodorotlenek sodu	0,001 0,001			
26	Stearynian cynku	Kw. stearynowy biel cynkowa			Stearynian cynku kw. stearynowy	0,1 0,08			

Lp.	Produkt	Surowce	Produkty uboczne						Sposoby ograniczania oddziaływania na poszczególne komponenty środowiska
			gazowe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	ciekle	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	stałe	wskaźnik [kg/kg <sub>prod.</sub> ]	
27	Octan magnezu	Magnez kw. octowy	Kw. octowy wodór	0,1 0,011	Octan magnezu węgiel akt.	0,01 0,001	Magnez	0,015	Wykorzystanie ługów do następnej szarży
28	Cytrynian trójsodowy	Kw. cytrynowy sodu wodorotlenek			Kw. cytrynowy sodu cytrynian	0,06 0,13			Wykorzystanie ługów do następnej szarży
29	Dietyloditiokarbaminian sodu	Dietyloamina dwusiarczek węgla wodorotlenek sodu aceton	dwusiarczek węgla aceton	0,001 0,95	Dietyloditiokarbaminian sodu dwusiarczek węgla wodorotlenek sodu aceton węgiel akt.	0,5 0,24 0,5 0,05 0,005			Pozostałość do unieszkodliwienia termicznego
30	Winian dipotasowy	Kw. winowy wodorotlenek potasu			Winian dipotasowy wodorotlenek potasu	0,1 0,03			
31	Chlorowodorek fenylodrazyny	Fenylodrazyna kw. solny 2-propanol	2-propanol	0,3	Fenylodrazyna kw. solny 2-propanol	0,3 0,15 3,6			
32	Acetanilid	Anilina bezw. octowy cynk	Bezw. octowy	0,003	Acetanilid kw. octowy	0,4 0,85			
33	4-dimetyloaminobenzaldehyd	N,N-dimetyloanilina urotropina kw. octowy metanol kw. solny	Aminy alifatyczne	Ślady – wyczuwalny zapach	4-dimetyloaminobenzaldehyd urotropina amoniak r-r metyloamina kw. octowy kw. solny metanol	0,77 1,93 0,07 0,4 4,9 0,5 2,02	4-dimetyloaminobenzaldehyd	0,1	Pozostałość do unieszkodliwienia termicznego

---

W powyższej tabeli uwzględniono po stronie surowcowej rozpuszczalniki inne niż woda, substancje pomocnicze i katalizatory, natomiast pominięto przede wszystkim wodę. W bardzo wielu procesach jednostkowych woda jest albo jednym z substratów (np. hydroliza) lub produktów (np. niektóre reakcje kondensacji). Woda, szczególnie w rozważaniach środowiskowych, jest ujmowana jako medium, a nie reagent. Często może to być przyczyną pomyłek: jeżeli rozpatrujemy np. udział w reakcji kwasu solnego, to chemia teoretyczna uwzględnia tylko stechiometryczny udział chlorowodoru w reakcji, technolog natomiast w opisie technologii musi uwzględnić poprawkę na fakt, że kwas solny może mieć stężenie praktyczne tylko nieco ponad 36%. Natomiast jeżeli w reakcji bierze udział gazowy chlorowódz, wówczas opis teoretyczny i praktyczny będą operowały tymi samymi liczbami. Za rezygnacją z opisu strumienia wody w układzie przemawia również fakt, iż konkretne warunki technologiczne (wielkość szarży, rodzaj wykorzystywanej aparatury, itp.) mogą istotnie zmienić udział wody w procesie (uwzględniając pozostałe strumienie – układy chłodzenia, układy grzewcze), a co za tym idzie, ocenę oddziaływania na środowisko.

---

## **6.0. OGRANICZENIE ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO W PROCESACH JEDNOSTKOWYCH**

Po raz kolejny należy zwrócić uwagę na zagadnienie skali przedsięwzięcia. Analiza zastosowanych technik ograniczania wpływu procesu jednostkowego na środowisko musi uwzględniać:

- rodzaj zanieczyszczenia wprowadzanego do środowiska,
- jednostkowy ładunek zanieczyszczenia wprowadzanego do danego komponentu środowiska dla określonej szarży produktu,
- czas, w którym ten ładunek zostaje wprowadzony do środowiska,
- częstotliwość prowadzenia procesu w przedziale czasu,
- obecność wrażliwych receptorów.

Z punktu widzenia podmiotu prowadzącego działalność nie mniej ważne są (co zresztą jest zgodne z ideą BAT):

- rachunek ekonomiczny,
- uwarunkowania (ograniczenia) prawne dla danej substancji wprowadzanej do środowiska.

W przypadku procesu jednostkowego prowadzonego periodycznie dla małych szarż produktu wprowadzanie do układu urządzeń ograniczających może być sprzeczne z ideą BATNEEC (Najlepsza Dostępna Technika nie powodująca nieuzasadnionego wzrostu kosztów). Należy w takim przypadku szczególnie dokładnie przeanalizować czy emisja/zrzut/depozycja określonej substancji w środowisku w rzeczywisty sposób może spowodować istotne szkody w środowisku. Niektóre dane przedstawione w tabeli pokazują sytuację, w której do środowiska przedostają się duże ilości substancji niebezpiecznej w przeliczeniu na jednostkę produktu. Tylko, że presja środowiskowa wynikająca z wyemitowania/zrzutu takiej substancji przy skali produkcji liczonej w kilogramach w ciągu roku, dodatkowo w kilku szarżach, jest znikoma w stosunku do takiej samej presji powstającej przy wielkotonażowym procesie, w którym sprawność jest na poziomie 98%, ale w procesie ciągłym i w ilości na poziomie kilku-kilkunastu ton dziennie.

W pierwszym przypadku poszukiwanie sposobu ograniczenia emisji może być uzasadnione przede wszystkim względami bhp, a nie ochrony środowiska. W drugim pominięcie sposobu ograniczenia emisji na poziomie projektowania jest niedopuszczalne.

### **6.1. TECHNIKI OGRANICZANIA WPROWADZANIA DO ŚRODOWISKA SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNYCH W PROCESACH JEDNOSTKOWYCH KWALIFIKUJĄCE PROCES DO UZNANIA GO ZA NAJLEPSZĄ DOSTĘPNĄ TECHNIKĘ**

#### **6.1.1. Emisje zanieczyszczeń do powietrza**

Standardy środowiskowe dla emisji zanieczyszczeń do powietrza z bezpośrednim wskazaniem na przemysł chemiczny sformułowano wyłącznie w odniesieniu do standardu emisji lotnych związków organicznych (LZO) – Dz. U. z 2003, nr 163, poz. 1584.

---

Tym niemniej ograniczenia prawne emisji substancji do powietrza w ogóle sformułowano także w rozporządzeniach MŚ dotyczących:

- - wartości odniesienia wybranych substancji w powietrzu - Dz. U. z 2003, nr 1, poz. 12, oraz
- - dopuszczalnych stężeń i stężeń alarmowych niektórych substancji – Dz. U. z 2002, nr 87, poz. 796.

Jako przykłady operacji ograniczających emisję zanieczyszczeń do atmosfery wybrano:

- - absorpcję i adsorpcję,
- - wykraplanie par,
- - dopalanie gazów,
- - chemiczny rozkład substancji zanieczyszczającej.

### *Absorpcja i adsorpcja*

Definicję operacji podano wcześniej.

W operacji tej substancja jest zatrzymywana w medium, którym jest rozpuszczalnik lub roztwór zawierający substancję wiążącą chemicznie związek podlegający absorpcji. Stosowane rozwiązania techniczne mogą być bardzo różne, często opatentowywane. Sprawność układów może osiągać przy zastosowaniu wielu stopni blisko 100%.

Szpeciallynie pożądane jest zastosowanie układów, w których medium po absorpcji jest zawracane do procesu jako surowiec uzupełniający lub kierowanie do innych procesów produkcyjnych. Należy uwzględnić jednak w tym przypadku możliwość wystąpienia zanieczyszczeń dyskwalifikujących możliwość takiego wykorzystania. Wówczas należy rozpatrzyć konieczność kierowania medium z zaabsorbowaną substancją do unieszkodliwienia.

W przypadku absorpcji polegającej na chemicznym wiązaniu związku zatrzymywanego, prawdopodobieństwo wykorzystania medium w danym procesie jest małe. Również w tym przypadku najczęściej pojawia się konieczność unieszkodliwienia cieczy poabsorbacyjnej. Należy rozpatrzyć możliwość skierowania cieczy do właściwej instalacji kanalizacyjnej lub zebrania jej z przeznaczeniem do unieszkodliwiania termicznego.

Absorpcji podlegać mogą gazy, pary i pyły porywane z reaktora. Dobór medium jest indywidualny dla określanych warunków i albo dobierany empirycznie, albo na podstawie danych literaturowych.

Odrębną grupę ograniczenia emisji zanieczyszczeń organicznych jest zatrzymywanie na złożach z węgla aktywnego o ściśle dobranej do konkretnej reakcji charakterystyce. Adsorbowana substancja może być wiązana trwale i wówczas powstaje konieczność unieszkodliwienia całego wkładu węglowego, najczęściej w obróbce termicznej.

Kilka firm na rynku polskim oferuje również adsorbery węglowe jako koncentratory zanieczyszczeń, m.in. LZO, z których substancja jest następnie eluowana i kierowana do np. dopalania katalitycznego.

### *Skraplanie*

Jest to zatrzymanie określonej substancji przez wykraplanie par. Często układy wykrapłające wymagają dostarczenia energii w celu schłodzenia strumienia gazów. Przykładem ograniczania emisji tego rodzaju jest zastosowanie chłodziw zwrotnych, czasem nie wymienianych wśród

---

urządzeń ograniczających emisję, ponieważ są one traktowane jako integralna część układu/installacji.

Tą metodą zatrzymywać można pary, w tym pary LZO, co ma szczególne znaczenie w kontekście konieczności zachowania standardu środowiskowego. Niestety, ze względu na porywane z substancją wykraplaną zanieczyszczenia, często nie jest możliwe powtórne wykorzystanie rozpuszczalników, w tym przypadku pozostałość należy traktować jako odpad do unieszkodliwienia.

### *Dopalanie gazów odlotowych*

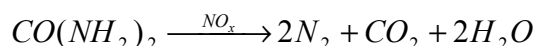
Strumień gazów odlotowych, szczególnie w technologii chemicznej organicznej niesie duże ilości węgla, wodoru i azotu, które mogą zostać utlenione do postaci końcowej, środowiskowo najbardziej inertyj.

Metoda polega na utlenieniu tlenem z powietrza w obecności katalizatora substancji unoszonej ze środowiska reakcji. Katalizatorami są w tym układzie metale w postaci złoża lub sieci. Reakcje zapoczątkowuje ogrzanie złoża katalizatora np. paliwem gazowym. Dalszy przebieg reakcji, w zależności od stężenia substancji spalanych jest albo wspomagany przez równoczesne podawanie paliwa, albo przebiega samorzutnie. Warunkiem prawidłowego prowadzenia procesu jest stabilność składu strumienia gazów wprowadzanych do złoża. Ogranicza to niestety możliwość zastosowania tej metody oczyszczania w produkcjach szarżowych (batchowych) chyba, że dopalacz jest instalowany za układem koncentratora uśredniającego strumień (możliwość wskazana w pkt. 6.1.1.1) i/lub instalacja dopalacza jest uwspólniona dla większej ilości instalacji. Dalsze ograniczenia zastosowania tej metody wynikają z jakościowego składu dopalanego strumienia gazów – niektóre składniki, np. chlorowce i chlorowcopochodne, uniemożliwiają zastosowanie określonych katalizatorów i narzucają np. zmianę reżimu temperatur stosowanych w dopalaczach. Szczegółowa konstrukcja dopalaczy i wymagania jakościowe strumienia dopalanego gazu są cechą indywidualną układu oferowanego przez danego producenta lub konstruktora. Uzasadnienie doboru układu do określonej instalacji/produkcji musi być w tym przypadku rozpatrywane indywidualnie na podstawie danych empirycznych oraz teoretycznych.

### *Chemiczny rozkład substancji zanieczyszczającej*

Ta metoda, jeżeli może być zastosowana, wymaga również całkowicie indywidualnego podejścia do danego procesu.

Przykładem może być eliminacja tlenków azotu przy użyciu mocznika:



Reakcja prowadzona jest w temperaturze ok. 70°C w przystosowanych do tego absorberach. Czasem możliwe jest zapobieganie powstawaniu NO<sub>x</sub> przez dodanie mocznika do środowiska reakcji (nie należy w tym przypadku mylić tego zastosowania z usuwaniem przy pomocy mocznika nadmiaru kwasu azotowego w reakcjach dwuazowania). Ilość dodawanego mocznika jest określana empirycznie dla określonej wielkości szarży lub na podstawie bezpośredniej obserwacji (do zaniknięcia koloru tlenków azotu)

---

### **6.1.2. Szczególne cechy procesów ograniczania emisji zanieczyszczeń do atmosfery w kontekście OFC**

Bezpośrednie informacje na podmiotowy temat można znaleźć w dokumencie BREF Jednoczesne oczyszczanie ścieków i gazów oraz systemy zarządzania w sektorze chemicznym (BREF on common waste water/waste gas treatment/management systems in chemical sector, EIPPCB, Sewilla, luty 2003) oraz właściwym poradniku z niniejszej serii.

Unikalność podejścia do oczyszczania gazów w przypadku OFC wynika z odmienności sposobu prowadzenia procesu i musi uwzględniać:

- nieciągły system pracy urządzenia ograniczającego,
- zmienny w czasie charakter emisji w trakcie pojedynczego cyklu,
- niskotonażowość produkcji,

i wobec powyższych uwarunkowań podmiot prowadzący analizę BAT musi odpowiedzieć m.in. na następujące pytania:

1. Czy w procesie pojawia się związek/substancja, która stwarza bezpośrednie zagrożenia dla zdrowia i życia ludzi lub dla środowiska?
2. Czy powstające emisje osiągają wartości chwilowe lub średnie, powodujące zagrożenie naruszenia przepisów prawa?
3. Czy eksploatacja urządzeń ograniczających emisję zanieczyszczeń do środowiska stanowi istotny składnik ceny danego produktu?

Aby uznać stosowanie najlepszej dostępnej techniki, odpowiedź twierdząca na pierwsze i/lub drugie pytanie od razu kwalifikuje instalację/proces do instalacji urządzenia ograniczającego. Pytanie trzecie należy już do innej kategorii, niestety nadzwyczaj istotnej z punktu widzenia produkcji niskotonażowej.

Dla szczegółowej oceny zasadności stosowania układów ograniczających emisję wskazane jest być może opracowanie listy sprawdzającej na wzór stosowanych w procedurach scopingu i screeningu oceny oddziaływania na środowisko. Materiałem wyjściowym takiej listy powinny być zapisy przywołanego już wcześniej Aneksu IV Dyrektywy.

### **6.1.3. Ścieki – specyfika zrzutu ścieków z instalacji do produkcji chemikaliów organicznych głębokoprzetworzonych**

Wprowadzanie określonych substancji lub zakaz ich wprowadzania w ściekach w prawie polskim jest regulowany kilkoma dokumentami, dodatkowo uwzględniającymi zróżnicowanie na podmioty, które wprowadzają zanieczyszczenia bezpośrednio do zbiorników wód powierzchniowych, jak i wprowadzające ścieki do komunalnych sieci kanalizacyjnych.

W przeważającej części zakłady chemiczne w Polsce należą do pierwszej z wymienionych kategorii, jednak wśród podmiotów udzielających informacji do niniejszego poradnika są również zakłady korzystające z sieci komunalnych.

Podobnie jak w przypadku emisji do atmosfery przegląd stosowanych technik i uznania tych technik za BAT, zainteresowani znajdą w przywoływanych wcześniej:



- 
- dokumencie BREF Jednoczesne oczyszczanie ścieków i gazów oraz systemy zarządzania w sektorze chemicznym (Common waste water/waste gas treatment/management systems in chemical sector, EIPPCB, Sewilla, luty 2003), oraz
  - właściwym poradniku z niniejszej serii.

W technologii chemicznej organicznej należy szczególną uwagę zwrócić na rozgraniczenie i zdefiniowanie ścieków oraz odpadów ciekłych. W technologiach organicznych o wiele rzadsze są przypadki możliwości powtórnego zagospodarowania ługów poreakcyjnych niż w technologiach nieorganicznych. O wiele częstsze są reakcje uboczne, prowadzące do powstania substancji niepożądanych.

Odrębnym zagadnieniem jest rozkład ługów poreakcyjnych i związków organicznych przez mikroorganizmy. Substancje organiczne mogą być wykorzystywane przez drobnoustroje, a wtórnie przez organizmy wyższe, jako źródło węgla, nawet w przypadku, gdy dany związek nie występuje w przyrodzie. W piśmiennictwie naukowym spotyka się publikacje na temat bakterii i/lub grzybów rozkładających związki toksyczne i silnie toksyczne dla organizmów wyższych (znane są prace na temat wykorzystywania np. fenolu i cyjanków jako jedyne źródła węgla).

Z powodów określonych w powyższych dwóch akapitach ługi poreakcyjne mogą być wykorzystane tylko w określonym przedziale czasowym, co w przypadku produkcji „na wywołanie”, czyli w chwili powstania zapotrzebowania na określony związek/chemikalia, powoduje, że ługi poreakcyjne muszą być traktowane jako ściek lub odpad ciekły w momencie powstawania.

Aktywność biologiczna związków organicznych, w tym m.in. przywołana już toksyczność często przewyższająca szkodliwość znanych trucizn nieorganicznych, jest przyczyną dla której często jedynym sposobem postępowania z odpadem ciekłym/ściekiem z produkcji OFC jest jego unieszkodliwienie, bez względu na rachunek ekonomiczny.

#### **6.1.4. Ocena stanu ścieków wg draftu I BREF OFC – odniesienie do relacji w kraju**

Zespół ekspertów TWG przeprowadził analizę skuteczności redukcji ChZT oraz BZT<sub>5</sub> dla 20 instalacji na terenie 7 krajów członkowskich. Zastosowane metody oczyszczania dały w opisanych przypadkach redukcję ChZT w przedziale od 75 do 100%. W odniesieniu do BZT<sub>5</sub> obserwacje dotyczyły 12 instalacji, w przypadku których redukcja wyniosła ponad 98%.

Skuteczność eliminacji azotu amonowego ze ścieków dla 4 opisanych przypadków przekracza w najniższym z nich 78%, dla azotu całkowitego (8 instalacji) powyżej 37% przy średniej ponad 60%. Podobne relacje odnotowano dla azotu nieorganicznego i fosforu całkowitego.

Stosowane metody były bardzo zróżnicowane.

W warunkach krajowych w większości zakładów chemicznych analizy jednostkowe dla instalacji są prowadzone tylko dla produkcji masowych. Dodatkowo część procesów oczyszczania realizowana jest przez podmioty zewnętrzne lub wyłonione ze struktur przedsiębiorstw w toku przekształceń struktury zakładów, dlatego też dane nie są pełne. Należy więc przyjąć za podstawę do uznania stosowania najlepszej dostępnej techniki

- stosowanie się do przepisów prawa w zakresie zrzutu ładunku do wód powierzchniowych/kanalizacji, oraz
- wykazanie istnienia wdrożonych procedur mających na celu nadzorowania jakości ścieku.

---

Podstawowym problemem produkcji szarżowej jest niejednorodność ścieku w czasie, zarówno pod względem jakości, jak i ilości, dlatego też wskazane jest wykazanie metod uśrednienia ścieku na poziomie instalacji i zakładu.

### **6.1.5. Odpady i produkty uboczne w OFC**

#### *Zapisy draft I BREF OFC*

TWG OFC ograniczyło prezentację danych do zestawienia procentowego udziału poszczególnych metod unieszkodliwiania odpadów dla 20 podmiotów na terenie Hiszpanii oraz rozkład procentowy zidentyfikowanych grup odpadów powstających w toku pracy tych samych podmiotów.

#### *Zidentyfikowane odpady z produkcji OFC w przedsiębiorstwach krajowych*

W punkcie 4 oraz 5.2 wskazano strumienie odpadów powstających w wybranych technologiach stosowanych w kraju. Zestawienia te pozwalają stwierdzić, iż rozkład ilościowy i jakościowy odpowiada opisanemu w BREF. Absolutną większość stanowią odpady ciekłe (komentarz na ten temat zawarto w poprzednim podrozdziale).

Cechą charakterystyczną odpadów organicznych powstających w produkcjach organicznych szarżowych jest bardzo ograniczona możliwość ich zagospodarowania – metodą unieszkodliwiania z wyboru dla większości z nich jest unieszkodliwienie termiczne.

Za najlepszą dostępną technikę należy w tym względzie uznać stosowanie procedur projektowych, w których uwzględnia się ograniczenie powstawania odpadów przez właściwy dobór surowców oraz podnoszenie sprawności procesu jednostkowego. Szczególny nacisk należy położyć na odzysk katalizatorów i/lub rozpuszczalników. Zdanie ostatnie jest jednak prawdziwe nie dla każdej technologii chemicznej organicznej. Przykładem może być przedstawiony w punkcie 4 schemat, w którym dwie ostatnie operacje jednostkowe są prowadzone przy użyciu rozpuszczalnika (tu: metanolu). Odzysk rozpuszczalnika jest w tym przypadku po pierwsze prawie niemożliwy (część zatrzymywana w formie ciekłej nie nadaje się np. do destylacji), a po drugie absolutnie nieuzasadniony m.in. ekonomicznie. Podobnie wygląda zagadnienie dodatków wprowadzanych do środowiska reakcji, np. w celu utrzymania pH, same nie biorą one udziału w reakcji, pozostają jednak w ługach po reakcyjnych i ich oddzielenie niejednokrotnie technicznie niemożliwe do wykonania.

## **6.2. ZUŻYCIE ENERGII W TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ**

### **6.2.1. Zapisy draft I BREF OFC**

TWG OFC nie przedstawiło w dokumencie analizy i zestawień zużycia energii w procesach wytwarzania OFC.

### 6.2.2. Uwagi do uznania poziomu zużycia energii za najlepszą dostępną technikę

EIPPCB w Sewilli wskazało na konieczność opracowania BREF w tym zakresie, niestety na dzień dzisiejszy dokument taki nie powstał. Być może jest to przyczyna braku odniesienia się do tego zagadnienia w wielu dokumentach referencyjnych.

Dane literaturowe dotyczące tematu zużycia energii w technologii chemicznej również nie są obfite. Znane są dane brytyjskie dotyczące OFC, w których przeprowadzono analizę rozkładu zużycia energii na poszczególne operacje jednostkowe, nie przeprowadzono jednak analizy bezwzględnej, co oznacza, że brak bezpośrednich wytycznych umożliwiających jednoznaczne uznanie określonej konsumpcji energii za najlepszą dostępną technikę.

#### Zużycie energii w przemyśle chemicznym w Zjednoczonym Królestwie [Focus on the Chemical Industry. In: Energy Management Focus No. 9, Dept. of Energy, London 1986]

	Pharmaceuticals	Dyes tuffs and pigments	Organic
Process heating	36	40	35
Evaporation	0	1	3
Distillation	15	4	23
Drying	3	14	4
Spare heating	23	3	1
Fans and blowers	2	2	1
Drive motors	1	3	1
Refrigeration	6	3	8
Compression	6	4	16
Mixing	6	5	1
Pumping	2	3	7
Comminution	0	18	0
	100	100	100

Zużycie energii w procesach produkcyjnych jest jednak jednym z aspektów środowiskowych opisywanych przez procedury systemów zarządzania środowiskiem (SZŚ, EMS - bliżej przedstawionych w pkt 8). Fakt uwzględnienia tego zagadnienia w zapisach EMS, np. w procedurach dotyczących sterowania operacyjnego jest przesłanką do uznania stosowania najlepszej dostępnej techniki w tym zakresie.

---

## **7.0. MONITORING ŚRODOWISKOWY**

### **7.1. ZAPISY DRAFTU I BREF OFC**

W zakresie opisu zagadnienia TWG OFC odsyła do przywoływanego już BREF Jednoczesne oczyszczanie ścieków i gazów oraz systemy zarządzania w sektorze chemicznym (BREF on common waste water/waste gas treatment/management systems in chemical sector, EIPPCB, Sewilla, luty 2003). Uzupełnienie stanowi przegląd kilku systemów monitorowania z wybranych instalacji europejskich oraz dane literaturowe.

Stosowanie najlepszej dostępnej techniki należy uznać za spełnione jeżeli monitorowanie dotyczy zarówno

- bezpośredniego pomiaru określonej wartości emisji w cyklu ciągłym lub okresowo,
- oceny skuteczności oczyszczania prowadzonego wewnątrz firmy i/lub przez dostawcę usługi (np. zewnętrzna oczyszczalnia ścieków),
- prowadzenia strategii ograniczania emisji/odzysku LZO,
- prowadzenia analizy strumieni emisji/odpadów z procesu,
- stosowania technik ‘green chemistry’
- oceny bezpieczeństwa procesowego,

i innych.

### **7.2. UZNANIE STOSOWANIA NAJLEPSZEJ DOSTĘPNEJ TECHNIKI W ZAKRESIE MONITORINGU W PRODUKCJI OFC W KRAJU**

Monitoring środowiskowy w powszechnym rozumieniu to ocena stanu zanieczyszczenia środowiska na podstawie oceny emisji/zrzutu ścieków w otoczeniu zakładu.

Produkcje masowe i ciągłe z natury są podatne na monitorowanie poszczególnych parametrów w czasie. Niestety takie podejście do monitorowania środowiskowego nie broni się w przypadku produkcji szarżowych. Przyczyny takiego stanu rzeczy były wymieniane już wcześniej, reasumując problemy monitorowania tej grupy technologii można sprowadzić do następujących wniosków:

- zmienność emisji w czasie trwania pojedynczego procesu produkcyjnego,
- ograniczona powtarzalność i nieregularność produkcji określonego asortymentu w dłuższych przedziałach czasowych,
- zmienność jakościowa emisji w czasie w skali instalacji/zakładu wynikająca ze zmian profilu produkcyjnego.

Z powyższego wynika, że sposób prowadzenia monitoringu poprzez bezpośredni pomiar emisji/zrzutu ścieku do środowiska może być niemiernodajny.

---

Konieczne zatem jest wprowadzenie innego podejścia i innych kryteriów monitorowania procesów szarżowych. Podstawą podejścia winno być w tym przypadku sterowanie operacyjne procesu (co jest również zgodne z zapisami TWG OFC). Monitorowanie takie winno skupić się na:

- badaniu sprawności procesu jednostkowego na etapie projektowania i eksploatacji,
- jednoczesnej z powyższym analizie strumieni odpadowych procesu,
- bezpośredniej ocenie sprawności urządzeń ograniczających emisję,
- oparciu monitorowania o zapisy parametrów procesowych z pomiarów i analiz międzyoperacyjnych.

Odniesienie tak prowadzonego monitoringu do wymagań prawa polskiego w zakresie emisji zanieczyszczeń do powietrza jest możliwe przez porównanie wypadkowej zdarzeń z wartościami odniesienia, określonymi w przywołanym w punkcie 6.1.1 rozporządzeniu. Rozwiązaniem alternatywnym jest periodyczny pomiar wartości emisji z produkcji szarżowych odniesiony do tego samego rozporządzenia.

W zakresie ładunku ścieku, uwzględniając wcześniejsze uwagi na temat uśrednienia jakościowego i ilościowego ścieku wprowadzanego do wód/kanalizacji, monitorowanie może być prowadzone w bezpośrednich periodycznych pomiarach stężeń i ładunków.

---

## **8.0. ZARZĄDZANIE ŚRODOWISKIEM JAKO ZNACZĄCY ELEMENT OGRANICZANIA ODDZIAŁYWANIA OPERATORA NA ŚRODOWISKO**

### **8.1. SYSTEMY ZARZĄDZANIA ŚRODOWISKOWEGO W BREF OFC**

Wdrażanie Systemów Zarządzania Środowiskowego (SZŚ, EMS), obok systemów zapewnienia jakości jest obecnie prawie standardem, który nie jest jeszcze wprawdzie wymagany obligatoryjnie, ale zapowiedź takiego obowiązku już pojawiła się wraz z ustawą z 12 marca 2004 r. o krajowym systemie ekzarządzania i audytu.

Niezależnie od rodzaju wdrożonego systemu zarządzania środowiskiem (EMS), założeniem podstawowym każdego z nich jest stosowanie najlepszych dostępnych technik. Wynika to z natury funkcjonowania koła Deminga (inaczej modelu PDCA – Plan-Do-Check-Act), schematu, o który oparta jest cała ideologia systemów jakości, środowiska, bezpieczeństwa itp.

EMS, niezależnie od stopnia jego formalizacji i standaryzacji, i całkowicie niezależnie od ewentualnego potwierdzenia certyfikatem, pozwala na stworzenie mechanizmów nadzoru nad procesem. Nadzór ten obejmuje:

- dokumentację procesu,
- identyfikację aspektów środowiskowych procesu w sytuacji eksploatacji normalnej i/lub w razie awarii,
- komunikowanie
- szkolenie i kompetencje,
- sterowanie operacyjne,
- monitoring środowiskowy i monitoring procesu,

i in.

Draft BREF OFC wskazuje uznanie stosowania EMS jako najlepszej dostępnej techniki przy następujących założeniach:

1. Zaleca wdrożenie i utrzymywanie systemu zgodnego z normą ISO 14001:1996 (polski odpowiednik PN-EN ISO 14001:1998) i/lub EMAS (szczególnie EMAS, jako spełniający swoje funkcje szerzej niż inne systemy).
2. Dopuszcza stosowanie innych nie standaryzowanych systemów zarządzania środowiskowego.
3. Zaleca publikowanie raportów środowiskowych (najlepiej weryfikowanych zewnątrz) w regularnych odstępach czasu. Raporty winny opisywać wszystkie znaczące aspekty instalacji z porównaniem ich w kolejnych okresach sprawozdawczych.
4. Dodatkowo zaleca, jako specyficzne warunki dla sektora:
  - a) określenie oddziaływania środowiskowego likwidacji urządzenia/instalacji na etapie przekształcania lub budowy nowego zakładu,
  - b) rozwijanie czystszych technologii,

- 
- c) jeżeli to możliwe okresowego benchmarkingu w sektorze obejmującego sprawność procesów energetycznych, dobór materiałów wejściowych, emisje, zrzuty ścieków, zużycie wody i wytwarzanie odpadów.

Lista warunków uznania stosowanego EMS za BAT nie została zamknięta.

## **8.2. ZARZĄDZANIE ŚRODOWISKIEM W ZAKŁADACH CHEMICZNYCH W POLSCE**

Liczba certyfikatów systemów zgodnych z normą ISO 14001 zwiększa się sukcesywnie z każdym rokiem. Nie jest to jedyny system/program służący zarządzaniu środowiskowemu, należy tu wymienić również program Odpowiedzialność i Troska, który w innych krajach działa pod nazwą Responsible Care. W ciągu 10 lat funkcjonowania w Polsce objął swym zasięgiem większość dużych i średnich firm chemicznych. Program ten jest adresowany do sektora chemicznego i dziedzin pokrewnych (logistyka, gospodarka odpadami chemicznymi). Odpowiedzialność i Troska pod pewnymi względami wyprzedza ISO 14001, ponieważ rozszerza pojęcie zarządzania środowiskiem na produkt, który już opuszcza miejsce swego powstania. Dodatkowo w programie położony jest większy nacisk na bezpieczeństwo procesowe.

Często działania systemu ISO 14001 nakładają się na działania Odpowiedzialność i Troska i wiele firm posiada zarówno certyfikat pierwszego jak i logo drugiego systemu.

Odrębną grupę tworzy program Czystszej Produkcji, określanej jako strategia zarządzania środowiskiem, która zapobiega przede wszystkim powstawaniu odpadów u źródła. System jest nastawiony bardziej na pojedynczy proces już na etapie projektowania, ale jego zakres rozszerza się także na inne elementy działalności, ponieważ żaden proces nie może działać w próżni.

## **8.3. SPECYFIKA EMS W PROCESACH BATCHOWYCH**

Produkcja batchowa wymusza pewną specyfikę w konstruowaniu systemów EMS. Opis takiego systemu powinien uwzględniać:

- rozdrobnienie jakościowe i ilościowe produkcji – widoczne jest to szczególnie w czasie identyfikacji aspektów środowiskowych i procedur awaryjnych,
- elastyczność – produkcja jest zmienna w czasie, a zatem zmieniają się stale aspekty, które musimy uwzględnić w procesie,
- indywidualne podejście do monitorowania środowiskowego – procesy odbywają się w skończonych przedziałach czasowych, w których wartości emisyjne ulegają stałym zmianom ilościowym i jakościowym (także w obrębie pojedynczej technologii).

## **8.4. GMP W PRZEMYSLE FARMACEUTYCZNYM JAKO SYSTEM ZARZĄDZANIA ŚRODOWISKOWEGO**

Kraje członkowskie WE, USA i Japonia przyjęły jako standard w produkcji farmaceutyków stosowanie systemu Good Manufacturing Practice (GMP). System ten wprowadzony został jako specyficzny dla tej dziedziny system zapewnienia jakości. Ze względu na sposób ujednolicenia reżimu produkcyjnego, surowcowego i sposobu organizacji produkcji, należy uznać ten system za równoprawny z systemami środowiskowymi i spełniający założenia najlepszej dostępnej techniki.

---

## **9.0. PODSUMOWANIE**

W niniejszym opracowaniu wielokrotnie odwoływano się do unikalności charakteru produkcji chemikaliów organicznych głębokoprzetworzonych.

Przyjęto założenie, że podmiotem niniejszego opracowania są produkcje niskotonazowe, periodyczne. Powoduje to konieczność nieco innego podejścia do szeregu zagadnień w zakresie definicji stosowania najlepszej dostępnej techniki.

W rozdziałach od piątego do ósmego w końcowych fragmentach dążono do opisu wniosków zawierających próbę zdefiniowania stosowania najlepszej dostępnej techniki w poszczególnych aspektach procesu.

Niniejsze opracowanie winno podlegać dalszym przeglądom w miarę nabywania wiedzy na temat procesów produkcji OFC w Polsce na podstawie napływających z terenu kraju informacji, ponieważ w chwili obecnej skompletowanie tej informacji nie było możliwe. Ponieważ dokument BREF OFC, opracowywany przez TWG w EIPPCB w Sewilli, również nie uzyskał jeszcze ostatecznego kształtu należy sądzić, że weryfikacja niniejszego opracowania powinna nastąpić najpóźniej w chwili opracowania wersji finalnej BREF.

energia