



KOMISJA EUROPEJSKA

Dokument Referencyjny
dla najlepszych dostępnych technik dotyczących

Produkcji Związków Organicznych Głęboko Przetworzonych
sierpień 2006

Niniejszy dokument stanowi część z zaplanowanej serii dokumentów wymienionych poniżej (w momencie publikacji jeszcze nie wszystkie dokumenty zostały sporządzone):

Dokument referencyjny dla najlepszych dostępnych technik dotyczących:	Kod BREF
Dużych Obiektów Energetycznego Spalania	LCP
Rafinerii Olejów Mineralnych i Gazu	REF
Produkcji Żelaza i Stali	I&S
Przemysłu Przetwórstwa Metali Żelaznych	FMP
Przemysłu Metali Nieżelaznych	NFM
Kuźni i Odlewni	SF
Obróbki powierzchniowej Metali i Tworzyw Sztucznych	STM
Przemysłu Cementowo-wapienniczego	CL
Przemysłu Szklarskiego	GLS
Przemysłu Ceramicznego	CER
Przemysłu Wielkotonażowych Związków Organicznych	LVOC
<i>Produkcji Związków Organicznych Głęboko Przetworzonych</i>	<i>OFC</i>
Produkcji Polimerów	POL
Przemysłu Chloro-alkalicznego	CAK
Przemysłu Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych	LVIC-AAF
Przemysłu Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych - Substancji Stałych i Innych	LVIC-S
Produkcji Związków Nieorganicznych Specjalnego Przeznaczenia	SIC
Systemów Utylizacji / Zarządzania Wodami i Gazami Odpadowymi w Sektorze Chemicznym	CWW
Przemysłu Przetwarzania Odpadów	WT
Spalania Odpadów	WI
Gospodarki Odpadami Przeróbczymi i Skałą Płonną Rud w Górnictwie	MTWR
Przemysłu Celulozowo-papierniczego	PP
Przemysłu Tekstylnego	TXT
Garbarstwa Skór i Skórek	TAN
Rzeźni i Przetwórstwa Produktów Ubocznych Pochodzenia Zwierzęcego	SA
Przemysłu Spożywczego, Produkcji Napojów i mleka	FDM
Intensywnej Hodowli Drobiu i Świń	ILF
Obróbki Powierzchniowej z Użyciem Rozpuszczalników Organicznych	STS
Przemysłowych Systemów Chłodzenia	CV
Emisji z Magazynowania	ESB
Dokument Referencyjny dla:	
Ogólnych Zasad Monitoringu	MON
Aspektów Ekonomicznych i Oddziaływania Między Komponentami Środowiska	ECM
Technik Efektywnego Wykorzystania Energii	ENE

Elektroniczne wersje projektów oraz ostatecznych wersji dokumentów są publicznie dostępne i można je pobrać ze strony: <http://eippcb.jrc.es>.

STRESZCZENIE

Dokument referencyjny (BREF) BAT (z ang. Best Available Techniques- Najlepsze Dostępne Techniki) zatytułowany "Najlepsze dostępne techniki produkcji Związków Organicznych Głęboko Przetworzonych" (OFC) jest wynikiem wymiany informacji przeprowadzonej na podstawie artykułu 16 (2) dyrektywy Rady 96/61/WE (dyrektywa IPPC). Niniejsze streszczenie opisuje główne ustalenia, jest podsumowaniem głównych wniosków dotyczących standardu BAT i związanych z nim poziomami zużycia i emisji. Streszczenie należy czytać wraz z przedmową, w której ujęto wyjaśnienie celów niniejszego dokumentu, mianowicie, jego zastosowanie i warunki prawne związane z jego wdrożeniem. Streszczenie może być odczytywane jako samodzielny dokument, jednak w samej swojej treści nie przedstawia wszystkich złożoności niniejszego kompletnego dokumentu. Zatem, celem niniejszego streszczenia nie jest zastępowanie kompletnego dokumentu będącego narzędziem w podejmowaniu decyzji dotyczących standardu BAT.

Niniejszy dokument koncentruje się na produkcji seryjnej organicznych substancji chemicznych w uniwersalnych zakładach i odnosi się do wytwarzania wielu związków organicznych, choć nie wszystkie z nich są wyraźnie wyszczególnione w załączniku 1 do Dyrektywy. Chociaż lista wspomnianych związków nie jest wyczerpująca, to obejmuje, między innymi, barwniki i pigmenty, środki ochrony roślin i produkty biobójcze, produkty farmaceutyczne (chemiczne i procesy biologiczne), organiczne materiały wybuchowe, półprodukty organiczne, specjalistyczne organiczne środki powierzchniowo czynne, smaki, zapachy, feromony, plastyfikatory, witaminy, wybielacze optyczne i substancje tłumiące płomienie. W ramach ograniczenia produkcji masowej nie ustalono określonego progu. Dlatego zakłada się, że miejscem produkcji OFC dla produktów o "większym" wolumenie mogą być również dedykowane linie produkcyjne z pracą okresową, półokresową i ciągłą.

I. Kwestie dotyczące sektora i ochrony środowiska

Producenci czystych związków organicznych wytwarzają szereg substancji chemicznych, które zwykle mają wysoką wartość dodaną i produkowane są w małych ilościach, głównie za pomocą procesów okresowych w uniwersalnych zakładach. Te związki chemiczne sprzedawane są do firm, głównie innych firm chemicznych, służąc ogromnemu wachlarzowi rynków użytkowników końcowych, zarówno pod względem specyfikacji czystości lub zdolności do wywołania określonego efektu. Producenci OFC różnią się pod względem wielkości od bardzo małych (<10 pracowników) po bardzo duże koncerny (> 20000 pracowników), podczas gdy typowe zakłady produkcyjne mają od 150 do 250 pracowników.

Chemia czystych półproduktów i produktów organicznych odznacza się ogromną różnorodnością. Jednak w rzeczywistości, liczba wykorzystywanych operacji/procesów jest w każdym przypadku stosunkowo mała. Obejmują one ładowanie/rozładowywanie reagentów i rozpuszczalników, zobojętnianie, reakcje, krystalizację, separacje fazowe, filtrację, destylację oraz mycie produktu. W wielu przypadkach, konieczne jest chłodzenie, ogrzewanie czy też wykorzystanie próżni lub ciśnienia. Nieuniknione strumienie odpadów są następnie przetwarzane w systemach ograniczania zanieczyszczeń lub unieszkodliwiane jako odpady.

Kluczowe kwestie środowiskowe sektora OFC to emisja lotnych związków organicznych, ścieki nierozkładalnych związków organicznych z potencjałem do wysokich obciążeń, stosunkowo duże ilości zużytych rozpuszczalników i duża ilość odpadów nie nadających się do recyklingu. Biorąc pod uwagę różnorodność sektora, szeroką gamę produkowanych środków chemicznych i ogromną różnorodność potencjalnie emitowanych substancji, niniejszy dokument nie jest kompleksowym omówieniem emisji z sektora OFC. Zdecydował o tym, między innymi, brak dostępności danych na temat zużycia surowców. Jednakże dane dotyczące emisji przedstawione są na obszernej bazie przykładowych zakładów sektora OFC.

II. Techniki wymagające uwzględnienia podczas wyznaczania BAT

Techniki, które należy rozważyć przy wyznaczaniu najlepszych dostępnych technik BAT są zgrupowane pod nagłówkami „Zapobieganie i ograniczanie wpływu na środowisko” (związane w dużym stopniu z projektowaniem procesu) oraz „Zarządzanie odpadami i ich obróbka”. Pierwszy z nagłówków obejmuje strategie doboru kolejności operacji syntezy, przykłady alternatywnych procesów, wybór sprzętu i projektowanie instalacji. Zarządzanie strumieniami odpadów obejmuje techniki oceny właściwości strumieni odpadów oraz racjonalizację i monitorowanie emisji. Wreszcie, niniejszy dokument opisuje szeroki zakres technik odzysku/likwidacji zanieczyszczeń do przetwarzania gazów odlotowych, obróbkę wstępną strumieni ścieków oraz biologiczną obróbkę całkowitej masy ścieków.

III. Najlepsze dostępne techniki

Poniższe streszczenie nie zawiera zestawień drugoplanowych oraz odsyłaczy, które można znaleźć w pełnej wersji dokumentu. Dodatkowo, dokument w pełnej wersji zawiera najlepsze dostępne techniki dla zarządzania ochroną środowiska. Tam, gdzie ogólne poziomy emisji związane z BAT podane są zarówno w zakresie stężenia jak i przepływu masowego, to poziom o większej wartości w konkretnych przypadkach należy traktować jako wartość referencyjną BAT.

Zapobieganie i minimalizacja

Włączenie kwestii środowiskowych do rozwoju procesu

Celem BAT jest zapewnienie kontrolowanej ścieżki, która włączy względy środowiskowe, zdrowotne i bezpieczeństwa do rozwoju procesu. BAT ma na celu przeprowadzenie zorganizowanej oceny bezpieczeństwa normalnej pracy i uwzględnienie konsekwencji odchyień zarówno procesu chemicznego jak i związanych z pracą instalacji. Zadaniem BAT jest wyznaczenie i wdrożenie procedur oraz środków technicznych w celu ograniczenia ryzyka związanego z przetwarzaniem i składowaniem niebezpiecznych substancji, a także zapewnienie dostatecznego i odpowiedniego szkolenia dla operatorów, którzy zajmują się obsługą niebezpiecznych substancji. BAT ma na celu zaprojektowanie nowych instalacji w taki sposób, aby zminimalizować emisję szkodliwych substancji. Co więcej, zadaniem BAT jest zaprojektowanie, budowa, obsługa i utrzymanie obiektów, w których personel wykorzystuje substancje (zazwyczaj ciecze) stanowiące potencjalne ryzyko zanieczyszczenia gruntu i wód gruntowych, w taki sposób, aby zminimalizować ryzyko ich potencjalnego wycieku. Instalacje muszą być szczelne, trwałe i wystarczająco odporne na możliwe mechaniczne, termiczne lub chemiczne niekorzystne czynniki. Celem BAT jest umożliwienie szybkiego i pewnego rozpoznania przecieku. BAT ma również zapewnić wystarczające objętości retencji, aby bezpiecznie zatrzymać odcieki i wyciekające substancje, wodę z gaśnic przeciwpożarowych i zanieczyszczone wody powierzchniowe, w celu umożliwienia ich obróbki lub unieszkodliwienia.

Obudowa źródeł i szczelność urządzeń

BAT ma za zadanie ograniczyć i obudować źródła emisji, a także zamknąć uszczelnieniem wszelkie szczeliny w celu zminimalizowania niekontrolowanych emisji. Suszenie należy przeprowadzić stosując zamknięte obiegi z wykorzystaniem skraplaczy do regeneracji rozpuszczalników. W instalacjach, w których pozwalają na to wymagania czystości, BAT ma na celu zastosowanie recykulacji oparów procesowych. Aby zminimalizować przepływ objętościowy, BAT musi zadbać o zamknięcie wszelkich zbędnych szczelin, aby zapobiec zasysaniu powietrza do systemu zbierania gazu przez urządzenia procesu. BAT musi zapewnić szczelność urządzeń procesowych, zwłaszcza naczyń. Zamiast inertyzacji ciągłej, BAT stosuje inertyzację uderzeniową. W dalszym ciągu, inertyzacja ciągła musi być zaakceptowana ze względu na wymogi bezpieczeństwa, np. w instalacjach, w których procesy generują O₂ lub gdy procesy wymagają dalszego załadunku materiału po zubożeniu.

Układ skraplaczy destylacyjnych

BAT ma za zadanie ograniczyć przepływ gazów odlotowych z destylacji poprzez optymalizację układu skraplacza.

Płynny dodatek do naczyń, minimalizacja momentów szczytowych

Celem BAT jest doprowadzenie płynnego dodatku do naczyń kanałem dolnym lub za pomocą rury zanurzeniowej, jeśli zabieg ten jest praktyczny z uwagi na reakcję chemiczną i/lub względy bezpieczeństwa. W takich przypadkach, dodanie cieczy kanałem górnym z rurą skierowaną do ściany zmniejsza rozpryskiwanie, a tym samym obciążenie organiczne w wypartym gazie. Jeśli do naczynia dodane zostaną zarówno ciała stałe jak i ciecz organiczna, BAT będzie używać ciał stałych jako płaszcza w sytuacji, gdy różnica gęstości sprzyja redukcji organicznego obciążenia w wypartym gazie, jeśli zabieg ten jest praktyczny z uwagi na reakcję chemiczną i/lub względy bezpieczeństwa. BAT ma na celu ograniczenie akumulacji obciążeń i przepływów szczytowych, a także związanych z nimi momentów szczytowych stężeń emisji poprzez, na przykład, optymalizację matrycy produkcji z uwzględnieniem aspektów wyładzających.

Alternatywne techniki obróbki produktu

BAT ma za zadanie unikać roztworów macierzystych z wysoką zawartością soli lub umożliwić obróbkę roztworów macierzystych poprzez zastosowanie alternatywnych technik rozdzielania, np. procesów membranowych, procesów na bazie rozpuszczalników, procesów reaktywnej ekstrakcji lub pomijać pośrednią izolację. BAT ma na celu zastosowanie przemywania przeciwpłukowego produktu w instalacjach, w których wielkość produkcji uzasadnia wprowadzenie tej techniki.

Próżnia, chłodzenie i czyszczenie

BAT stosuje bezwodne wytwarzanie próżni za pomocą, na przykład, pomp suchobieżnych, pomp o pierścieniu cieczowym, pomp z wykorzystaniem rozpuszczalników jako nośnika pierścienia lub pomp o pierścieniu cieczowym z zamkniętym obiegiem. Jednak jeżeli możliwości zastosowania tych technik są ograniczone, wskazane jest korzystanie z wtryskiwaczy parowych lub pomp o pierścieniu wodnym. W przypadku procesów okresowych, BAT musi określić jasne procedury oznaczania żądanego punktu końcowego reakcji. BAT stosuje pośrednie chłodzenie, przy czym nie jest ono stosowane w procesach, które wymagają dodania wody i lodu, aby umożliwić bezpieczną regulację temperatury, skoki temperatury lub wstrząsy temperatury. Konieczne może być również zastosowanie bezpośredniego chłodzenia w celu kontrolowania sytuacji „niekontrolowanych” lub w przypadku zagrożenia zablokowaniem wymienników ciepła. BAT przeprowadza etap płukania wstępnego przed rozpoczęciem płukania/mycia urządzenia w celu zminimalizowania obciążeń organicznych w wodzie płuczkowej. W instalacjach, w których poszczególne materiały są często transportowane rurami, wykorzystanie technologii czyszczenia rur przez przepuszczenie tłoka stanowi inny wariant zmniejszenia straty produktu w ramach procedur czyszczenia.

Zarządzanie i obróbka strumieni odpadów

Bilanse masowe i analiza strumieni odpadów

BAT służy ustaleniu corocznych bilansów masowych dla LZO (w tym CHC), CWO lub ChZT, AOX lub EOX (Ekstrahowalny halogen organiczny) i metali ciężkich. BAT przeprowadza szczegółową analizę strumieni odpadów w celu ustalenia pochodzenia strumienia odpadów i zbioru podstawowych danych, aby umożliwić zarządzanie i odpowiednią obróbkę gazów wydechowych, strumieni ścieków i suchych pozostałości. BAT zajmuje się oceną co najmniej parametrów podanych w tabeli I dla strumieni ścieków, chyba że dany parametr zostanie uznany za nieistotny z naukowego punktu widzenia.

Parametr	
Objętość na partię	Norma
Partii na rok	
Objętość na dzień	
Objętość na rok	
ChZT lub CWO	
BZT ₅	
pH	
Bioeliminowalność	
Inhibitor biologiczny, włącznie z nityfikacją	
AOX	
CHCs	
Rozpuszczalniki	
Metale ciężkie	
Ogólny N	
Ogólny P	
Chlorek	
Bromek	
SO ₄ ²⁻	
Toksyczność rezydualna	

Tabela 1. Parametry dla oceny strumieni ścieków

Monitorowanie emisji do powietrza

Zamiast rejestrowania poziomów wynikających z krótkich okresów próbkowania należy zapisywać profile emisji. Dane dotyczące emisji należy odnieść do właściwych im operacji. W przypadku emisji do powietrza, BAT monitoruje profil emisji, który wskazuje na tryb pracy w procesie produkcyjnym. W przypadku systemu nieutleniającej redukcji zanieczyszczeń/odzysku, BAT zastosuje układ ciągłego monitorowania (np. płomieniowy detektor jonizacyjny, FID), w ramach którego gazy odlotowe z różnych procesów poddawane są obróbce w centralnym systemie regeneracji lub systemie redukcji zanieczyszczeń. BAT ma za zadanie indywidualnie monitorować substancje o potencjalnie ekotoksykologicznym, jeśli takowe zostaną uwolnione.

Poszczególne przepływy objętościowe

BAT ocenia poszczególne objętości przepływu gazów wylotowych z urządzeń do systemów likwidacji zanieczyszczeń lub systemów regeneracji.

Ponowne wykorzystanie rozpuszczalników

BAT używa rozpuszczalników ponownie zgodnie z wymogami czystości. Odbywa się to używając rozpuszczalnika z poprzednich partii kampanii produkcyjnej do produkcji przyszłych partii, zbierając zużyte rozpuszczalniki w celu miejscowego lub pozamiejscowego oczyszczenia i

ponownego wykorzystania, lub zbierając zużyte rozpuszczalniki w celu miejscowego lub pozamiejscowego wykorzystania wartości opałowej.

Dobór metod obróbki VOC (lotnych związków organicznych)

Jedna metoda lub kombinacja metod może być zastosowana jako system regeneracji lub system redukcji zanieczyszczeń dla całej lokalizacji, indywidualnego budynku produkcyjnego, lub pojedynczego procesu. Jest to zależne od konkretnej sytuacji i ma wpływ na liczbę źródeł punktowych. BAT dobiera metody regeneracji VOC i redukcji zanieczyszczeń zgodnie ze schematem blokowym przedstawionym na rysunku I.

Redukcja zanieczyszczeń lub regeneracja nieutleniających się VOC: osiągalne poziomy emisji

W instalacjach, w których stosuje się redukcję zanieczyszczeń lub regenerację nieutleniających się VOC, BAT zmniejsza emisje VOC do poziomów podanych w tabeli II.

Utlenianie termiczne/spalanie lub utlenianie katalityczne: osiągalne poziomy emisji

W instalacjach, w których stosuje się utlenianie termiczne/spalanie lub utlenianie katalityczne, BAT zmniejsza emisje VOC do poziomów podanych w tabeli III.

Regeneracja/redukcja zanieczyszczeń NO_x

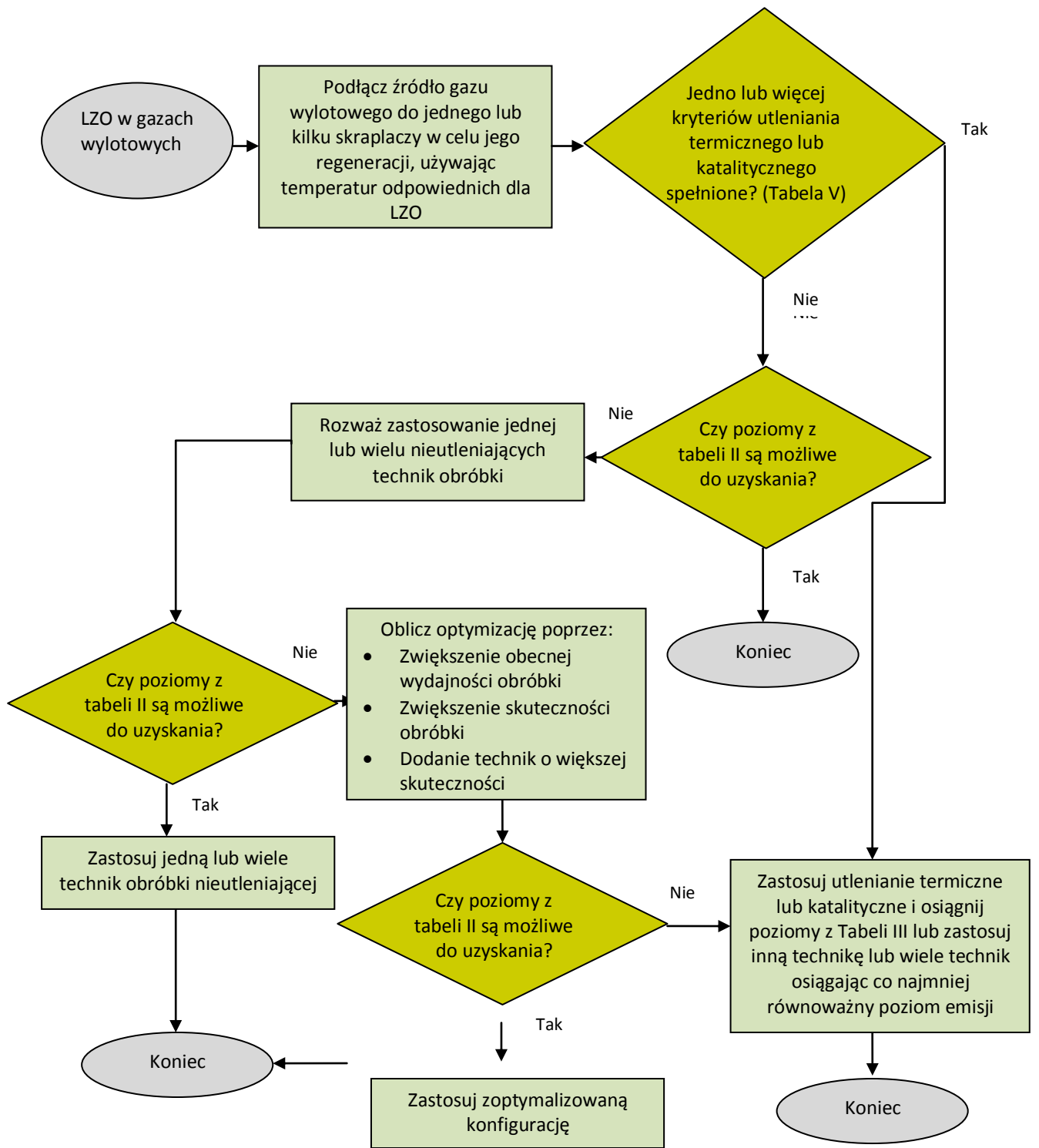
W przypadku utleniania termicznego/spalania lub utleniania katalitycznego, celem BAT jest osiągnięcie poziomów emisji NO_x podanych w tabeli IV oraz, w miarę potrzeby, zastosowanie systemu DeNO_x (np. SCR lub SNCR) lub spalania dwustopniowego w celu osiągnięcia takich poziomów. Dla gazów wylotowych powstałych z procesów produkcji chemicznej, BAT ma na celu osiągnięcie poziomów emisji NO_x podanych w tabeli IV, a w razie konieczności zastosowanie technik obróbki, takich jak płukanie lub płuczka kaskadami z wykorzystaniem środków płuczających takich jak H₂O i/lub H₂O₂ do uzyskania takich poziomów. Z instalacji, w których NO_x otrzymany z procesów chemicznych zostaje ulega absorpcji z silnych strumieni NO_x (około 1000 ppm i więcej) można uzyskać 55% roztwór HNO₃, a następnie przeznaczyć go do ponownego miejscowego lub pozamiejscowego użycia. Wielokrotnie gazy wylotowe zawierające NO_x powstałe z procesów chemicznych, zawierają również LZO i mogą być poddane obróbce w utleniaczu termicznym/spalarni, np. wyposażonym w jednostkę DeNO_x lub zbudowanym jako dwa dwustopniowa komora spalania (w przypadku, gdy urządzenie jest już dostępne na miejscu).

Regeneracja/redukcja zanieczyszczeń HCl, Cl₂, HBr, NH₃, SO_x i cyjanków

HCl może być skutecznie odzyskany z gazów wylotowych o wysokim stężeniu HCl, jeżeli wielkość produkcji uzasadnia koszty inwestycji w wymagany do tego celu sprzęt. W instalacjach, w których regeneracja HCl nie jest poprzedzona usuwaniem LZO, należy uwzględnić potencjalne zanieczyszczenie organiczne (AOX) w odzyskanym HCl. BAT ma na celu osiągnięcie poziomów emisji podanych w tabeli VI, oraz, w razie potrzeby, zastosowanie jednej lub kilku płuczek przy użyciu odpowiednich środków płuczających.

Usuwanie cząstek stałych

Cząstki usuwane są z poszczególnych gazów wylotowych. Wybór systemu regeneracji/redukcji zanieczyszczeń zależy w dużej mierze od właściwości cząstek. Celem BAT jest osiągnięcie poziomów emisji 0,05 - 5 mg/m³ lub 0,001 - 0,1 kg/godzinę, w tym, w razie potrzeby, stosując techniki takie jak filtry workowe, filtry tkaninowe, cyklony, płuczki lub mokre wytrącanie elektrostatyczne na mokro (WESP).



Rysunek 1. BAT dla doboru technik regeneracji/unieszkodliwiania zanieczyszczeń LZO

Parametr	Średni poziom emisji ze źródeł punktowych*
Całkowita ilość organicznego C	0,1 kg C/godzinę lub 20 mg C/m ³
* Czas uśredniania odnosi się do profilu emisji, poziomy odnosi się do suchego gazu i jednostek Nm ³	
** Poziom stężenia odnosi się do przepływów bez poddania rozpuszczeniu, np. przepływy objętościowe z pomieszczenia lub wentylacji budynku	

Tabela 2. Poziomy emisji LZO powiązane z BAT dla technik nieutleniającej regeneracji/likwidacji zanieczyszczeń

Utlenianie/spalanie termiczne lub utlenianie katalityczne	Średni przepływ masy kg C/godzinę		Średnie stężenie mg C/m ³
Całkowita ilość organicznego C	<0,05	lub	<5
Czas uśredniania odnosi się do profilu emisji, poziomy odnosi się do suchego gazu i jednostek Nm ³			

Tabela 3. Poziomy emisji całkowitej ilości organicznego C powiązane z BAT dla utleniania/spalania termicznego lub utleniania katalitycznego

Źródło	Średnio kg/godz*		Średnio mg/m ³ *	Uwagi
Chemiczne procesy produkcji, np. nitracja, regeneracja zużytych kwasów	0,03 – 1,7	lub	7-220**	Dolna granica zakresu dotyczy małych wkładów do systemu płukania oraz płukania za pomocą H ₂ O. W przypadku poziomów o dużym wkładzie, dolna granica zakresu nie jest osiągalna nawet stosując H ₂ O ₂ jako środek do płukania.
utlenianie termiczne /spalanie lub utlenianie katalityczne	0,1 – 0,3		13 – 50***	
utlenianie termiczne /spalanie lub utlenianie katalityczne, wkład azotowych związków organicznych			25 – 150***	Dolny zakres w przypadku SCR (selektywnej redukcji katalitycznej), górny zakres w przypadku SNCR
* NO _x wyrażony jako NO ₂ , czas uśredniania dotyczy profilu emisji				
** poziomy odnosi się do suchego gazu i jednostek Nm ³				
*** poziomy odnosi się do suchego gazu i jednostek Nm ³				

Tabela 4. Poziomy emisji NO_x związane z BAT

	Kryteria doboru
a	Gaz wylotowy zawiera bardzo toksyczne, rakotwórcze substancje CMR kategorii 1 lub 2 lub
b	Praca endotermiczna jest możliwa w trybie normalnej pracy
c	Możliwa ogólna redukcja konsumpcji energii pierwotnej w instalacji (np. opcja wtórnego ciepła)

Tabela 5. Kryteria doboru dla utleniania/spalania termicznego lub utleniania katalitycznego

Parametr	Stężenie		Przepływ masy
HCl	0,2 – 7,5 mg/m ³	lub	0,001 – 0,08 kg/godzinę
Cl ₂	0,1 - 1 mg/m ³		
HBr	<1 mg/m ³		
NH ₃	0,1 - 10 mg/m ³		0,001 – 0,1 kg/godzinę
NH ₃ z SCR lub SNCR	<2 mg/m ³		<0,02 kg/godzinę
SO _x	1-15 mg/m ³		0,001 – 0,1 kg/godzinę
Cyjaniki takie jak HCN	1 mg/m ³		3 g/godzinę

Tabela 6. Poziomy emisji dla HCl, Cl₂, HBr, NH₃, SO_x i cyjaników związane z BAT

Typowe strumienie ścieków do segregacji i selektywnej obróbki wstępnej

BAT ma na celu segregować i dokonać wstępnej obróbki lub zutylizować roztwory macierzystych powstałych z fluorowcowania i siarkochlorowania. BAT przeprowadza obróbkę wstępną strumieni ścieków zawierających biologicznie aktywne substancje w ilościach, które po emisji mogą stanowić zagrożenie dla dalszej obróbki ścieków lub otoczenia. BAT ma za zadanie segregować i gromadzić oddzielnie zużyte kwasy, np. powstałych w wyniku siarkowania lub nitracji na potrzeby miejscowej lub pozamiejscowej regeneracji odzysku lub zastosowania BAT dotyczących obróbki wstępnej ogniotrwałych obciążeń organicznych.

Wstępna obróbka strumieni ścieków z trwałych obciążeń organicznych

BAT segreguje i dokonuje obróbki wstępnej strumieni ściekowych zawierających odpowiednie trwałe obciążenia organiczne zgodnie z następującą klasyfikacją: Trwałe obciążenie organiczne nie jest odpowiednie, gdy strumień ścieku wykazuje biodegradowalność większą niż około 80 - 90%. W przypadkach o niższej biodegradowalności, trwałe obciążenie organiczne nie jest odpowiednie, jeśli wynosi mniej niż zakres od około 7,5 do 40 kg całkowitego węgla organicznego na partię lub dziennie. Dla oddzielnych strumieni ścieków, BAT dąży do osiągnięcia ogólnego poziomu eliminacji ChZT dla kombinacji obróbki wstępnej i obróbki biologicznej > 95%.

Odzysk rozpuszczalników ze strumieni ścieków

BAT ma na celu regenerację rozpuszczalników ze strumieni ścieków dla miejscowego lub pozamiejscowego ponownego wykorzystania, w instalacjach, w których koszty obróbki biologicznej oraz koszty zakupu świeżych rozpuszczalników przewyższają koszty regeneracji i

oczyszczania. Jest to realizowane za pomocą technik takich jak odpędzanie, destylacja/rektyfikacja, ekstrakcja lub kombinacje tych technik. Zadaniem BAT jest regeneracja rozpuszczalników ze strumieni ścieków w celu wykorzystania wartości opałowej, jeżeli bilans energii wskazuje na to, że możliwe jest podstawienie całkowitego naturalnego paliwa.

Usuwanie związków fluorowcowanych ze strumieni ścieków

Zadaniem BAT jest usunięcie oczyszczalnych CHC ze strumieni ścieków, np. przez odpędzanie, rektyfikację lub ekstrakcję i osiągnięcie poziomów podanych w tabeli VII. BAT ma na celu obróbkę strumieni ścieków dużymi obciążeniami oraz osiągnięcie poziomów AOX (adsorbowane halogeny organiczne) podanych w tabeli VII w otworze wlotowym do miejscowej biologicznej oczyszczalni ścieków (OŚ) lub we wlocie do kanalizacji komunalnej.

Usuwanie metali ciężkich ze strumieni ścieków

BAT wykonuje wstępną obróbkę strumieni ścieków zawierających znaczne ilości metali ciężkich lub związków ciężkich metali z procesów, w których te związki stosowane są rozmyślnie celem osiągnięcia ciężkich stężeń metali podanych w tabeli VII w otworze wlotowym do miejscowej biologicznej oczyszczalni ścieków (OŚ) lub we wlocie do kanalizacji komunalnej. Jeśli równoważne poziomy likwidacji metali można zestawić z kombinacją obróbki wstępnej i biologicznego oczyszczania ścieków, metale ciężkie mogą być wyeliminowane z całego wycieku stosując tylko proces biologicznego oczyszczania ścieków, pod warunkiem, że obróbka biologiczna zostanie przeprowadzana na miejscu, a powstały z niej osad spalony.

Parametr	Średnia roczna	Jednostka	Uwagi
AOX	0,5-8,5	mg/l	Górna granica dotyczy przypadków, w których związki halogenowe obrabiane są w ramach wielu procesów, a odpowiednie strumienie ścieków poddaje się wstępnej obróbce i/lub w przypadku, gdy AOX są bardzo biodegradalne
Oczyszczalne CHC	<0,1		Zamiennie, należy osiągnąć sumę stężeń <1 mg/l w otworze wylotowym obróbki wstępnej
Cu	0,03 – 0,4		Górna granica wynika z rozmyślnego użycia metali ciężkich lub związków metali ciężkich w ramach wielu procesów oraz obróbki wstępnej strumieni ścieków wynikającej z takiego użycia
Cr	0,04 – 0,3		
Ni	0,03 – 0,3		
Zn	0,1 – 0,5		

Tabela 7. Poziomy związane z BAT we wlocie do miejscowej oczyszczalni ścieków (OŚ) lub we wlocie do systemu kanalizacji komunalnej

Wolne cyjanki

BAT ma na celu odnowienie strumieni ścieków zawierających wolne cyjanki w celu zastąpienia surowców tam, gdzie jest to technologicznie możliwe. BAT wykonuje obróbkę wstępną strumieni ścieków zawierających znaczne obciążenia cyjanków i ma na celu osiągnięcie poziomu cyjanku 1 mg/l lub niższego w przetworzonym strumieniu ścieków lub umożliwienie bezpiecznej degradacji w biologicznej oczyszczalni ścieków (OŚ).

Biologiczne oczyszczanie ścieków

W biologicznej oczyszczalni ścieków, BAT wykonuje obróbkę ścieków zawierających odpowiedni ładunek organiczny, np. strumieni ścieków z procesów produkcyjnych, wody do płukania i oczyszczania. Celem BAT jest zapewnienie, że proces redukcji w ramach łącznego oczyszczania ścieków nie jest ogólnie mniej wydajny niż w przypadku obróbki miejscowej. W procesie biologicznego oczyszczania ścieków, stopień redukcji ChzT pomiędzy 93 a 97% są zazwyczaj osiągalne jako średnia roczna. Ważne jest, aby stopień redukcji ChzT nie był rozumiany jako samodzielny parametr, ale uzależniony od spektrum produkcyjnego (np. produkcja

barwników/pigmentów, wybielacze optyczne, półprodukty aromatyczne, które tworzą odporne na rozkład obciążenia w większości strumieni ścieków na terenie instalacji), stopień usunięcia rozpuszczalnika i stopień obróbki wstępnej organicznych odpornych na rozkład obciążeń. W zależności od konkretnej sytuacji, wymagana jest modernizacja biologicznej oczyszczalni ścieków w celu dostosowania, np. zdolności obróbki, objętości buforowej lub zastosowania nityfikacji/denitryfikacji bądź stadium chemicznego/mechanicznego. BAT ma na celu pełne wykorzystanie potencjału biologicznego rozkładu całkowitego wycieku i osiągnięcie stopni redukcji BZT minimum 99% oraz średnich rocznych poziomów emisji BZT 1-18 mg/litr. Podane poziomy odnoszą się do biologicznego oczyszczania ścieków bez rozcieńczenia, np. przez mieszanie z wodą chłodzącą. Zadaniem BAT jest osiągnięcie poziomów emisji podanych w tabeli VIII.

Monitorowanie całego wycieku

BAT regularnie monitoruje całe ścieki zarówno wyciekające z biologicznej oczyszczalni ścieków (OŚ) jak i wpływające do tej oczyszczalni. BAT prowadzi regularny biomonitoring całego wycieku wypływającego z biologicznej oczyszczalni ścieków, będącego miejscem obsługi lub wytwarzania substancji o potencjale ekotoksykologicznym w sposób zarówno celowy jak i niezamierzony. W instalacjach, w których problemem jest pozostała toksyczność (np. gdy wahania wydajności biologicznej oczyszczalni ścieków mogą być związane z kampaniami krytycznej produkcji), zadaniem BAT jest zastosowanie bezpośredniego monitorowania toksyczności w połączeniu z bieżącym pomiarem OWO.

Parametr	Średnie roczne*		Uwagi
	Poziom	Jednostka	
ChZT	12 - 250	mg/l	Górna granica wyniku z produkcji głównie związków zawierających fosfor
Całkowita ilość P	0,2 – 1,5		
Nieorganiczny N	2 - 20		
AOX	0,1 – 1,7		
Cu	0,007 – 0,1		
Cr	0,004 – 0,05		
Ni	0,01 – 0,05		
Zn	- 0,1		
Zawieszone ciała stałe	10 - 20		
LID _F	1 – 2		
LID _D	2 – 4		
LID _A	1 – 8		
LID _L	3 – 16		
LID _{EU}	1,5		

* Podane poziomy odnoszą się do wycieku po obróbce biologicznej bez poddania rozpuszczeniu, np. przez zmieszanie z chłodzącą wodą

Tabela 8. BAT dla emisji z biologicznej oczyszczalni ścieków (OŚ)

IV. Uwagi końcowe

Wymiana informacji na temat najlepszych dostępnych technik dla wytwarzania organicznych czystych związków głęboko przetworzonych została przeprowadzona w latach 2003 do 2005. Proces wymiany informacji był udany i udało się uzyskać wysoki stopień konsensusu zarówno podczas końcowego posiedzenia Technicznej Grupy Roboczej jak i w okresie po jego zamknięciu. Chociaż nie odnotowano odmiennych poglądów, to należy zauważyć, że wzrastające obawy o poufność stanowiły znaczną przeszkodę w całej pracy.

WE inicjuje i wspiera w ramach swoich programów BRT szereg projektów z zakresu czystych technologii, nowych oczyszczalni ścieków, recyklingu oraz strategii zarządzania. Najprawdopodobniej projekty te ze względu na swoją przydatność przyczynią się do rozwoju przyszłych przeglądów dokumentów referencyjnych. Czytelnicy są proszeni o informowanie Europejskiego Biura IPPC o wszelkich wynikach badań, które są istotne dla zakresu niniejszego dokumentu (zob. także przedmowę do niniejszego dokumentu).

PRZEDMOWA

1. Status tego dokumentu

O ile nie zaznaczono inaczej, odniesienia do „Dyrektywy” w niniejszym dokumencie należy rozumieć jako Dyrektywę Rady UE 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli. Ponieważ dyrektywa znajduje zastosowanie bez uszczerbku dla przepisów wspólnotowych w sprawie bezpieczeństwa i higieny w miejscu pracy, podobnie jest też z niniejszym dokumentem.

Niniejszy dokument stanowi część z serii prezentującej wyniki wymiany informacji między państwami członkowskimi UE i gałęziami przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik (BAT), związanym z nimi monitorowaniem oraz pracami rozwojowymi. Został on opublikowany przez Komisję Europejską zgodnie z art. 16 (2) Dyrektywy, a zatem podczas wyznaczania „najlepszych dostępnych technik” musi być rozpatrywany zgodnie z załącznikiem IV do powyższej Dyrektywy.

2. Istotne zobowiązania prawne wynikające z dyrektywy IPPC oraz definicji BAT

Aby ułatwić odbiorcy zrozumienie kontekstu prawnego, w którym dokument ten został przygotowany, niektóre spośród najbardziej stosownych przepisów dyrektywy IPPC, w tym definicja pojęcia „najlepsze dostępne techniki”, opisano w niniejszej przedmowie. Taki opis jest w sposób nieuchronny niepełny i ma wyłącznie znaczenie pogładowe. Nie ma on wartości prawnej i nie może w żaden sposób zmienić lub naruszać właściwych przepisów dyrektywy.

Celem dyrektywy jest osiągnięcie zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń powstających z działań wymienionych w załączniku I do dyrektywy, doprowadzając do wysokiego poziomu ochrony środowiska rozumianego jako całością. Podstawą prawną dyrektywy dotyczy ochrony środowiska. Jej realizacja powinna uwzględniać również inne cele wspólnotowe, takie jak konkurencyjności wspólnotowego przemysłu przyczyniając się do jego zrównoważonego rozwoju.

Ujmując kwestię bardziej szczegółowo, dyrektywa przewiduje stworzenie systemu pozwoleń dla niektórych kategorii instalacji przemysłowych wymagając od zarówno podmiotów jak i organów regulacyjnych powzięcie zintegrowanego, ogólnego spojrzenia na aspekt potencjału zanieczyszczenia i konsumpcji danej instalacji. Ogólnym celem takiego zintegrowanego podejścia musi być poprawa zarządzania i kontroli procesów przemysłowych, aby zapewnić wysoki poziom ochrony całością środowiska. Kluczowe znaczenie dla tego podejścia ma ogólna zasada zawarta w art. 3 dyrektywy, wymagająca od operatorów podjęcia wszystkich właściwych środków zapobiegających zanieczyszczeniu, w szczególności poprzez stosowanie najlepszych dostępnych technik umożliwiających poprawę ich ekologiczności.

Termin „najlepszych dostępnych technik” został zdefiniowany w art. 2 (11) dyrektywy jako „najbardziej skuteczne i zaawansowane stadium w rozwoju działań i metod eksploatacji które wskazuje na praktyczną przydatność poszczególnych technik do stworzenia zasadniczo podstawy wartości granicznych emisji mających na celu zapobieganie oraz, w przypadku gdy nie jest to wykonalne, ograniczenie emisji i wpływu na całością środowiska”. Artykuł 2 (11) kontynuuje wyjaśnienie tej definicji w następujący sposób:

termin „techniki” obejmuje zarówno stosowane technologie, jak i sposób, w jaki dana instalacja jest zaprojektowana, zbudowana, konserwowana, eksploatowana i wycofywana z eksploatacji;

termin „dostępne” techniki dotyczy technik rozwiniętych w skali umożliwiającej ich wdrożenie w odpowiednim sektorze przemysłowym, w warunkach ekonomicznej i technicznej rentowności, biorąc pod uwagę koszty i korzyści oraz fakt czy techniki te są stosowane lub produkowane wewnątrz danego państwa członkowskiego, o ile są one dostępne dla operatora;

termin „najlepsze” oznacza najbardziej efektywne techniki w osiągnięciu wysokiego ogólnego poziomu ochrony całokształtu środowiska.

Ponadto, załącznik IV dyrektywy zawiera wykaz „okoliczności, które należy rozważyć ogólnie lub w szczególnych przypadkach podczas wyznaczania najlepszych dostępnych technik ... mając na uwadze możliwe mierzone koszty i korzyści zastosowanego środka oraz zasady ostrożności i zapobiegania”. Okoliczności te obejmują informacje opublikowane przez Komisję zgodnie z artykułem 16 (2).

Określając warunki pozwolenia, właściwe organy odpowiedzialne za wydawanie pozwoleń zobowiązane są do uwzględnienia ogólnych zasad określonych w art. 3. Warunki te muszą obejmować dopuszczalne wielkości emisji, uzupełnione lub zastąpione w stosownych przypadkach przez równoważne parametry lub środki techniczne. Zgodnie z art. 9 (4) dyrektywy, wspomniane dopuszczalne wielkości emisji, równoważne parametry i środki techniczne muszą, z zachowaniem zgodności z normami jakości środowiska, być oparte na najlepszych dostępnych technikach, bez precyzowania zaleceń co do stosowania jakiegokolwiek z technik lub określonej technologii, lecz z uwzględnieniem właściwości technicznych danej instalacji, jej geograficznego położenia i stanu lokalnego środowiska. We wszystkich przypadkach, warunki pozwolenia muszą zawierać przepisy dotyczące minimalizacji zanieczyszczeń o zasięgu zarówno dalekosiężnym jak i transgranicznym i zapewnić wysoki poziom ochrony środowiska naturalnego jako całości.

Państwa członkowskie mają obowiązek, zgodnie z art. 11 dyrektywy, aby zapewnić o przestrzeganiu przez właściwe organy lub poinformowaniu ich o zmianach w zakresie najlepszych dostępnych technik.

3. Cel niniejszego dokumentu

Artykuł 16 (2) dyrektywy zobowiązuje Komisję do zorganizowania „wymiany informacji między państwami członkowskimi i zainteresowanymi sektorami przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik, związanym z nimi monitorowaniem oraz pracami rozwojowymi” oraz do opublikowania wyników tej wymiany.

Cel wymiany informacji przedstawiono w preambule 25 dyrektywy, której treść stanowi, że „rozwój i wymiana informacji o najlepszych dostępnych technikach na poziomie Wspólnoty pomoże przywrócić równowagę technologiczną we Wspólnocie, będzie promować ogólnościatowe upowszechnianie dopuszczalnych wartości emisji oraz technik stosowanych we Wspólnocie oraz pomoże państwom członkowskim w skutecznym wdrożeniu niniejszej dyrektywy”.

Aby wspomóc prace wykonywane zgodnie z art. 16 (2), Komisja (Dyrekcji Generalnej ds. Środowiska) utworzyła forum wymiany informacji (IEF), pod parasolem którego powołano szereg technicznych grup roboczych. Zgodnie z wymogiem artykułu 16 (2), w skład zarówno IEF jak i technicznych grup roboczych wchodzi reprezentacja państw członkowskich i przemysłu.

Celem tej serii dokumentów jest wierne przedstawienie wymiany informacji, która została przeprowadzona zgodnie z artykułem 16 (2) oraz udzielenie informacji referencyjnych organowi

wydającymu pozwolenia, które mają być uwzględnione przy określaniu warunków pozwolenia. Dzięki dostarczaniu istotnych informacji dotyczących najlepszych dostępnych technik, dokumenty te powinny pełnić funkcję wartościowych narzędzi służących osiągnięciu pożądanej ekologiczności.

4. Źródła informacji

Niniejszy dokument przedstawia zestawienie informacji z różnych źródeł, w tym w szczególności, ekspertyzy opracowane przez grupy powołane w celu wspierania Komisji w jej pracach i zweryfikowane przez służby Komisji. Wszelkie wsparcie jest mile widziane.

5. Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument

Informacje zawarte w niniejszym dokumencie mają być wykorzystane jako dane wejściowe do wyznaczania BAT w poszczególnych przypadkach. Określając BAT i ustalając warunki pozwolenia na bazie BAT, należy zawsze brać pod uwagę osiągnięcie ogólnego celu wysokiego poziomu ochrony całokształtu środowiska.

Pozostała część tego rozdziału opisuje rodzaj informacji przedstawionych w każdej z części niniejszego dokumentu.

Rozdziały 1 i 2 przedstawiają informacje ogólne dotyczące danego sektora przemysłowego oraz procesów przemysłowych wykorzystywanych w tym sektorze. Rozdział 3 zawiera dane i informacje dotyczące aktualnych poziomów emisji i zużycia, odzwierciedlające sytuację w istniejących instalacjach w czasie opracowywania niniejszego dokumentu.

Rozdział 4 opisuje w sposób bardziej szczegółowy redukcję emisji i inne techniki, które uważane są za najbardziej istotne dla określania zarówno BAT jak i warunków pozwolenia opartych na BAT. Informacje te obejmują poziomy zużycia i emisji uważane za osiągalne przy użyciu danej techniki, pewne pojęcie na temat kosztów oraz problemów przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska związanych z techniką, a także zakres, do jakiego techniki mają zastosowanie w poszczególnych instalacjach, np. nowych, istniejących, dużych lub małych, wymagających pozwoleń IPPC. Techniki, które ogólnie rzecz biorąc postrzegane są jako przestarzałe, nie zostały uwzględnione.

W rozdziale 5 przedstawiono techniki oraz poziomy emisji i zużycia uważane za zgodne z BAT w znaczeniu ogólnym. Celem jest zatem podanie ogólnych wskazań dotyczących poziomów emisji i zużycia, które mogą być uznane za odpowiedni punkt odniesienia wspomagający określanie warunków pozwoleń opartych na BAT lub służący ustaleniu ogólnych wiążących zasad zgodnie z artykułem 9 (8). Należy jednak podkreślić, że niniejszy dokument nie proponuje dopuszczalnych wartości emisji. Określenie odpowiednich warunków pozwolenia będzie uwzględniać lokalne, specyficzne dla lokalizacji czynniki, takie, jak techniczne właściwości danej instalacji, jej geograficzne położenie i lokalne warunki środowiskowe. W przypadku istniejących instalacji, należy uwzględnić również rentowność ekonomiczną i techniczną ich modernizacji. Nawet pojedynczy cel zapewnienia wysokiego poziomu ochrony całokształtu środowiska będzie często wymagać podjęcia kompromisowych ocen różnego rodzaju oddziaływań na środowisko, podczas gdy takie oceny będą często zależne od lokalnych okoliczności.

Chociaż w niniejszym dokumencie próbuje się rozwiązać niektóre problemy, ich pełne uwzględnienie nie jest możliwe. W związku z tym, techniki i poziomy przedstawione w rozdziale 5 mogą nie być odpowiednie dla wszystkich instalacji. Z drugiej strony, obowiązek zapewnienia wysokiego poziomu ochrony środowiska, w tym minimalizacji dalekobieżnych lub

transgranicznych zanieczyszczeń powoduje, że warunki pozwoleń nie mogą być ustalane na podstawie wyłącznie lokalnych względów. Dlatego jest niezwykle ważne, aby informacje zawarte w niniejszym dokumencie zostały w pełni uwzględnione przez organy wydające odpowiednie pozwolenia.

Zakłady odniesienia

Oprócz odniesień do literatury, niniejszy dokument odnosi się często do zakładów odniesienia. W wyniku powszechnych obaw o dochowanie poufności, wszystkie zakłady odniesienia są nazywane są zamiennikami (na przykład: * 199D, O, X *), gdzie liczba może być wykorzystana do identyfikacji zakładu odniesienia w całym niniejszym dokumencie, a poniżej przedstawione litery oznaczają zakres produkcji w następujący sposób:

- A API
- B Biocydy i/lub produkty lecznicze na bazie roślin
- C Barwniki i/lub pigmenty
- E Materiały wybuchowe
- F Smaki i/lub odory
- I Produkty pośrednie
- L Duży zintegrowany teren zakładu produkcji wieloasortymentowej
- O Wybielacze optyczne
- V Witaminy
- X Inne organiczne wysokowartościowe związki głęboko przetworzone

Lista wszystkich zakładów odniesienia podana została w tabeli 9.1.

6. Przegląd i aktualizacja

Ze względu na to, że najlepsze dostępne techniki zmieniają się wraz z upływem czasu, niniejszy dokument będzie poddawany odpowiedniemu przeglądowi i aktualizacji. Wszelkie uwagi i sugestie należy zgłaszać do Europejskiego Biura IPPC w Instytucie Studiów Perspektyw Technologicznych na poniższy adres:

Edificio Expo, c / Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, Hiszpania
Telefon: +34 95 4488 284
Fax: +34 95 4488 426
e-mail: jrc-ipts-eippcb@ec.europa.eu
Internet: <http://eippcb.jrc.es>

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE.....	3
PRZEDMOWA.....	14
SPIS RYSUNKÓW	23
SPIS TABEL	27
ZAKRES.....	30
1 INFORMACJE OGÓLNE	32
1.1 Sektor	32
1.2 Kwestie środowiskowe	35
1.3 Niektóre produkty	36
1.3.1 Barwniki i pigmenty organiczne	36
1.3.1.1 Przegląd.....	36
1.3.1.2 Pigmenty.....	37
1.3.1.3 Gospodarka.....	38
1.3.2 Aktywne składniki farmaceutyczne (API).....	40
1.3.2.1 Przegląd.....	40
1.3.2.2 Wymagania prawne i modyfikacje procesowe	40
1.3.2.3 Gospodarka.....	41
1.3.3 Witaminy	41
1.3.4 Produkty biobójcze i środki ochrony roślin.....	42
1.3.4.1 Przegląd.....	42
1.3.4.2 Zmiany procesowe w produkcji środków ochrony roślin	43
1.3.4.3 Ekonomia ochrony upraw	44
1.3.5 Odory i smaki	45
1.3.6 Wybielacze optyczne	46
1.3.7 Środki zmniejszające palność.....	47
1.3.8 Plastyfikatory	48
1.3.9 Materiały wybuchowe.....	49
2 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI	51
2.1 Koncepcja: procesy i operacje jednostkowe	51
2.1.1 Półprodukty.....	51
2.1.2 Izomery i produkty uboczne	52
2.2 Zakłady wielofunkcyjne	53
2.3 Sprzęt i operacje jednostkowe	55
2.3.1 Aparaty reakcyjne	55
2.3.1.1 Dodatek cieczy do reaktorów.....	56
2.3.2 Urządzenia i operacje obróbki produktu	57
2.3.2.1 Suszenie	57
2.3.2.2 Separacja cieczy i ciał stałych.....	57
2.3.2.3 Destylacja	58
2.3.2.4 Ekstrakcja cieczy z cieczy	58
2.3.3 Chłodzenie	58
2.3.4 Czyszczenie	59
2.3.5 Dostawy energii.....	60
2.3.6 Systemy próżniowe.....	61
2.3.7 Regeneracja/redukcja zanieczyszczeń gazów wylotowych	62
2.3.8 Regeneracja/redukcja zanieczyszczonych ścieków.....	63
2.3.9 Ochrona wód podziemnych i gaśniczych.....	64
2.3.10 Regeneracja rozpuszczalników.....	65
2.4 Zarządzanie i monitorowanie zakładu	66
2.4.1 Rejestrowanie i monitoring emisji.....	66
2.4.2 Przegląd źródeł i parametrów/zanieczyszczeń.....	67
2.4.2.1 Emisje spalin.....	67
2.4.2.2 Rozpuszczalniki i lotne związki organiczne.....	67
2.4.2.3 Emisje ścieków.....	68
2.4.2.4 Biodegradacja i eliminacja związków organicznych	69
2.5 Procesy jednostkowe i powiązane operacje	71
2.5.1 N-acylowanie	71
2.5.2 Alkilowanie halogenkami alkilowymi.....	73
2.5.3 Kondensacja	74

2.5.4	Diazowanie i sprzęganie związków azowych.....	74
2.5.5	Estryfikacja	76
2.5.6	Fluorowcowanie	79
2.5.7	Nitracja	82
2.5.8	Wytwarzanie nitrowanych alkoholi.....	84
2.5.9	Utlenianie nieorganicznymi środkami.....	85
2.5.10	Fosgenowanie	86
2.5.11	Redukcja aromatycznych związków nitrowych	87
2.5.11.1	Katalityczna redukcja wodorem.....	88
2.5.11.2	Redukcja żelazem	89
2.5.11.3	Redukcja siarczku alkalicznego.....	89
2.5.11.4	Obróbka produktu.....	90
2.5.12	Sulfonowanie.....	91
2.5.13	Sulfonowanie za pomocą SO ₃	93
2.5.14	Sulfochlorowanie za pomocą kwasu chlorosulfonowego	94
2.5.15	Reakcja Wittiga	96
2.5.16	Procesy z udziałem metali ciężkich	97
2.6	Fermentacja	98
2.6.1	Operacje.....	99
2.6.2	Kwestie środowiskowe	101
2.7	Działania powiązane.....	102
2.7.1	Forma użytkowa.....	102
2.7.2	Ekstrakcja z naturalnych materiałów	103
3	AKTUALNE POZIOMY EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ I ZUŻYCIA SUBSTANCJI	104
3.1	Emisje zanieczyszczeń do atmosfery.....	104
3.1.1	Emisje LZO: przegląd	104
3.1.2	Wartości stężeń i wydajności DeNOx	106
3.1.3	Przepływy masy.....	109
3.2	Ścieki.....	112
3.2.1	Zgłaszane poziomy emisji ChZT i BZT oraz wartości wydajności ich redukcji.....	112
3.2.2	Zgłaszane emisje zanieczyszczeń dla parametrów nieorganicznych i powiązane z nimi wartości wydajności eliminacji tych zanieczyszczeń	115
3.2.3	Zgłaszane wartości emisji AOX i substancji toksycznych	118
3.3	Odpady	118
4	TECHNIKI DO UWZGLĘDNIENIA PRZY OKREŚLANIU NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK	
BAT	119	
4.1	Zapobieganie oddziaływaniu na środowisko	120
4.1.1	Zielona chemia	120
4.1.2	Włączenie rozważań OŚ w rozwój procesu.....	121
4.1.3	Przykład poradnika na temat doboru rozpuszczalnika	123
4.1.4	Przykłady alternatywnej syntezy i warunki reakcji.....	129
4.1.4.1	Sulfonowanie za pomocą SO ₃ w reakcji gazu z cieczą	129
4.1.4.2	Acetylowanie na sucho kwasu sulfonowego naftyloaminy	130
4.1.4.3	Recykling zamiast obróbki/utylicacji TPPO	130
4.1.4.4	Procesy enzymatyczne w porównaniu do procesów chemicznych.....	134
4.1.4.5	Redukcja katalityczna	135
4.1.4.6	Systemy mikrostrukturalnych reaktorów	136
4.1.4.7	Reakcje w cieczach jonowych	138
4.1.4.8	Reakcje kriogeniczne.....	139
4.1.4.9	Reakcje w warunkach nadkrytycznego CO ₂	140
4.1.4.10	Reakcja substytucji butylolitu	142
4.1.5	Ekstrakcja z naturalnych produktów	143
4.1.5.1	Ekstrakcja z naturalnych produktów z udziałem ciekłego CO ₂	143
4.1.5.2	Ekstrakcja przeciwaprądowa.....	144
4.1.5.3	Umożliwienie ponownego wykorzystania pozostałego materiału roślinnego z ekstrakcji.....	145
4.1.6	Ocena bezpieczeństwa.....	146
4.1.6.1	Ocena fizykochemicznego bezpieczeństwa reakcji chemicznych.....	146
4.1.6.2	Zapobieganie reakcjom niekontrolowanym	151
4.1.6.3	Przydatne odsyłacze i dalsze informacje	152
4.2	Minimalizacja wpływu na środowisko	152
4.2.1	Nowoczesny wielofunkcyjny zakład	152
4.2.2	Ocena lokalizacji zakładu przed uruchomieniem procesu	154
4.2.3	Środki ostrożności w produkcji herbicydów.....	156
4.2.4	Zwiększenie produkcji „kwasu listowego”.....	157

4.2.5	Wytwarzanie bezwodnej próżni.....	159
4.2.7	Pompy próżniowe o pierścieniu cieczowym z zamkniętym obiegiem	163
4.2.8	Systemy czyszczenia przez przepuszczenie tłoka.....	164
4.2.9	Chłodzenie pośrednie.....	166
4.2.10	Metody pinczu.....	167
4.2.11	Destylacja sprzężona energetycznie	171
4.2.12	Zoptymalizowane czyszczenie sprzętu (1)	172
4.2.13	Zoptymalizowane czyszczenie sprzętu (2)	173
4.2.14	Minimalizacja emisji LZO (1)	174
4.2.15	Minimalizacja emisji LZO (2)	175
4.2.16	Powietrznoszczelność zbiorników	176
4.2.17	Inertyzacja zbiorników	177
4.2.18	Addycja cieczy do zbiorników	178
4.2.19	Separacja ciała stałego i cieczy w systemach zamkniętych	179
4.2.20	Ograniczenie przepływów objętościowych gazów odpadowego z destylacji	180
4.2.21	Segregacja strumieni ścieków.....	182
4.2.2	Przeciwwądrowe mycie produktu	184
4.2.23	Przykład kontroli reakcji: sprzężania związków azowych	185
4.2.24	Uniknięcie ługów macierzystych z wysoką zawartością soli	186
4.2.25	Ekstrakcja z reakcją chemiczną.....	187
4.2.26	Wykorzystanie przenikania ciśnienia w wytwarzaniu barwników	188
4.2.27	Zabezpieczenie podłoża	190
4.2.28	Retencja wody przeciwpożarowej i zanieczyszczonej wody powierzchniowej	192
4.2.29	Przykład: szkolenie operatorów fosgenowania	193
4.2.30	Przykład: Transport fosgenu.....	194
4.3	Zarządzanie i obróbka odpadami.....	196
4.3.1	Bilanse i monitorowanie	196
4.3.1.1	Analiza odpadów procesu	196
4.3.1.2	Analiza strumieni odpadów	199
4.3.1.3	Ogniotrwały ładunek organiczny: test Zahn-Wellens'a.....	200
4.3.1.4	Bilanse masy dla rozpuszczalników (LZO), wysoce niebezpieczne substancje i metale ciężkie	202
4.3.1.5	Bilans OWO dla strumieni odpadów	204
4.3.1.6	Bilans MAX dla strumieni ścieków	205
4.3.1.7	Monitorowanie przepływów objętościowych spalin powstałych z procesów	207
4.3.1.8	Monitorowanie emisji gazów odpadowych.....	208
4.3.2	Odpady z procesów jednostkowych.....	210
4.3.2.1	Odpady z N-acylowania	210
4.3.2.2	Odpady z alkilowania halogenkami alkilu.....	211
4.3.2.3	Odpady z kondensacji	213
4.3.2.4	Odpady z diazotyzacji i sprzężania związków azowych.....	215
4.3.2.5	Odpady z halogenowania	219
4.3.2.6	Odpady z nitracji.....	223
4.3.2.7	Odpady z redukcji nitrozwiązków aromatycznych	225
4.3.2.8	Odpady z sulfonowania	228
4.3.2.9	Odpady z sulfonowania za pomocą SO ₃	232
4.3.2.10	Odpady z sulfochlorowania	233
4.3.2.11	Strumienie ścieków z fermentacji.....	235
4.3.3	Regeneracja rozpuszczalników aromatycznych i alkoholi niższego rzędu.....	238
4.3.4	Ponowne wykorzystanie oraz recykling rozpuszczalników i produktów ubocznych	240
4.3.5	Obróbka gazów wylotowych	241
4.3.5.1	Regeneracja NO _x z gazów wylotowych.....	241
4.3.5.2	Regeneracja HCl z gazów wylotowych	243
4.3.5.3	Płukanie HCl z gazów wylotowych i powiązane poziomy emisji	246
4.3.5.4	Regeneracja bromu i HBr z gazów wylotowych	247
4.3.5.5	Absorpcja nadmiernej ilości chloru z gazów wylotowych.....	249
4.3.5.6	Kondensacja LZO z reaktorów i destylacji	251
4.3.5.7	Utlenianie termiczne LZO i wspólne spalanie odpadów ciekłych.....	252
4.3.5.8	Wspólne spalanie halogenowanych rozpuszczalników odpadowych.....	256
4.3.5.9	Odpędzanie i utlenianie termiczne metanolu	257
4.3.5.10	Strategia zapobiegania i redukcji emisji LZO	259
4.3.5.11	Regeneracja i redukcja acetyleny	260
4.3.5.12	Utlenianie katalityczne 1,2-dichloroetanu	263
4.3.5.13	Sprężone zagęszczanie i katalityczne utlenianie LZO.....	264
4.3.5.14	Nietermiczne obróbki gazów wylotowych	267

4.3.5.15	Indukcja nietermicznej plazmy i katalityczne utlenianie LZO	270
4.3.5.16	Ograniczenie wartości szczytowych stężeń zanieczyszczeń	271
4.3.5.17	Zarządzanie instalacją modularnej obróbki gazu wylotowego.....	272
4.3.5.18	Wybór techniki obróbki LZO i poziomy ich emisji.....	275
4.3.5.19	NOX: regeneracja, redukcja i poziomy emisji	278
4.3.5.20	Plukanie NH ₃ z gazów wylotowych i powiązane poziomy emisji	283
4.3.5.21	Plukanie SOX z gazów wylotowych i powiązane poziomy emisji	284
4.3.5.22	Eliminacja pyłów z gazów wylotowych.....	286
4.3.6	Niszczenie wolnych cyjanków	287
4.3.6.1	Niszczenie wolnych cyjanków przy użyciu NaOCl	287
4.3.6.2	Niszczenie wolnych cyjanków za pomocą H ₂ O ₂	290
4.3.7	Zarządzanie i obróbka strumieni ścieków	292
4.3.7.1	Obróbka wstępna strumieni ścieków przez oddzielenie.....	292
4.3.7.2	Obróbka wstępna strumieni ścieków przez utlenianie	294
4.3.7.3	Warianty obróbki wstępnej dla strumieni ścieków na terenie zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych.....	297
4.3.7.4	Łączna obróbka wstępna strumieni ścieków przez utlenianie na mokro za pomocą O ₂	298
4.3.7.5	Obróbka wstępna w zakładach produkcyjnych dla biocydów/środków ochrony roślin	302
4.3.7.6	Zarządzanie strumieniami ścieków (1)	305
4.3.7.7	Zarządzanie strumieniami ścieków (2)	306
4.3.7.8	Zarządzanie strumieniami ścieków (3)	308
4.3.7.9	Strumienie ścieków przeznaczone do obowiązkowej obróbki wstępnej lub utylizacji.....	309
4.3.7.10	Ogniotrwale ładunki organiczne (1).....	310
4.3.7.11	Ogniotrwale ładunki organiczne (2).....	312
4.3.7.12	Ogniotrwale ładunki organiczne (3).....	313
4.3.7.13	Ogniotrwale ładunki organiczne (4).....	314
4.3.7.14	Eliminacja AOX ze strumieni ścieków (1)	315
4.3.7.15	Eliminacja AOX ze strumieni ścieków (2).....	318
4.3.7.16	Eliminacja AOX ze strumieni ścieków (3).....	319
4.3.7.17	AOX: eliminacja związków jodyny ze strumieni ścieków za pomocą nanofiltracji.....	321
4.3.7.18	Eliminacja CHC i rozpuszczalników ze strumieni ścieków	322
4.3.7.19	Eliminacja CHC ze strumieni ścieków (2).....	323
4.3.7.20	Eliminacja CHC ze strumieni ścieków (3).....	325
4.3.7.21	Usuwanie niklu z wód procesu.....	325
4.3.7.22	Usuwanie metali ciężkich ze strumieni ścieków	328
4.3.7.23	Regeneracja jodyny ze strumieni ścieków	330
4.3.7.24	Utylizacja strumieni odpadów zawierających duże ładunki P.....	331
4.3.8	Obróbka całego wycieku i związane z nim poziomy emisji	332
4.3.8.1	Osiągalne wartości dla metali ciężkich w całym wycieku.....	332
4.3.8.2	Obróbka wstępna całego wycieku poprzez chemiczne utlenianie za pomocą H ₂ O ₂	333
4.3.8.3	Biologiczna OŚ na terenie zakładu zamiast biologicznej OŚ poza terenem zakładu	334
4.3.8.4	Łączna obróbka z komunalnymi ściekami	335
4.3.5.8	Wykazanie wydajności obróbki ścieków poza terenem zakładu	337
4.3.8.6	Obróbka całego wycieku.....	337
4.3.8.7	Ochrona i wydajność biologicznych OŚ (1)	339
4.3.8.8	Ochrona i wydajność biologicznych OŚ (2)	341
4.3.8.9	Wskaźniki eliminacji ChZT: strumienie ścieków	343
4.3.8.10	Zrozumienie poziomów emisji i wskaźników eliminacji ChZT	344
4.3.8.11	348
4.3.8.12	Stopnie eliminacji i poziomy emisji AOX	348
4.3.8.13	Poziomy emisji najmniejszego nieefektywnego rozcieńczenia (LID)	349
4.3.8.14	Poziomy emisji azotu	351
4.3.8.15	Eliminacja nieorganicznego azotu ze ścieków	352
4.3.8.16	Eliminacja związków fosforu ze ścieków	353
4.3.8.17	Poziomy emisji fosforu	353
4.3.8.18	Biomonitorowanie wycieków z produkcji aktywnych składników odżywczych.....	355
4.3.8.19	Analiza całego wycieku jako narzędzie zarządzania obróbką strumieni ścieków.....	356
4.3.8.20	Bieżące monitorowanie toksyczności i OWO	357
4.3.8.21	Monitorowanie całego wycieku przed i po biologicznej obróbce.....	359
4.4	Narzędzia zarządzania środowiskiem	361
5	NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI (BAT)	369
5.1	Zapobieganie i minimalizacja oddziaływania na środowisko	371
5.1.1	Zapobieganie oddziaływaniu na środowisko	371
5.1.1.1	Włączenie względów środowiskowych, zdrowotnych i bezpieczeństwa do prac rozwojowych.....	371

5.1.1.2	Bezpieczeństwo procesu produkcji i zapobieganie niekontrolowanymi reakcjami.....	372
5.1.2	Minimalizacja oddziaływania na środowisko	373
5.1.2.1	Projekt instalacji.....	373
5.1.2.2	Ochrona gleby i jej potencjał retencyjny	373
5.1.2.3	Minimalizacja emisji lotnych związków organicznych (VOC)	374
5.1.2.4	Minimalizacja objętości gazów odlotowych.....	374
5.1.2.5	Ograniczenie objętości i ładunków strumieni ścieków	376
5.1.2.6	Ograniczenie zużycia energii	377
5.2	Zarządzanie strumieniami odpadów i ich obróbka	377
5.2.1	Bilanse masowe i analiza strumieni odpadów.....	377
5.2.2	Wtórne wykorzystanie rozpuszczalników.....	379
5.2.3	Zarządzanie gazami odlotowymi	379
5.2.3.1	Dobór technik obróbki lotnych związków organicznych (VOC) i osiągalne poziomy emisji.....	379
5.2.3.2	Odzysk/unieszkodliwianie NO _x	382
5.2.3.3	Odzysk/unieszkodliwianie HCl, Cl ₂ i HBr/Br ₂	383
5.2.3.4	Poziomy emisji NH ₃	383
5.2.3.5	Usuwanie SO _x z gazów spalinowych.....	383
5.2.3.6	Usuwanie cząstek substancji stałych z gazów odlotowych	383
5.2.3.7	Usuwanie wolnych cyjanów z gazów odlotowych	384
5.2.4	Zarządzanie strumieniami ścieków i ich obróbka.....	384
5.2.4.1	Typowe strumienie ścieków do segregacji, selektywnej obróbki wstępnej lub usunięcia.....	384
5.2.4.2	Zarządzanie strumieniami ścieków odpornych na rozkład ładunków organicznych	384
5.2.4.3	Usuwanie rozpuszczalników ze strumieni ściekowych	386
5.2.4.4	Usuwanie związków fluorowcowanych ze strumieni ścieków	386
5.2.4.4.1	Usuwanie związków fluorowcowanych	386
5.2.4.5	Wstępna obróbka strumieni ścieków zawierających metale ciężkie	387
5.2.4.6	Unieszkodliwianie wolnych cyjanów.....	388
5.2.4.7	Biologiczna obróbka ścieków.....	388
5.2.4.8	Monitorowanie ogólnych ścieków	390
5.3	Zarządzanie środowiskowe.....	391
6	NOWE TECHNIKI.....	392
6.1	Unowocześnianie technik mieszania.....	392
6.2	Intensyfikacja procesu	393
6.3	Synteza organiczna wspomagana mikrofalowo (MAOS)	395
6.4	Systemy reaktorowe o przepływie stałym.....	397
7	UWAGI KOŃCOWE	400
7.1	Jakość wymiany informacji	400
7.2	Zalecenia dotyczące przyszłych prac.....	401
	WYKAZ CYTOWANYCH PUBLIKACJI	404
8	GLOSARIUSZ	409
8.1	Skróty i objaśnienia	409
8.2	Słownik.....	416
9	ZAŁĄCZNIKI	418
9.1	Opis zakładów referencyjnych.....	418

SPIS RYSUNKÓW	
Rysunek 1. BAT dla doboru technik regeneracji/unieszkodliwiania zanieczyszczeń LZO	8
Rysunek 2. Przekrój sektorowy sprzedaży przemysłu chemicznego UE (2003).....	32
Rysunek 3. Ilość przedsiębiorstw i wolumen sprzedaży w stosunku do wielkości zatrudnienia	33
Rysunek 4. Zarządzanie strumieniami odpadów	36
Rysunek 5. Główne chromofory ważnych handlowo barwników	37
Rysunek 6. Główne obszary wykorzystania pigmentów organicznych	38
Rysunek 7. Udział głównych producentów w światowym rynku barwników włókienniczych [20, Bamfield, 2001].....	39
Rysunek 8. Udział głównych obszarów geograficznych w światowym rynku pigmentów organicznych [20, Bamfield, 2001].....	39
Rysunek 9. Przykłady API	40
Rysunek 10. Wykorzystanie witamin w poszczególnych sektorach przemysłu [6, Ullmann, 2001].....	42
Rysunek 11. Przykłady biocydów i środków ochrony roślin	43
Rysunek 12. Udział procentowy w europejskim rynku ochrony upraw w roku 2001	44
Rysunek 13. Rynek Europy Zachodniej (UE i EFTA) ze względu na sektor produktu, 2001	45
Rysunek 14. Rzeczywisty wzrost rynku środków ochrony upraw w Zachodniej Europie, w latach 1990 - 2001	45
Rysunek 15. Przykłady niektórych substancji zapachowych i smakowych	46
Rysunek 16. Przykłady niektórych wybielaczy optycznych	46
Rysunek 17. Przykłady niektórych środków zmniejszających palność	47
Rysunek 18. Światowy rynek bromowanych związków zmniejszających palność ze względu na regiony	47
Rysunek 19. Struktura rynku ze względu na materiał zmniejszający palność	48
Rysunek 20. Przykłady niektórych plastyfikatorów	48
Rysunek 21. Przykłady niektórych organicznych substancji wybuchowych	49
Rysunek 22.	53
Rysunek 23. Typowy układ zakładu wielofunkcyjnego	54
Rysunek 24. Przykład wykorzystania zbiorników w budynku produkcyjnym.....	55
Rysunek 25. Reaktor z idealnym wymieszaniem (konwencjonalne sterowanie temperaturą, po lewej) i reaktor obiegowy (po prawej)	56
Rysunek 26. Przykładowe ustawienie zasilania energią z dwoma bojlerami	61
Rysunek 27. Typowe techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń stosowane do gazów wylotowych na terenach zakładów związków organicznych głęboko przetworzonych	63
Rysunek 28. Typowe techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla strumieni ścieków na terenach zakładów związków organicznych głęboko przetworzonych.....	64
Rysunek 29. Typowe jednostki przetwórcze stosowane do regeneracji rozpuszczalnika w zakładach związków organicznych głęboko przetworzonych	65
Rysunek 30. Przykłady związków aromatycznych z biodegradalnością większą niż 80%. Rozkład procentowy przedstawia biodegradalność, a liczba i litera poniżej odnosi się do stosowanej metody (zobacz tabela 2.11)	71
Rysunek 31. Przykłady związków aromatycznych z biodegradalnością mniejszą niż 80%. Rozkład procentowy przedstawia biodegradalność, a liczba i litera poniżej odnosi się do stosowanej metody (zobacz tabela 2.11)	71
Rysunek 32. Typowa kolejność operacji i powiązanych odpadów z procesów N-acetylacji.....	73
Rysunek 33. Diazowanie i sprzęganie związków azowych	75
Rysunek 34. Typowy przebieg operacji dla diazowania i sprzęgania azowego	76
Rysunek 35. Prosta estryfikacja.....	77
Rysunek 36. Typowy przebieg operacji dla estryfikacji	77
Rysunek 37. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla strumieni ścieków powstałych z procesu estryfikacji.....	79
Rysunek 38. Chlorowanie łańcucha bocznego pochodnych toluenu	81

Rysunek 39. Typowy przebieg operacji dla fluorowcowania produktów destylacyjnych	81
Rysunek 40. Typowy przebieg operacji dla fluorowcowania z wytrącaniem produktów.....	82
Rysunek 41. Nitracja związku aromatycznego.....	83
Rysunek 42. Typowy przebieg operacji dla nitracji	84
Rysunek 43. Typowa struktura wytwarzania alkoholi nitrowanych	85
Rysunek 44. Redukcja katalityczna nitrozwiązków aromatycznych	88
Rysunek 45. Typowy przebieg operacji dla reakcji redukcji aromatycznego nitrozwiązku	90
Rysunek 46. Sulfonowanie aromatycznego układu	91
Rysunek 47. Typowy przebieg operacji sulfonowania	92
Rysunek 48. Sulfonowanie za pomocą SO ₃	93
Rysunek 49. Sulfonowanie za pomocą SO ₃ w fazie ciekłej	94
Rysunek 50. Sulfonowanie za pomocą SO ₃ w reakcji gaz-ciecz	94
Rysunek 51. Sulfochlorowanie kwasem chlorosulfonowym	95
Rysunek 52. Typowy przebieg operacji sulfochlorowania	96
Rysunek 53 Typowy przebieg fermentacji i końcowej obróbki.....	100
Rysunek 54 Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla odpadów pofermentacyjnych	102
Rysunek 55. Struktura emisji zanieczyszczeń LZO z sektora związków organicznych głęboko przetworzonych w Hiszpanii	105
Rysunek 56. Etapy utylizacji TPPO.....	131
Rysunek 57. Etapy konwersji TPPO na TPP.....	133
Rysunek 58. Bilanse całkowite dla reakcji Wittiga kolejno w konfiguracji z zastosowaniem i bez zastosowania recyklingu TPPO	133
Rysunek 59. Mikroreaktor pięciopłytkowy dla syntezy prekursora witaminy	137
Rysunek 60. Układ reaktora nadkrytycznego.....	141
Rysunek 61. Procedura oceny bezpieczeństwa	148
Rysunek 62. Iteracyjna strategia oceny dla normalnych operacji.....	149
Rysunek 63. Ocena dwóch lokalizacji dotyczących transportu.....	154
Rysunek 64. Ocena dwóch lokalizacji dotyczących odpadów powstałych z nowego procesu produkcji	155
Rysunek 65. Przykład wytwarzania próżni nie pociągającego za sobą zanieczyszczenia wody	159
Rysunek 66. Układ pompy o pierścieniu cieczowym używającej i-propanolu jako cieczy pierścieniowej.....	162
Rysunek 67. Typowa charakterystyka skrobaka w rurze dla zastosowań przemysłowych.....	165
Rysunek 68. Dwa gorące strumienie	168
Rysunek 69. Gorąca krzywa złożona	168
Rysunek 70. Krzywe złożone przedstawiające cele pinczu i energii	168
Rysunek 71. Schematyczne przedstawienie układów powyżej i poniżej pinczu.....	169
Rysunek 72. Wymiana ciepła przez pincz z ujęcia do źródła ciepła	169
Rysunek 73. Energetycznie sprzężona destylacja DMF	171
Rysunek 74. Przykład zamkniętego układu destylacyjnego.....	181
Rysunek 75. Segregacja strumieni ścieków z budynku produkcyjnego	183
Rysunek 76. Przeciwna mycie produktu w procesie wytwarzania TNT	184
Rysunek 77. Rozdział produktu przy użyciu przenikania ciśnienia	189
Rysunek 78. Zestawienie stosunku BZT/CWO i testów Zahn-Wellens'a dotyczących ługów macierzystych.....	201
Rysunek 79. Przykład bilansu OWO dla strumieni ścieków.....	204
Rysunek 80. Przykład bilansu AOX dla strumieni ścieków.....	206
Rysunek 81. Całkowity organiczny C z dwóch linii produkcyjnych współdzielących jeden system redukcji zanieczyszczeń.....	209
Rysunek 82. Techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z N-acylowania.....	210
Rysunek 83. Techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla odpadów powstałych w procesie alkilowania halogenkami alkilu	212

Rysunek 84. Techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z kondensacji	214
Rysunek 85. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z diazotyzacji i sprzęgania związków azowych	216
Rysunek 86. Techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z procesów halogenowania	220
Rysunek 87. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla odpadów powstałych w procesie nitracji	224
Rysunek 88. Obróbka odpadów powstałych w wyniku redukcji związków nitro aromatycznych	226
Rysunek 89. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z sulfonowania	231
Rysunek 90. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla sulfonowania za pomocą SO ₃	232
Rysunek 91. Obróbka odpadów powstałych w procesie sulfochlorowania	234
Rysunek 92. Regeneracja toluenu	239
Rysunek 93. Regeneracja i separacja mieszaniny toluenu i metanolu	239
Rysunek 94. Regeneracja toluenu z gazów wylotowych	240
Rysunek 95. Regeneracja mieszaniny toluenu i metanolu z gazów wylotowych	240
Rysunek 96. Regeneracja NOX powstałego z gazów wylotowych za pomocą kaskady płuczkowej ..	242
Rysunek 97. Regeneracja HCl z gazów odpadowych	243
Rysunek 98. Wartości stężenia dla emisji HCl ze źródeł punktowych	246
Rysunek 99. Wartości przepływu masowego dla emisji HCl ze źródeł punktowych	246
Rysunek 100. System płukania dla regeneracji/eliminacji HBr i Br ₂	248
Rysunek 101. Absorpcja nadmiernej ilości chloru	250
Rysunek 102. Dwuetapowa kondensacja z reaktora	251
Rysunek 103. Zakład modularnej obróbki termicznej dla gazów odpadowych i odpadów ciekłych ..	253
Rysunek 104. Odpędzanie i utlenianie termiczne metanolu ze strumieni ścieków	258
Rysunek 105. System regeneracji acetylenu	261
Rysunek 106. Utlenianie katalityczne gazu wylotowego zawierającego 1,2-dichloroetan	263
Rysunek 107. Sprężone stężenie i utlenianie katalityczne LZO	265
Rysunek 108. Wygładzanie wartości szczytowych stężeń zanieczyszczeń	271
Rysunek 109. Wartości stężeń emisji LZO ze źródeł punktowych związków organicznych głęboko przetworzonych	276
Rysunek 110. Wartości przepływu masy dla emisji LZO ze źródeł punktowych związków organicznych głęboko przetworzonych	277
Rysunek 111. Wartości stężeń dla emisji NOX ze źródeł punktowych	279
Rysunek 112. Wartości przepływu masy dla emisji NOX ze źródeł punktowych	280
Rysunek 113. Wpływ zmienionej wartości zadanej NO _x dla selektywnej redukcji niekatalitycznej dla zakładu *020A,I*	281
Rysunek 114. Wartości stężeń dla emisji NH ₃ ze źródeł punktowych	283
Rysunek 115. Wartości przepływu masy dla emisji NH ₃ ze źródeł punktowych	283
Rysunek 116. Wartości stężeniowe dla emisji SOX ze źródeł punktowych	285
Rysunek 117. Wartości przepływu masy dla emisji SOX ze źródeł punktowych	285
Rysunek 118. Wartości stężenia dla emisji cząstek stałych ze źródeł punktowych	286
Rysunek 119. Wartości przepływu masy dla emisji cząstek stałych ze źródeł punktowych	287
Rysunek 120. Niszczenie cyjanków	288
Rysunek 121. Warianty obróbki wstępnej/obróbki ustalone przez zakład *010A,B,D,I,X*	297
Rysunek 122. Obróbka łączna przez utlenianie na mokro za pomocą O ₂	299
Rysunek 123. Wyniki oceny strumieni ścieków z zewnętrznego źródła	301
Rysunek 124. Zarządzanie strumieniami ścieków na terenie zakładów odniesienia	305
Rysunek 125. Decyzja podjęta w zakładzie odniesienia	307
Rysunek 126. Decyzje podjęte w zakładach odniesienia	311
Rysunek 127. Decyzje podjęte w zakładzie odniesienia	314
Rysunek 128. Stężenia AOX odnotowane dla wkładu i odprowadzanego materiału z biologicznych OŚ	317

Rysunek 129. Obróbka strumieni ścieków zawierających AOX.....	318
Rysunek 130. Instalacja membranowa dwuetapowa dla eliminacji AOX ze strumieni ścieków	320
Rysunek 131. Obróbka wstępna CHC	324
Rysunek 132. Usuwanie niklu z wód procesu.....	326
Rysunek 133. Selekcja strumieni ścieków do oczyszczenia z metali ciężkich	328
Rysunek 134. Obróbka całego wycieku za pomocą dwóch etapów biologicznych i jednego etapu z udziałem aktywnego węgla	338
Rysunek 135. Poziomy emisji NH ₄ -N dla trzech wybranych okresów od 2002 do 2004 roku	342
Rysunek 136. Stopnie eliminacji i poziomy emisji ChZT z biologicznych OŚ na terenach zakładów związków organicznych głęboko przetworzonych	345
Rysunek 137. Profil eliminacji ChZT dla biologicznego oczyszczania całkowitego wycieku	346
Rysunek 138. Wkład i emisja z biologicznej OŚ w zakładzie wielofunkcyjnym.....	346
Rysunek 139. Przepływ objętościowy do biologicznej OŚ zakładu *043A,I*.....	347
Rysunek 140. Stopnie eliminacji i poziomy emisji AOX	348
Rysunek 141. Wartości toksyczności otrzymane z analizy całkowitego wycieku	350
Rysunek 142. Poziomy emisji azotu po obróbce w biologicznej OŚ.....	351
Rysunek 143. Poziomy wkładu i uzysku całkowitego P do/z biologicznych OŚ w zakładach związków organicznych głęboko przetworzonych.....	354
Rysunek 144. Średnia szczytkowa ostra toksyczność w wycieku z zakładu *040A,B,I*	355
Rysunek 145. Zasada działania bieżącego monitorowania toksyczności	358
Rysunek 146. BAT dla doboru technik odzysku/unieszkodliwiania lotnych związków organicznych (VOC)	381
Rysunek 147. Porównanie standardowej metody kontroli temperatury i kontroli stałego przepływu.	397

SPIS TABEL

Tabela 1.....	6
Tabela 2. Poziomy emisji LZO powiązane z BAT dla technik nieutleniającej regeneracji/likwidacji zanieczyszczeń	9
Tabela 3. Poziomy emisji całkowitej ilości organicznego C powiązane z BAT dla utleniania/spalania termicznego lub utleniania katalitycznego	9
Tabela 4. Poziomy emisji NOx związane z BAT.....	9
Tabela 5. Kryteria doboru dla utleniania/spalania termicznego lub utleniania katalitycznego	10
Tabela 6. Poziomy emisji dla HCl, Cl ₂ , HBr, NH ₃ , SO _x i cyjanów związane z BAT.....	10
Tabela 7. Poziomy związane z BAT we wlocie do miejscowej oczyszczalni ścieków (OŚ) lub we wlocie do systemu kanalizacji komunalnej.....	11
Tabela 8. BAT dla emisji z biologicznej oczyszczalni ścieków (OŚ).....	12
Tabela 9. Klasyfikacja barwników ze względu na użycie lub sposób wykorzystania.....	37
Tabela 10. Restrukturyzacja głównych producentów barwników Zachodniej Europy [20, Bamfield, 2001].....	40
Tabela 11. Dane ekonomiczne europejskich branży farmaceutycznych [21, EFPIA, 2003]	41
Tabela 12. Związki i grupy klasyfikowane jako witaminy.....	42
Tabela 13. Grupy pestycydów według zwalczanego przez nie rodzaju szkodnika.	43
Tabela 14. Główne procesy i operacje jednostkowe używane w przemyśle chemii wysokowartościowych organicznych produktów	51
Tabela 15. Przykłady podstawowych półproduktów i produktów pośrednich.....	52
Tabela 16. Przykład formowania się izomerów i produktów ubocznych	53
Tabela 17. Chłodzenie bezpośrednio i pośrednio	59
Tabela 18. Niektóre rodzaje pomp i główne problemy środowiskowe związane z ich użyciem.....	62
Tabela 19. Typowe instrumenty ustalania rejestru emisji	66
Tabela 20. Przegląd źródeł i zanieczyszczeń w przypadku spalin	67
Tabela 21. Niektóre rozpuszczalniki stosowane w sektorze związków organicznych głęboko przetworzonych..	68
Tabela 22.....	68
Tabela 23. Przegląd źródeł strumieni ścieków, zanieczyszczeń i związane z nimi parametry	69
Tabela 24. Wybrane metody badawcze dotyczące degradacji związków organicznych	70
Tabela 25. Przykładowe dane dla strumieni ścieków powstałych z procesów estryfikacji	78
Tabela 26. Przegląd reakcji utleniania czynnikami nieorganicznymi	86
Tabela 27. Przykładowe dane dla odpadów powstałych w wyniku reakcji utleniania	86
Tabela 28. Porównanie niektórych gazów toksycznych	87
Tabela 29. Typowe procesy z udziałem metali ciężkich	97
Tabela 30. Przykładowe dane dotyczące odpadów powstałych w wyniku procesów z udziałem metali ciężkich	98
Tabela 31. Przykładowe dane dotyczące odpadów pofermentacyjnych	101
Tabela 32. Typowe przykłady odpadów powstałych w wyniku działań związanych z wytworzeniem poszczególnych form użytkowych.....	103
Tabela 33. Typowe przykłady odpadów poekstrakcyjnych.....	104
Tabela 34. Wartości stężeń i wydajności DeNO _x dla zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery dla wybranych parametrów.....	108
Tabela 35. Wartości przepływu masy dla zanieczyszczeń ze źródeł punktowych	111
Tabela 36. Wartości emisji ChZT i BZT ₅ , przepływów objętościowych oraz wydajności eliminacji zanieczyszczeń	115
Tabela 37. Dane dotyczące emisji zanieczyszczeń dla parametrów nieorganicznych i związane z nimi wartości wydajności ich eliminacji.....	117
Tabela 38. Wartości emisji AOX i substancji toksycznych.....	118
Tabela 39. Odpady wytworzone przez 20 firm zajmujących się produkcją związków organicznych wysokowartościowych w Katalonii, Hiszpania	119
Tabela 40. Podział informacji dla każdej z technik opisanej w poniższym rozdziale	120
Tabela 41. Włączenie kwestii bezpieczeństwa, środowiskowych i zdrowotnych w rozwój procesu	122
Tabela 42. Poradnik na temat doboru rozpuszczalnika z zakładu *016A,I	127
Tabela 43. Właściwości przeanalizowane i ocenione punktowo w poradniku doboru rozpuszczalnika z zakładu *016A,I*	129
Tabela 44. Przykład utworzenia TPPO z procesu Wittig'a	131
Tabela 45. Porównanie procesów chemicznych i enzymatycznych	134
Tabela 46. Porównanie kosztów dla produkcji pilotażowej w naczyniu okresowym oraz w mikroreaktorze	138
Tabela 47. Skutki odchylenia procesów chemicznych lub pracy zakładu.....	150
Tabela 48. Środki bezpieczeństwa podejmowane w omawianym zakładzie produkcji herbicydów	156
Tabela 49. Bilans masy dla wytwarzania kwasu J (proces konwencjonalny)	157

Tabela 50. Przegląd procesu wytwarzania kwasu H	158
Tabela 51. Porównanie kosztów eksploatacji dwóch technik wytwarzania próżni	161
Tabela 52. Przykłady zastosowania systemów czyszczenia przez przepuszczenie tłoka	166
Tabela 53. Porównanie kosztów konwencjonalnego i czyszczonego tłokowo systemu rurociągów	166
Tabela 54. Przykład ilustrujący objętości gazów odlotowych powstałych w wyniku inertyzacji	177
Tabela 55. Modyfikacja procesu w celu uniknięcia wysalania	186
Tabela 56. Korzyści środowiskowe rozdziału produktu za pomocą przenikania ciepła	189
Tabela 57. Działania ograniczające niebezpieczeństwa wynikające z przechowywania i przenoszenia fosgenu	196
Tabela 58. Analiza odpadu procesu, schemat przepływu	197
Tabela 59. Analiza odpadu procesowego, właściwości strumieni odpadów	198
Tabela 60. Przykład analizy strumienia odpadów z zakładu wielofunkcyjnego	200
Tabela 61. Bilans masy dla zakładu chemicznego	203
Tabela 62. Monitorowanie profilu dla poszczególnych substancji (mg/m ³ , wartości 30-minutowe)	209
Tabela 63. Przykład obróbki odpadów z N-acetylowania	211
Tabela 64. Przykłady obróbki odpadów powstałych w procesach alkiłowania halogenkami alkilu	212
Tabela 65. Przykłady dla obróbki odpadów z kondensacji	214
Tabela 66. Przykładowe dane dla odpadów z diazowania i sprzęgania azowego	217
Tabela 67. Przykłady dla odpadów powstałych w procesie wytwarzania barwników azowych z udziałem metali ciężkich	218
Tabela 68. Przykłady dla ługów macierzystych i wód płuczkowych z diazowania/sprzęgania azowego	219
Tabela 69. Przykłady obróbki odpadów powstałych w procesie halogenowania	222
Tabela 70. Przykładowe dane na temat odpadów powstałych w wyniku nitracji	224
Tabela 71. Obróbka odpadów powstałych w procesie redukcji związków nitro aromatycznych	227
Tabela 72. Przykładowe dane dla odpadów powstałych w wyniku sulfonowania	229
Tabela 73. Przykłady strumieni ścieków uzyskanych z reakcji sulfonowania	230
Tabela 74. Przykład odpadu powstałego w wyniku sulfochlorowania	235
Tabela 75. Przykłady dla odpadów z jednostki fermentacyjnej	237
Tabela 76. Emisje NOX z regeneracji NOX pochodzącego z gazów wylotowych	242
Tabela 77. Uzyskane poziomy emisji gazów odpadowych po regeneracji HCl	244
Tabela 78. Uzyskane poziomy wypływu ścieków z ostatniego etapu absorpcji	244
Tabela 79. Przepływ masy dla układu regeneracji HCl	245
Tabela 80. Korzyści kosztowe z regeneracji HCl	245
Tabela 81. Emisje z systemu regeneracji/eliminacji HBR/Br ₂	248
Tabela 82. Osiągalne poziomy emisji dla obróbki cieplnej gazu odpadowego	254
Tabela 83. Przegląd limitów i ograniczeń obróbki cieplnej gazu wylotowego	255
Tabela 84. Przegląd kosztów i korzyści ekonomicznych obróbki cieplnej gazu odpadowego	255
Tabela 85. Przeliczenie oszczędności kosztowych z podstawienia gazu ziemnego	256
Tabela 86. Przykład oceny poziomów PCDD/F, PCB i WWA z pieca do spoielenia pracującego w różnych temperaturach z różnymi czasami przebywania	257
Tabela 87. Dane operacyjne do odpędzania i utleniania termicznego	259
Tabela 88. Koszty eksploatacji dla połączenia odpędzania i utleniania termicznego	259
Tabela 89. Uzyskany poziom emisji dla 1,2-dichloroetanu	263
Tabela 90. Osiągalne wartości emisji dla instalacji modularnej redukcji zanieczyszczeń	274
Tabela 91. Przykładowe dane dla poziomów emisji LZO z płuczek, które zastąpiono następnie utlenianiem termicznym	275
Tabela 92. Przykładowe dane dla stężeń i przepływów masy LZO ze źródeł punktowych	276
Tabela 93. Szacowane koszty na każdą usuniętą tonę LZO	278
Tabela 94.	281
Tabela 95. Zużycie mocznika w procesie selektywnej redukcji niekatalitycznej zgodnie z wartością zadaną NOX	281
Tabela 96. Dane dotyczące emisji NOx z nitracji i regeneracji zużytych kwasów	282
Tabela 97. Uzyskane wartości emisji po zniszczeniu cyjanków	288
Tabela 98. Dane operacyjne dla niszczenia cyjanków	289
Tabela 99. Uzyskane wartości emisji po niszczeniu cyjanków	290
Tabela 100. Dane operacyjne dla niszczenia cyjanków za pomocą H ₂ O ₂	291
Tabela 101. Typowe przykłady przydzielenia strumieni ścieków do wariantów obróbki (pogrubiono decydujący parametr/powód)	298
Tabela 102. Przykłady i wyniki dla strumieni ścieków poddanych obróbce utleniania na mokro za pomocą O ₂	300
Tabela 103. Dane operacyjne dla utleniania na mokro za pomocą O ₂ na terenie zakładu *088IX*	302

Tabela 104. Dane operacyjne i wydajność ozonolizy	303
Tabela 105. Obróbka wstępna strumieni ścieków z produkcji biocydów/produktów ochrony roślin	304
Tabela 106. Zdolność do degradacji/zdolność do eliminacji całego wycieku po obróbce wstępnej poszczególnych strumieni ścieków	307
Tabela 107. Strumienie ścieków przeznaczone do obowiązkowej obróbki wstępnej lub utylizacji.....	309
Tabela 108. Przykład oceny ogniotrwałego ładunku organicznego z procesu	310
Tabela 109. Eliminacja i otrzymane emisje AOX po biologicznym oczyszczeniu ścieków.....	316
Tabela 110. Inne przykłady eliminacji AOX.....	317
Tabela 111. Przykład wpływu obróbki wstępnej na ilość wsadową AOX do biologicznej OŚ	318
Tabela 112. Typowe właściwości strumieni ścieków w przykładowym przypadku	320
Tabela 113. Eliminacja rozpuszczalników ze strumieni ścieków w przykładzie dla zakładu *082A,I*	322
Tabela 114. Koszty wytrącania i filtracji regeneratu w porównaniu z kosztami utylizacji.....	327
Tabela 115. Usuwanie metali ciężkich ze strumieni ścieków i otrzymane poziomy emisji. Warto zauważyć, że po oczyszczeniu z metali ciężkich ścieki miesza się z innymi ściekami (rozpuszczenie)	329
Tabela 116. Pozostałe przykłady usuwania metali ciężkich i uzyskanych poziomów ich emisji	329
Tabela 117. Przykłady strumieni ścieków zawierających jodynę	330
Tabela 118. Ługi macierzyste zawierające P do utylizacji	331
Tabela 119. Osiągalne wartości dla metali ciężkich w całym wycieku	332
Tabela 120. Przykłady zastosowania chemicznego utleniania za pomocą H ₂ O ₂	334
Tabela 121. Osiągalne wartości emisji po etapie obróbki w biologicznej OŚ	339
Tabela 122. Konfiguracja i poziomy emisji N aktualnej biologicznej OŚ przed modernizacją.....	342
Tabela 123. Alternatywna obróbka całkowitego wycieku.....	344
Tabela 124. Czynniki mające wpływ na stopnie eliminacji ChZT biologicznych OŚ	345
Tabela 125. Plan monitorowania wykonywany w zakładach odniesienia	361
Tabela 126. Parametry do oceny strumieni ścieków	378
Tabela 127. Związane z BAT poziomy emisji VOC dla nieutleniających technik odzysku/unieszkodliwiania .	380
Tabela 128. Poziomy emisji całkowitego węgla organicznego związane z BAT dla utleniania cieplnego/spalania i utleniania katalitycznego.....	381
Tabela 129. Kryteria doboru dla utleniania/spalania cieplnego i utleniania katalitycznego	381
Tabela 130. Związane z BAT poziomy emisji NOX	382
Tabela 131. Związane z BAT poziomy na wlocie do miejscowej biologicznej OŚ lub na wlocie do kanalizacji miejskiej.....	387
Tabela 132. Związane z BAT poziomy na wlocie do miejscowej biologicznej OŚ lub na wlocie do kanalizacji miejskiej.....	387
Tabela 133. BAT dla emisji z biologicznej OŚ	389
Tabela 134. Czas pracy nad BREF dotyczącym OFC	400
Tabela 135. Zalecenia dla przyszłych prac związanych z emisjami VOC do powietrza.....	401
Tabela 136. Tematy zawierające zbyt mało informacji do sporządzenia oceny zgodnie z koncepcją BAT	402

ZAKRES

Dokument referencyjny BREF na temat związków organicznych głęboko przetworzonych (OFC) koncentruje się na temacie produkcji okresowej chemikaliów organicznych w wielofunkcyjnych zakładach. W sensie szczegółowym, niniejszy dokument ustosunkowuje się do poniższych rozdziałów załącznika 1 do dyrektywy IPPC:

- 4.1j Barwniki i pigmenty
- 4.4 Środki ochrony roślin i biocydy
- 4.5 Produkty farmaceutyczne (procesy chemiczne i biologiczne)

a ponadto

- 4.6 Materiały wybuchowe

w odniesieniu do produkcji związków organicznych.

Kontynuując temat produkcji okresowej w wielofunkcyjnych zakładach, niniejszy dokument ustosunkowuje się do następujących kategorii chemikaliów, które nie zostały wyraźnie wymienione w załączniku 1:

- organiczne związki pośrednie
- specjalistyczne środki powierzchniowo czynne
- środki smakowe, zapachowe, feromony
- plastyfikatory
- witaminy (należące do farmaceutyków)
- rozjaśniacze optyczne (należące do barwników i pigmentów)
- środki zmniejszające palność.

Powyższy wykaz nie jest wyczerpujący i nie określono progu dla produkcji na dużą skalę. Dlatego zakłada się, że miejsce produkcji związków organicznych głęboko przetworzonych może również obejmować dedykowane linie produkcyjne dla produktów o „większej” skali produkcji działające okresowo, półokresowo i w sposób ciągły.

Z uwagi na to, że wymieniony zakres obejmuje ogromną różnorodność produkowanych substancji, niniejszy dokument nie opisuje procesu wytwarzania określonych, poszczególnych produktów, ale podejmuje kwestię procesów i operacji jednostkowych istotnych dla środowiska, a także kwestię zwyczajnej infrastruktury, jaką można znaleźć na typowym terenie zakładu. Niniejszy dokument nie może i nie ma na celu zastąpienie podręczników chemicznych na temat „zielonej chemii” i istotnie daje tylko ogólne wytyczne dla wczesnego etapu procesu projektowania oraz podejmuje w dużej mierze temat zmian technologicznych, a zwłaszcza zarządzania nieuchronnie gromadzonymi odpadami.

Interfejs do BREF dotyczący CWW [31, Komisja Europejska, 2003]

Dokument referencyjny BREF na temat „Systemów obróbki / zarządzania ściekami i gazami odpadowymi w sektorze chemicznym” opisuje techniki stosowane powszechnie w całym spektrum przemysłu chemicznego. W rezultacie, w dokumencie tym podano tylko ogólne wnioski, które zasadniczo mogą nie uwzględniać specyficznych cech produkcji związków organicznych głęboko przetworzonych.

Z wykorzystaniem wyników dokumentu referencyjnego BREF na temat obróbki ścieków jako źródła informacji, BREF na temat związków organicznych głęboko przetworzonych przedstawia dalszą ocenę tych technik w kontekście związków organicznych głęboko przetworzonych. Głównym aspektem jest wpływ trybu pracy (produkcja okresowa, kampanie produkcyjne, częsta

zmiana produktu) na wybór i zastosowanie technik, a także niekwestionowane wyzwania związane z zarządzaniem wielofunkcyjnym terenem zakładu. Ponadto ocena wyników i zaproponowane wnioski opierają się na szczegółowych informacjach i danych na temat związków organicznych głęboko przetworzonych.

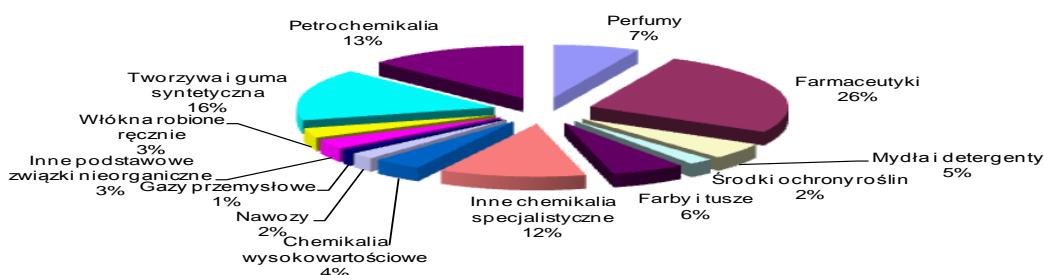
1 INFORMACJE OGÓLNE

1.1 Sektor

[18, CEFIC, 2003]

Przemysł chemiczny ma istotny wkład w gospodarkę UE, generując sprzedaż w wysokości ponad 519 miliardów euro i nadwyżkę handlową 65000 milionów euro, co sprawia, że jest on liderem wśród europejskich branży eksportowych. Przemysł chemiczny i wszystkie jego sektory, a zwłaszcza sektor związków organicznych głęboko przetworzonych (OFC) ma globalny zasięg, konkurując na światowym rynku pod względem swoich produktów.

Przemysł chemiczny jest trzecim co do wielkości w Europie, zatrudniając bezpośrednio 1,7 miliona ludzi oraz zapewniając dodatkowo 3 miliony miejsc pracy, które bezpośrednio wspierają przemysł chemiczny. Szacuje się, że sektor związków organicznych głęboko przetworzonych zatrudnia ponad 0,6 miliona osób, przy obrotach w wysokości 125 miliardów euro. Typowi pracodawcy to, między innymi, duże międzynarodowe korporacje międzynarodowe obejmujące przedsiębiorstwa związków organicznych głęboko przetworzonych, przy czym ponad 90% wszystkich przedsiębiorstw tego sektora to zarówno średnie jak i małe i średnie przedsiębiorstwa.

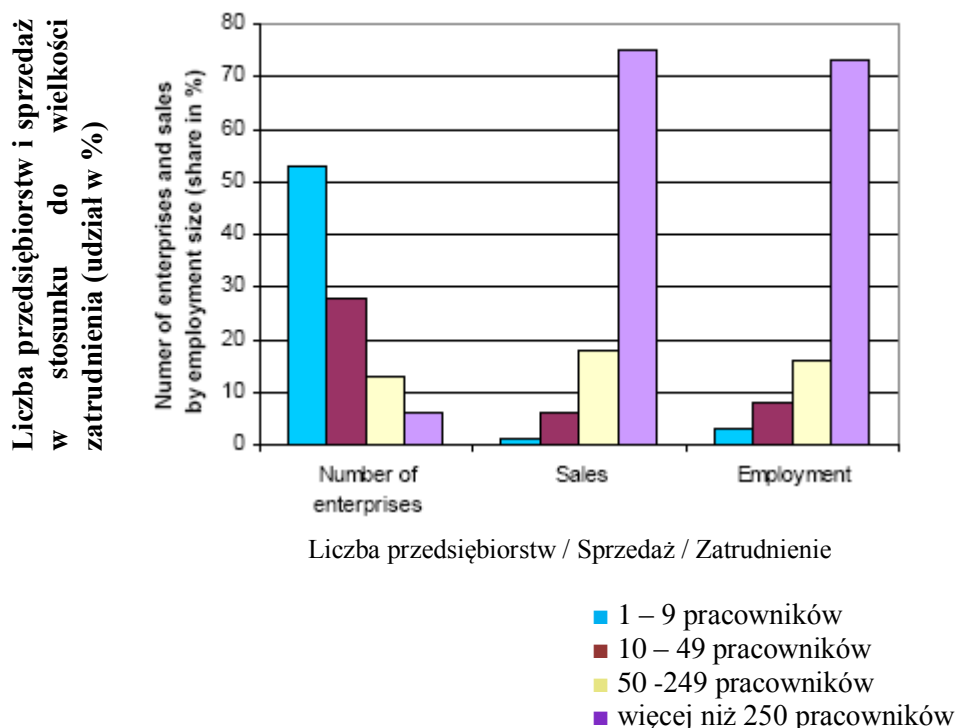


Rysunek 2. Przekrój sektorowy sprzedaży przemysłu chemicznego UE (2003)

Pozostałe chemikalia specjalistyczne i głęboko przetworzone produkowane są w mniejszych ilościach niż chemikaliów bazowe. Chemikalia specjalistyczne obejmują środki pomocnicze dla przemysłu, barwników i pigmentów, związki oleinowe, środki ochrony roślin oraz farby i atramenty. W skład wysokowartościowych związków głęboko przetworzonych wchodzi półprodukty farmaceutyczne, półprodukty rolnicze i półprodukty chemiczne. Branża farmaceutyczna obejmuje zarówno podstawowe produkty jak i preparaty farmaceutyczne.

Producenci organicznych związków głęboko przetworzonych produkują szeroką gamę substancji chemicznych, które mają zwykle dużą wartość dodaną i są wytwarzane w małych ilościach, głównie w procesach okresowych uniwersalnych zakładów. Są one sprzedawane do firm, głównie innych firm chemicznych, służąc ogromnej rzeszy rynków użytkowników końcowych, zarówno z uwagi na ich specyfikacje czystości lub zdolność do wywołania określonego efektu. Typowe najważniejsze rynki użytkowników końcowych to farmaceutyki, agrochemikalia, barwniki, substancje smakowe i odory, polimery specjalne, elektronika, dodatki do żywności oraz katalizatory. W uzupełnieniu do sprzedaży zewnętrznej, typowa dla sektora organicznych wysokowartościowych związków głęboko przetworzonych jest produkcja wyrobów lub półproduktów na użytek wewnętrzny. Globalny rynek rośnie co roku o około 4% i jest obecnie wyceniany na około 265 miliardów euro (300 miliardów USD). Wzorce popytu wpływające na działania typowych europejskich producentów związków organicznych głęboko przetworzonych to:

- postępująca globalizacja głównych klientów, np. firmy farmaceutyczne, a konsekwencji zmniejszenie liczby nowych substancji wymagających produkcji na zamówienie
- dalsze przesuwanie działań produkcyjnych na Daleki Wschód
- dalsze usprawnianie dużych koncernów międzynarodowych, prowadzące do większego stałego podwykonawstwa dotychczasowych i nowych substancji produkowanych w małych ilościach
- wzrost kosztów ponoszonych w związku z obowiązującym ustawodawstwem, mających wpływ na poziom kosztów, zwłaszcza mniejszych producentów.



Rysunek 3. Ilość przedsiębiorstw i wolumen sprzedaży w stosunku do wielkości zatrudnienia

Producenci związków organicznych głęboko przetworzonych różnią się pod względem wielkości od bardzo małych przedsiębiorstw (<10 pracowników) do bardzo dużych koncernów międzynarodowych (> 20000 pracowników), z typowymi fabrykami zatrudniającymi od 150 do 250 pracowników.

Cechą tego sektora jest uzupełnienie produkcji specjalnymi usługami dla klientów, takimi jak synteza, produkcja na zamówienie, badania, badania przesiewowe oraz dostarczanie badań i chemikaliów laboratoryjnych. Kluczowe cechy producentów związków organicznych głęboko przetworzonych to:

- silne zarządzanie, poparte elastycznymi umiejętnościami technicznymi i przemysłowymi
- silne usługi użytkowe i obsługa klienta [99, D2 komentarzy, 2005]
- przyjęcie międzynarodowych systemów zarządzania, np. ISO 9001, ISO 14001, EMAS i „Program odpowiedzialność i troska”
- zdolność do wykonywania szeregu skomplikowanych obróbek chemicznych w skali od kilo do tony
- unikalne platformy technologiczne i gotowość do przyjęcia nowych, sprawdzonych technologii
- dobrze obsługiwane wielofunkcyjne aktywa zdolne do działania, jeśli jest to wymagane, zgodnie z aktualną produkcją produktów przemysłowych
- infrastruktura ustawodawcza i analityczna
- przyspieszony rozwój i produkcja
- strategiczne zaangażowanie w niestandardową produkcję syntetyczną
- elastyczność i zdolność reagowania
- duża zdolność innowacyjna oraz powiązania z uniwersytetami i organizacjami badawczymi
- podejmowanie istotnych wysiłków w celu zastąpienia substancji niebezpiecznych [99, D2 komentarze, 2005].

1.2 Kwestie środowiskowe

Kluczowe kwestie środowiskowe sektora związków organicznych głęboko przetworzonych to:

- emisja lotnych związków organicznych
- ścieki z potencjałem dla wysokich obciążeń nierozkładalnych związków organicznych
- stosunkowo duże ilości zużytych rozpuszczalników
- duża ilość nienadających się do recyklingu odpadów.

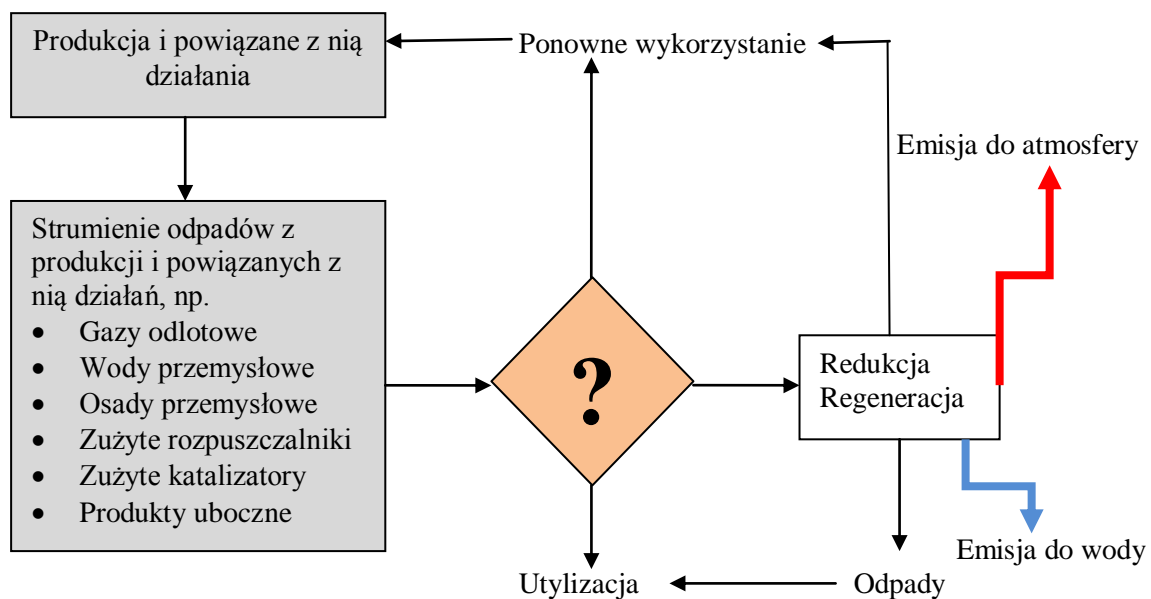
Ogromna różnorodność ewentualnie stosowanych (i emitowanych) substancji obejmuje również bardzo szkodliwe związki, które mogą być toksyczne i podejrzewane o działanie rakotwórcze lub wykazujące działanie rakotwórcze.

Poniższe wartości mogą dać dobre wyobrażenie o wymiarach emisji szkodliwych substancji:

- jeśli nowa firma wykorzystująca 10000 ton rozpuszczalnika rocznie (co nie jest niczym niezwykłym) napotyka na ograniczenia dyrektywy LZO, możliwy jest ogólny poziom emisji 500 ton LZO rocznie
- jeżeli ta sama spółka nie prowadzi własnych obiektów recyklingu/spalania, musi zadbać o unieszkodliwienie pozostałej części około 9500 ton zużytych rozpuszczalników
- dla tej samej firmy, byłoby niczym niezwykłym wyemitować 50 ChZT ton rocznie, co stanowi związki organiczne, które nie zostały poddane degradacji w oczyszczalni ścieków firmy
- w przypadku większego zakładu o „trudniejszym” spektrum produkcji, możliwa jest roczna emisja 1000 ton ChZT.

Zapobieganie, minimalizacja i odzysk/redukcja odpadów

Zarówno sama reakcja jak i operacje przeprowadzane w celu oczyszczenia lub oddzielenia produktu tworzą wielorakie strumienie odpadów (gazy odlotowe, ługi macierzyste, wody po płukaniu, zużyte rozpuszczalniki, zużyte katalizatory, produkty uboczne), które należy właściwie zidentyfikować. Jeżeli nie można uniknąć utworzenia danego strumienia odpadów poprzez zmianę procesu, to ważnym wyzwaniem jakie stoi przed zakładem wielofunkcyjnym jest przypisanie tego strumienia odpadów do obiektów regeneracji lub redukcji zanieczyszczeń, lub utylizacji zgodnie ze sposobem utylizacji odpadów (rys. 4).



Rysunek 4. Zarządzanie strumieniami odpadów

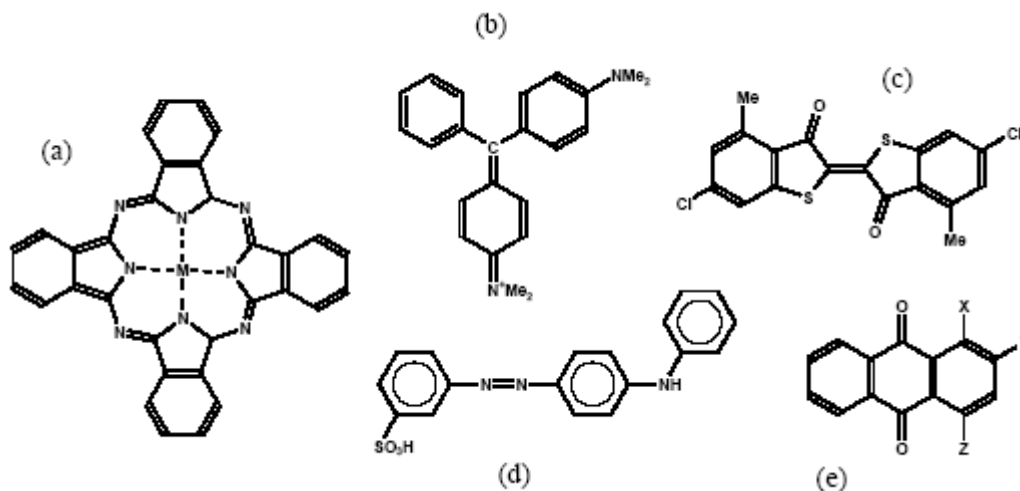
1.3 Niektóre produkty

1.3.1 Barwniki i pigmenty organiczne

[1, Hunger, 2003, 2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001, 19, Booth, 1988, 20, Bamfield, 2001, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

1.3.1.1 Przegląd

Barwniki i pigmenty można klasyfikować według budowy chemicznej i sposobu wykorzystania. Najważniejsze produkty handlowe to barwniki azowe, antrachinonowe, siarkowe, indigoidowe, trifarylometanowe i ftalocyjaniny. Rysunek 5 przedstawia główne chromofory, a tabela 1.1 klasyfikację barwników ze względu na wykorzystanie lub sposób wykorzystania.



- (a) Barwnik ftalocyjaniny (b) Barwnik triarylometanowy
 (c) Barwnik indigoidowy (d) Barwnik azowy
 (e) Barwnik antrachinowy

Rysunek 5. Główne chromofory ważnych handlowo barwników

Metoda barwienia	Preferowany substrat/typowe zastosowanie	Główna klasa chemiczna	Rozpuszczalność w wodzie
Barwniki reaktywne	Bawełna	Azowa, metalizowana azowa, ftalocyjanki, antrachiny	Rozpuszczalny
Barwniki zawieszinowe	Poliester, fotografia elektroniczna	Niejonowe	Nierozpuszczalny
Barwniki substancyjne	Bawełna, celuloza regenerowana	Anionowe, poliazowe	Rozpuszczalny
Barwniki kadziowe	Włókna celulozowe	Antrachiny, indigoidy	Nierozpuszczalny Rozpuszczalne sole leukozwiązku
Barwniki siarkowe	Bawełna	Barwniki siarkowe	Rozpuszczalny
Barwniki kationowe lub podstawowe	Papier, poliakrylonitryl, poliestry	Triarylmetan	Rozpuszczalny
Barwniki kwasowe	Nylon, wełna, jedwab, skóra, papier, tusze		Rozpuszczalny
Barwniki rozpuszczalnikowe	Tworzywa, benzyna, oleje, woski	Azowe, antrachiny	Nierozpuszczalny

Tabela 9. Klasyfikacja barwników ze względu na użycie lub sposób wykorzystania

Poza jednym lub dwoma zauważalnymi wyjątkami, wszystkie typy barwników stosowanych obecnie odkryto w latach 80-tych XIX wieku. Wprowadzenie włókien syntetycznych, takich jak nylon, poliester i poliakrylonitryl w latach 1930 - 1950 zrodziło kolejne istotne wyzwanie. Odkrycie barwniki reaktywnych w roku 1954 i ich komercyjne uruchomienie zapowiedziało znaczący przełom w procesie barwienia bawełny. Przez kolejne dwie dekady prowadzono intensywne badania barwników reaktywnych, które trwają po dzień dzisiejszy.

Jednym z ważnych tematów dzisiejszych badań nad barwnikami jest zastąpienie chromogenów o słabej sile barwienia, jak antrachinon silniejszymi, takimi jak (heterocykliczny) barwniki azowe. Duża aktywność jest również widoczna w zastosowaniach zaawansowanych technologii, szczególnie w elektronika i branży drukarek bezuderzeniowych.

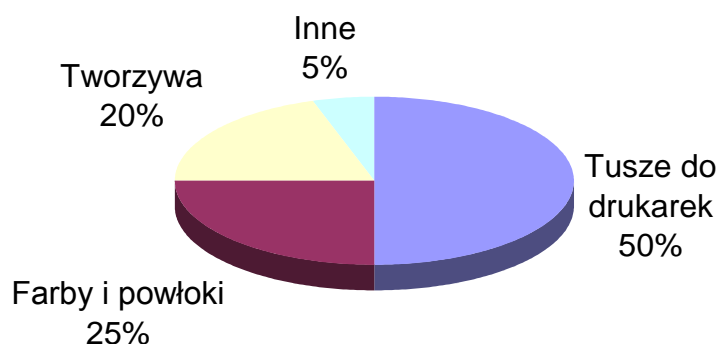
1.3.1.2 Pigmenty

Pigmenty określa się jako środki barwiące, które są praktycznie nierozpuszczalne w środowisku danego zastosowania, podczas gdy barwniki to środki barwiące, które są rozpuszczalne w środowisku danego zastosowania.

W procesie zabarwiania, do barwionego środka stosuje się pigment krystaliczny w stanie stałym, zamiast postaci rozpuszczonej. Zarówno fizyczne jak i chemiczne właściwości pigmentów (np. wielkość cząstek, rozkład wielkości cząstek, specjalne rodzaje powierzchni i specjalny obszar powierzchniowy, modyfikacja krystaliczna i forma krystaliczna) są istotne z punktu ich przemysłowego stosowania.

Wiele organicznych pigmentów i barwników ma taką samą podstawową strukturę chemiczną. Wymaganą nierozpuszczalność pigmentów można uzyskać poprzez wyłączenie grup rozpuszczających, tworząc sole nierozpuszczalne (pigment organiczny strącony) kwasów karboksylowych lub sulfonowych, tworzenie kompleksu metalu w związkach nie posiadających grup rozpuszczających, a zwłaszcza poprzez włączanie grup zmniejszających rozpuszczalność w wodzie (np. grupy amidowe).

Rysunek 6 przedstawia największe obszary wykorzystania pigmentów organicznych.

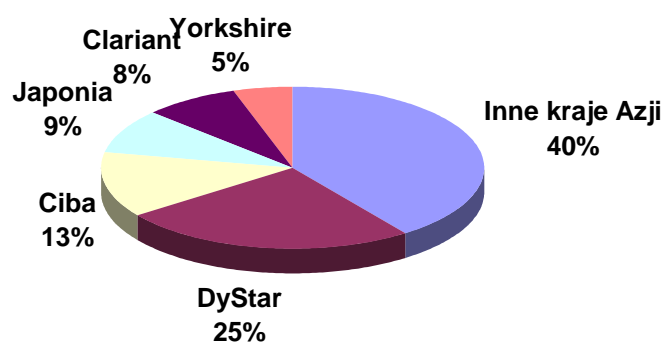


Rysunek 6. Główne obszary wykorzystania pigmentów organicznych

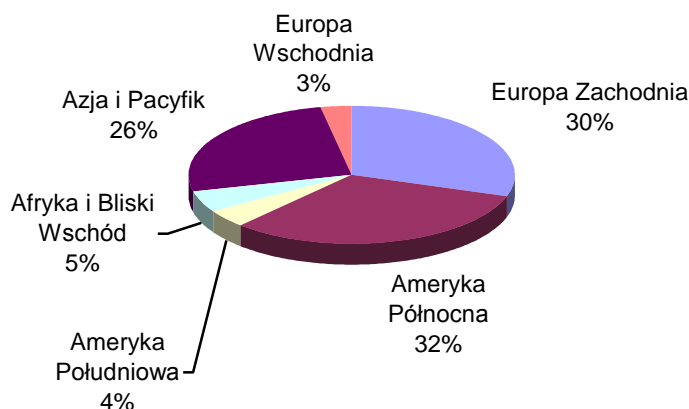
Pozostałe pigmenty organiczne (zaznaczone obszarem wykorzystania „inne”) są wykorzystywane w druku na materiałach tekstylnych i w kilku mniejszych sektorach, w tym bezstykowych procesach drukarskich, artykułach i akcesoriach biurowych (np. kolorowe ołówki, kredki, kredy) oraz w branży barwienia drewna, kosmetyce i papiernictwie.

1.3.1.3 Gospodarka

Skala i dynamika przemysłu barwników jest powiązany z branżą włókienniczą. Światowa produkcja włókna osiąga stałe wzrosty i w roku 1990 wynosi już około 35000000 ton. Dwa najważniejsze włókna to bawełna i poliester. W związku z tym, producenci barwników skupiają zazwyczaj swoje wysiłki na produkcji barwników dla tych dwóch włókien. Szacowana produkcja światowa barwników i pigmentów w roku 1990 wyniosła 1 milion ton. Gwałtowny wzrost zastosowań barwników w zaawansowanych technologiach, zwłaszcza w drukach atramentowych, zaczyna być znaczący. Choć wielkości produkcji w tym obszarze pozostają niewielkie w porównaniu z barwnikami wykorzystywanymi do tradycyjnych zastosowań, wartość ta będzie istotna ze względu na znacznie wyższą cenę barwników w tym nowoczesnym sektorze.



Rysunek 7. Udział głównych producentów w światowym rynku barwników włókienniczych [20, Bamfield, 2001]



Rysunek 8. Udział głównych obszarów geograficznych w światowym rynku pigmentów organicznych [20, Bamfield, 2001]

Udział Europy Zachodniej w światowej produkcji zmniejszył się z 95% w pierwszej dekadzie XX wieku do około 40% obecnie, biorąc pod uwagę, że znaczna część produkcji Stanów Zjednoczonych i innych krajów opiera się na zachodnioeuropejskich spółkach zależnych. Spadek ten jest związany z wzrostem produkcją barwników towarowych w krajach o niższych kosztach produkcji takich jak Indie, Tajwan i Chiny.

Światowa produkcja barwników organicznych jest szacowana na 750000 ton rocznie [6, Ullmann, 2001].

Najwięksi europejscy producenci barwników poddali się poważnym reorganizacjom, fuzjom i przejęciom, aby należycie skupić się na „podstawowych” działaniach (tabela 10).

Kraj	Obecna firma	Pierwotne firmy
Niemcy	DyStar	Bayer, Hoechst, BASF, barwniki włókiennicze od Zeneca
Szwajcaria	Clariant	Sanodiz, Hoechst Speciality Chemicals
	Ciba Speciality Chemicals	Ciba-Geigy
Wielka Brytania	Avecia	ICI
	Yorkshire	Crompton and Knowles (US)

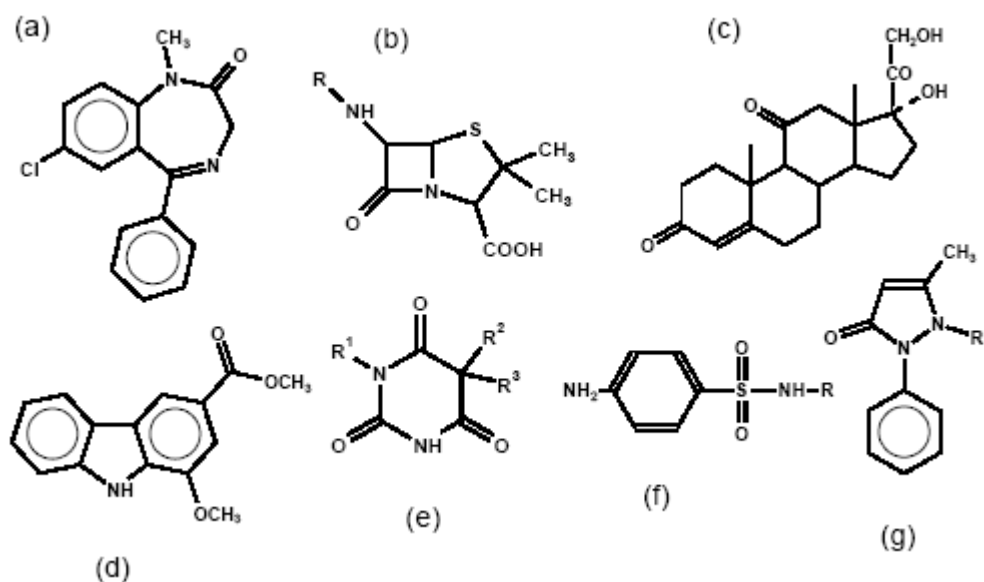
Tabela 10. Restrukturyzacja głównych producentów barwników Zachodniej Europy [20, Bamfield, 2001]

1.3.2 Aktywne składniki farmaceutyczne (API)

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001, 21, EFPIA, 2003, 35, CEFIC, 2003]

1.3.2.1 Przegląd

Aktywne substancje czynne (API) oparte są na cząsteczkach organicznych, które zostały zsyntetyzowane i zmodyfikowane, aby uzyskać produkty lecznicze, i stanowią największy segment dostępnych leków. Dzisiejsza biotechnologia to część przemysłu farmaceutycznego, jednak leki oparte na chemii organicznej pozostają nadal największą częścią badań i rozwoju, stanowiąc największy procent nowych leków wprowadzanych do produkcji, w ujęciu rocznym. Rysunek 1.8 podaje kilka przykładów, ale w rzeczywistości różnorodność tych składników jest ogromna.



- | | |
|--------------------|------------------------|
| (a) Benzodiazepiny | (b) Penicyliny |
| (c) Steroidy | (d) Alkaloidy indolowi |
| (e) Barbituraty | (f) Sulfonamidy |
| (g) Pirazolony | |

Rysunek 9. Przykłady API

1.3.2.2 Wymagania prawne i modyfikacje procesowe

W zakładach, w których produkcja API wymaga przestrzegania zasad aktualnych dobrych praktyk wytwarzania (cGMP) lub zatwierdzenia przez Europejską Agencję ds. Oceny Medycznej (EMA), Amerykańskiej Agencji ds. Żywności i Leków (FDA) lub innych organów udzielających homologacje, modyfikacje procesowe mogą być przeprowadzane tylko przy spełnieniu wymaganej procedury odchyień. Stanowi to poważną przeszkodę w przeprojektowaniu istniejących procesów. Jest to tym bardziej problematyczne, gdy składniki API dostarczane są do

wielu innych licencjonowanych dystrybutorów (co ma miejsce w przypadku około 75% całkowitego wolumenu produkcji API).

1.3.2.3 Gospodarka

Przemysł farmaceutyczny stanowi główny kapitał europejskiej gospodarki silnie oparty na badaniach i jest jednym z najbardziej wydajnych sektorów nowoczesnych technologii. Europa produkuje ponad 40% światowej produkcji farmaceutycznej według wartości, dzięki czemu jest nadal liderującym obszarem światowej produkcji wyprzedzając USA (ponad 30%) i Japonię (20%).

	1985	1990	2000	2001
	Wartość w milionach euro			
Wydatki na badania i rozwój	4300	7900	17000	18900
Wartość rynku farmaceutycznego po cenach wytwórcy	27600	42100	87000	98700
Wartość rynku farmaceutycznego po cenach detalicznych	43200	67900	131000	151600
	Pracownicy			
Zatrudnienie	437600	505000	540000	582300

Tabela 11. Dane ekonomiczne europejskich branż farmaceutycznych [21, EFPIA, 2003]

Chociaż Europa jest nadal światowym liderem w produkcji farmaceutycznej, Stany Zjednoczone odgrywając wiodącą rolę pod względem innowacji w zakresie inwestycji dotyczących badań i rozwoju oraz wprowadzania nowych leków, na przykład patentowania dziedzin biomedycyny.

Podobnie jak wiele innych branż, przemysł farmaceutyczny poddawany jest zmianom. Oprócz stałego przyswajania nowych technologii do swoich badań i dostosowywania się do zmieniającego się rynku i warunków ustawodawczych, obserwuje się wiele fuzji przedsiębiorstw farmaceutycznych.

Przemysł farmaceutyczny jest bardzo rozdrobniony. Największe firmy mają mniej niż 5% udziału w światowym rynku leków. Być może w rezultacie, częstsze stały się fuzje i przejęcia. Niektóre z przykładów to, między innymi, fuzja dwóch firm brytyjskich Glaxo i Wellcome; połączenie działalności nauk przyrodniczych Hoechst Marion Merril Dow, Rousell oraz Rorer w serii transakcji, tworząc Aventis, połączenie Sanofi z Synthelabo; Novartis, która powstała z połączenia szwajcarskich firm Ciba Geigy i Sandoz, a także fuzja firm Astra i Zeneca tworząc AstraZeneca.

1.3.3 Witaminy

[2 Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001]

Witaminy są niezbędne jako związki organiczne, które nie są syntetyzowane w organizmie ludzkim i zwierzęcym lub powstają w zbyt małych ilościach. Prowitaminy mogą przekształcać się w organizmie w witaminy. Typowym przedstawicielem pro-witamin jest U-karoten, który w organizmie dzieli się na dwie cząsteczki witaminy A.

Witaminy klasyfikowane są nie chemicznie, lecz ze względu na ich działanie. Historyczne rozróżnienie witamin rozpuszczalnych w tłuszczach i witamin rozpuszczalnych w wodzie zostało

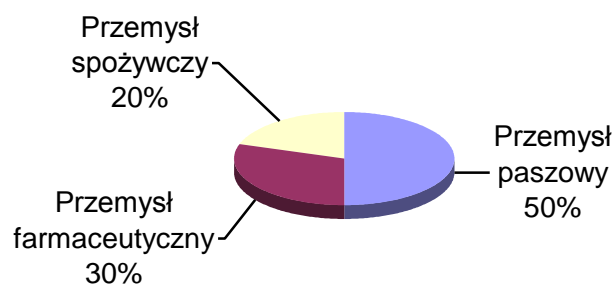
zachowane po dzień dzisiejszy, z uwagi na fakt, iż właściwości roztworu są ważne nie tylko z punktu występowania ale również zachowania się witamin w organizmie (resorpcja, transport, drogi wydalnicze i magazynowanie).

Czternaście związków lub grup związków zostało sklasyfikowanych jako witaminy (Tabela 12).

Wartość globalnego rynku witamin jako masowego produktu szacowana jest na 25,6 miliardów euro (50000 milionów niemieckich marek) rocznie [6, Ullmann, 2001].

Związek/grupa	Rodzina chemiczna	Pojedyncza substancja	Produkcja w tonach rocznie
Witamina A	Retinole	Witamina A ₁	2700
		β-karoten	100
		Inne karotenoidy	400
Witamina D	Kalcyferole	Witamina D ₃	25
Witamina E	Tokoferole, tokotrienole	α-tokoferol	7000
Witamina K	Filochinon		
Witamina B ₁	Tiamina		
Witamina B ₂	Ryboflawina		2000
Witamina B ₃	Amid kwasu nikotynowego		12000
Witamina B ₆	Grupa pirydoksalu		
Witamina B ₁₂	Kobalaminy		12
Witamina C	Kwas L-askorbinowy		4000
Kwas pantotenowy			
Biotyna			
Kwas foliowy			
Niacyna			

Tabela 12. Związki i grupy klasyfikowane jako witaminy



Rysunek 10. Wykorzystanie witamin w poszczególnych sektorach przemysłu [6, Ullmann, 2001]

1.3.4 Produkty biobójcze i środki ochrony roślin

1.3.4.1 Przegląd

[2, Onken, 1996, 23, US EPA, 2003]

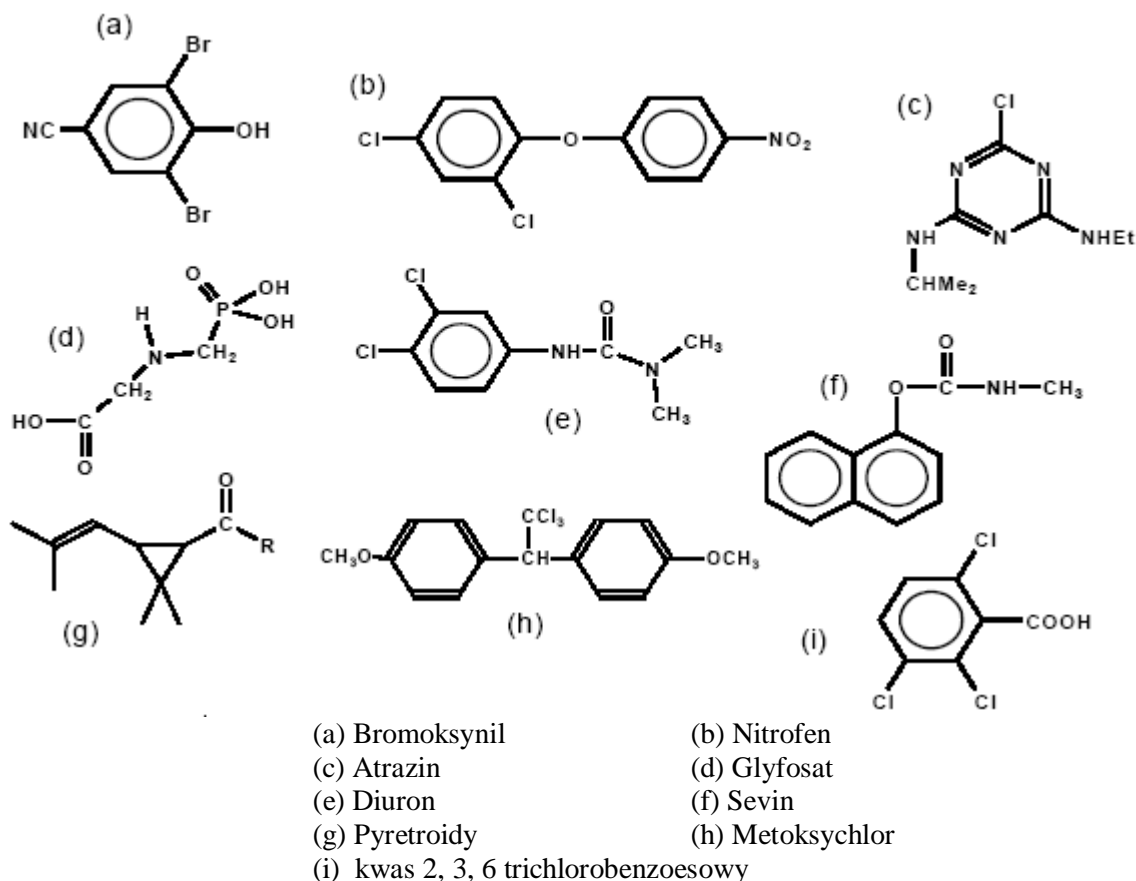
Produkty biobójcze i środki ochrony roślin to substancje lub mieszaniny substancji przeznaczone

do zapobiegania wystąpieniu dowolnych szkodników, ich zwalczania, odstraszania lub łagodzenia wpływu jaki wywierają na uprawy. Bardziej powszechny termin dla tych produktów to „pestycydy”, który uwzględnia herbicydy i inne poniżej wyszczególnione grupy.

Szkodniki to żywe organizmy, które pojawiają się w sposób niepożądany lub powodują szkody w uprawach, u człowieka lub innych zwierząt. Tabela 13 przedstawia przegląd rodzajów biocydów i środków ochrony roślin w zależności od rodzaju zwalczanego przez nie szkodnika, a rysunek 11 podaje niektóre z przykładowych biocydów i środków ochrony roślin uzyskanych przez syntezę chemiczną.

Grupa pestycydów	Grupa szkodników	
Insektycydy	Szkodliwe owady	[23, US EPA, 2003]
Herbicydy	Chwasty	
Fungicydy	Grzyby	
Akarycydy	Roztocza	
Nematocydy	Nicień pasożytnicze	
Moluskocydy	Brzuchonogi (ślimaki)	
Rodentycydy	Gryzonie (np. myszy)	
Mikrobiocydy	Bakterie, wirusy	

Tabela 13. Grupy pestycydów według zwalczanego przez nie rodzaju szkodnika.



Rysunek 11. Przykłady biocydów i środków ochrony roślin

1.3.4.2 Zmiany procesowe w produkcji środków ochrony roślin

[56, Jungblut, 2004]

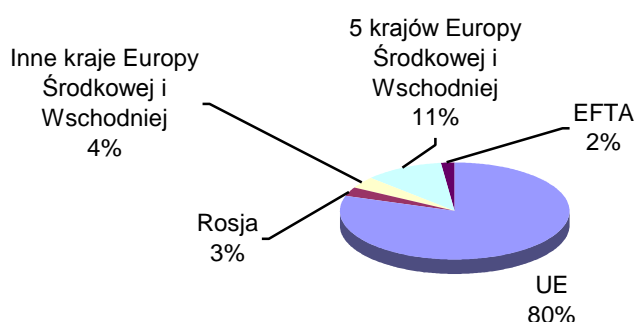
W zależności od wymagań danego kraju, zwykle wytwórca musi sprecyzować drogę produkcji, opis materiałów początkowych i specyfikację danego produktu. Zmiana procesowa, która może prowadzić do odmiennej specyfikacji technicznej może wymagać przeprowadzenia pewnych dodatkowych badań. Na przykład, zmiany czystości substancji czynnej mogą przekształcić profil toksykologiczny lub ekotoksykologiczny tej substancji lub jej zdolność jako receptury do wytworzenia środka do ochrony roślin. Proces produkcji środków ochrony upraw podlega określonym przepisom w odniesieniu do wszelkich zmian po zatwierdzeniu procesu poprzez przedłożenie „analizy pięcioszarzowej”. Ma to na celu udowodnienie, że proponowana zmiana nie wpływa na minimalną czystość substancji czynnej lub maksymalne poziomy innych zanieczyszczeń lub nie prowadzi do obecności nowych zanieczyszczeń.

1.3.4.3 Ekonomia ochrony upraw

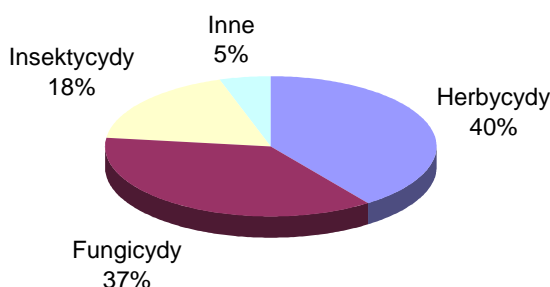
[22, ECPA, 2002, 32, CEFIC, 2003], [56, Jungblut, 2004]

Nie wszystkie biocydy i środki ochrony roślin stosuje się do ochrony roślin uprawnych, ale posiadamy tylko następujące informacje na ten temat.

W ciągu ostatnich dziesięciu lat, europejski rynek ochrony upraw został dotknięty przez bardzo zmienne warunki gospodarcze i polityczne. Mimo presji jakiej poddany został sektor rolniczy, rynek produktów ochrony roślin w UE jest nadal drugi na świecie pod względem wielkości po Ameryce Północnej. Rysunek 12 i rysunek 13 dają ogólny zarys składu i rozwoju rynku w Europie.

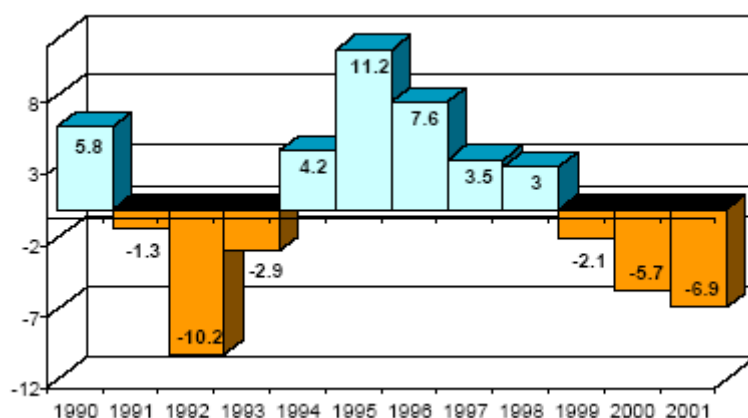


Rysunek 12. Udział procentowy w europejskim rynku ochrony upraw w roku 2001



Rysunek 13. Rynek Europy Zachodniej (UE i EFTA) ze względu na sektor produktu, 2001

W ciągu ostatnich dziesięciu lat, stosunkowo słabe wyniki na rynku światowym (zob. wykres 14) doprowadziły do znacznej konsolidacji, w sytuacji, gdy wiele firm opuściło rynek. Z perspektywy europejskiej, najbardziej znaczącymi posunięciami były: fuzja Zeneca i Novartis, tworząc spółkę Syngenta, nabycie Cyanamid przez BASF oraz Aventis przez Bayer (w ten sposób przekształcając pierwotną działalność operacyjną Rhone-Poulenc, Hoechst Schering, Boots i Fisons w jedną firmę). Obecnie, na globalnym rynku dominuje sześć spółek, gdzie trzy spośród nich (Syngenta, BASF i Bayer) mają siedzibę w Europie. Pozostałe trzy firmy amerykańskie (Monsanto, Dow i Dupont) mają duże filie w UE.



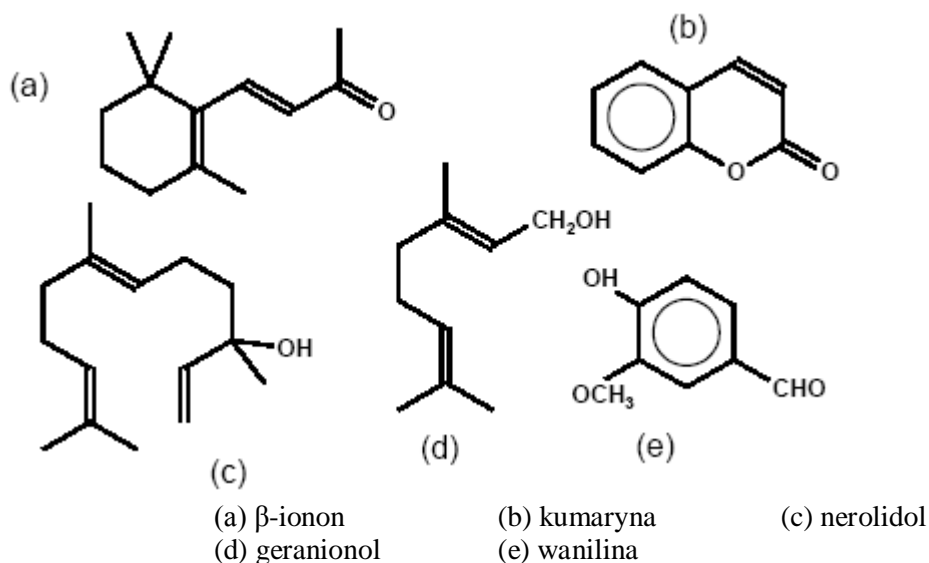
Poziomo: Rzeczywisty wzrost w % rocznie

Rysunek 14. Rzeczywisty wzrost rynku środków ochrony upraw w Zachodniej Europie, w latach 1990 - 2001

1.3.5 Odory i smaki

[6, Ullmann, 2001]

Substancje zapachowe i smakowe to związki organiczne z charakterystycznymi, zazwyczaj przyjemnymi zapachami. Stosuje się je w perfumach i produktach perfumeryjnych, a także do aromatyzowania żywności i napojów. O tym, czy produkt został nazwany zapachem czy substancją smakową decyduje jego wykorzystanie. Naturalne produkty otrzymuje się bezpośrednio z roślin lub źródeł zwierzęcych za pomocą procedur fizycznych. Identyczne z naturalnymi związki wytwarzane są syntetycznie, ale pod względem chemicznym są równocenne w stosunku do ich odpowiedników naturalnych. Sztuczne substancje smakowe to związki, które jeszcze nie zostały zidentyfikowane w produktach roślinnych lub zwierzęcych jako zdatne do spożycia przez ludzi. Identyczne z naturalnymi substancje aromatyczne są, z nielicznymi wyjątkami, jedynymi obok produktów naturalnych, związkami syntetycznymi stosowanymi w smakach. Rysunek 15 obrazuje niektóre z przykładów takich substancji.

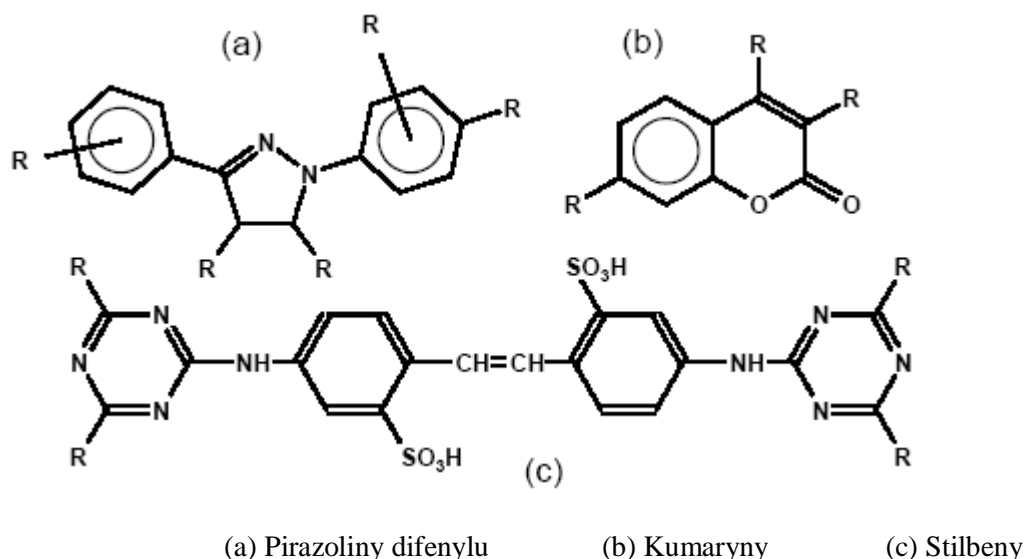


Rysunek 15. Przykłady niektórych substancji zapachowych i smakowych

1.3.6 Wybielacze optyczne

[2 Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001]

Wybielacze optyczne lub, mówiąc bardziej precyzyjnie, fluorescencyjne środki wybielające, są bezbarwne wobec słabo organicznych związków barwnych, które w roztworze lub po naniesieniu na substrat, absorbują światło ultrafioletowe (np. fale światła dziennego o długości około 300 - 430 nm) i ponownie emitują większość pochłoniętej energii w formie niebieskiego światła fluorescencyjnego o długości pomiędzy ok. 400 i 500 nm. W świetle dziennym, wybielacze optyczne mogą zatem zrekompensować estetycznie niepożądany żółtawy odcień w białych substratach przemysłowych, np. tekstyliach, papierze lub tworzywach sztucznych. Rysunek 16 obrazuje kilka przykładów takich wybielaczy.



Rysunek 16. Przykłady niektórych wybielaczy optycznych

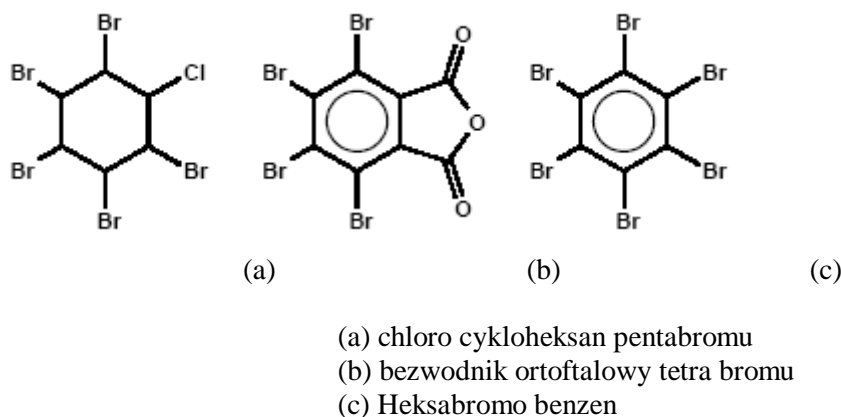
1.3.7 Środki zmniejszające palność

[6, Ullmann, 2001, 24, EFRA, 2003]

Materiały zmniejszające palność są modyfikowane lub poddawane obróbce w celu osiągnięcia większej odporności na zapłon niż materiały niezmnieszające palności lub uzyskania wolniejszego tempa rozprzestrzeniania się płomienia w dużym pożarze zapoczątkowanym przez inne źródło, przy czym, każdy produkt zmniejszający palność ulegnie ostatecznie spaleni.

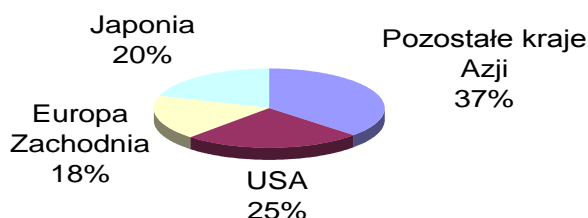
Organiczne środki zmniejszające palność to związki bromowane. Bromowódor pochodzący z ich rozkładu jest bardzo skuteczny w wyłączeniu wolnych rodników w fazie gazowej. Co więcej, tworzy się mniej wolnych rodników z uwagi na wytwarzanie mniejszej ilości ciepła, a cały proces spalania jest spowolniony.

Związki chlorowane działają w ten sam sposób. W praktyce, często potrzebne jest nawet dwukrotnie więcej związków zawierających chlor w porównaniu do związków zawierających brom. Różnica zbliża się do stosunku masy atomowej dla dwóch halogenów, czyli $79,90: 35,45 = 2,25$. Rysunek 17 podaje kilka przykładów takich związków.

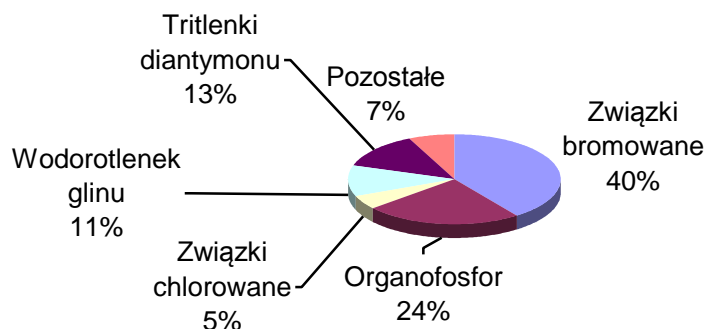


Rysunek 17. Przykłady niektórych środków zmniejszających palność

Wartość rynku bromowanych związków ognioodpornych w roku 2001 wyniosła 864 milionów euro (774 milionów dolarów amerykańskich) w odniesieniu do światowej konsumpcji 774.000 ton. Rysunek 18 i Rysunek 19 obrazują odpowiednio udział w rynku światowym i jego strukturę.



Rysunek 18. Światowy rynek bromowanych związków zmniejszających palność ze względu na regiony

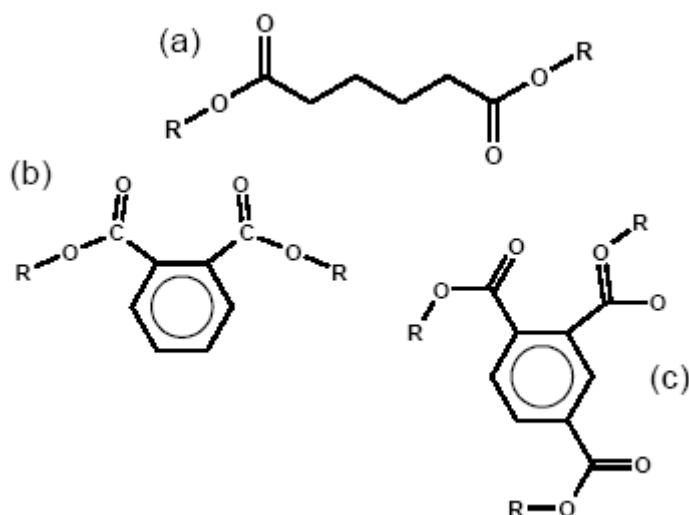


Rysunek 19. Struktura rynku ze względu na materiał zmniejszający palność

1.3.8 Plastyfikatory

[6, Ullmann, 2001]

Plastyfikator jest substancją włączoną do materiału, aby zwiększyć jego elastyczność, obrabialność, lub rozciągliwość. Plastyfikator może zmniejszyć lepkość stopu, obniżyć temperaturę przejścia drugiego rzędu lub zmniejszyć moduł elastyczności produktu. Plastyfikatory to obojętne, organiczne substancje o niskiej prężności pary, głównie estry, które wchodzą w reakcje fizyczne z polimerami wielkocząsteczkowymi dając jednorodną jednostkę fizyczną za pomocą spęcznienia, rozpuszczenia lub w inny sposób. Obecnie wytwarza się około 300 plastyfikatorów, z których co najmniej 100 ma wartość handlową. Rysunek 20 przedstawia niektóre z najczęściej stosowanych plastyfikatorów.



Rysunek 20. Przykłady niektórych plastyfikatorów

W roku 1996, produkcja plastyfikatorów w Europie Zachodniej wyniosła 1253×10^3 ton na rok, a w Stanach Zjednoczonych 636×10^3 ton na rok [99, D2 komentarze, 2005]. W zakresie rodzajów plastyfikatorów, większość tego tonażu (> 85%), to standardowy ftalan (estry bezwodnika ftalowego alkoholi o liczbie atomów węgla C8 - C10). Przyczynami tego stanu rzeczy są stosunkowo niska cena i łatwo dostępne surowce. Pozostała część rynku jest zajęta przez estry ftalanowe innych alkohole, specjalne ftalany, adypiniany, specjalne, trimelitany i inne estry.

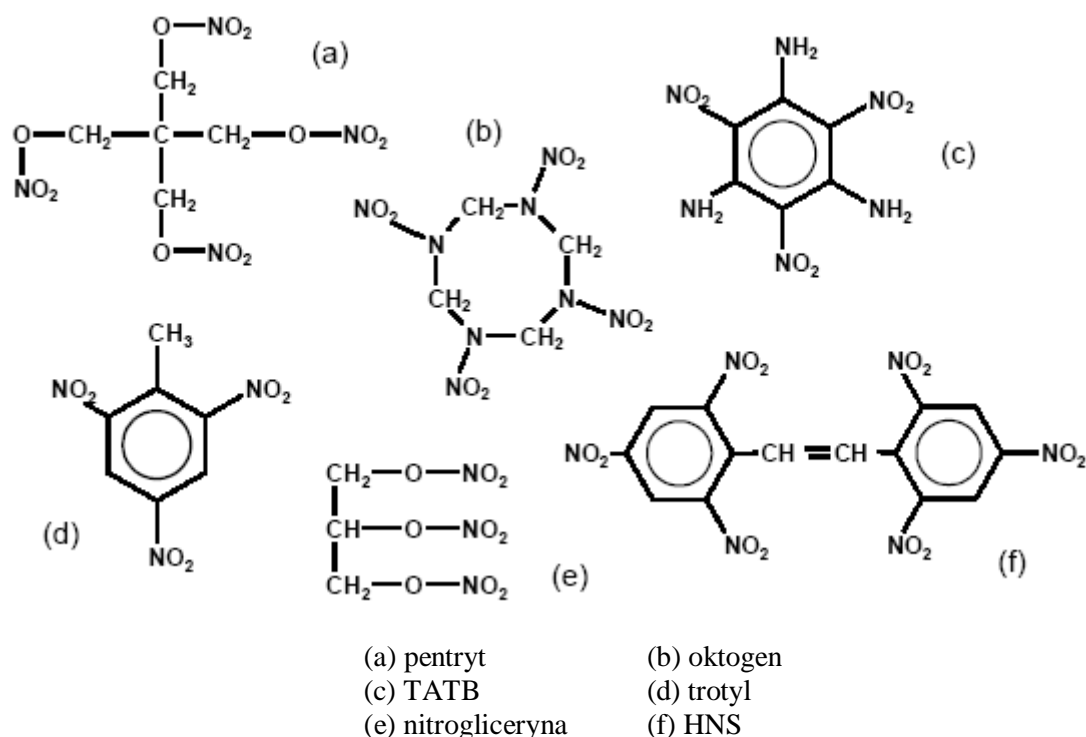
1.3.9 Materiały wybuchowe

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Chemiczne organiczne substancje wybuchowe są klasyfikowane jako „wtórne materiały wybuchowe” [6, Ullmann, 2001] i stanowią składniki aktywne szeroko stosowane w produktach energetycznych takich jak dynamit czy bezdymne proszki. Rysunek 21 przedstawia kilka przykładów takich materiałów.

Fizyczne materiały wybuchowe (zwykle uważane jedynie za „środki wybuchowe”) wytwarzane są przez mieszanie materiałów nie-wybuchowych (lub materiałów nie mających za cel posiadać właściwości wybuchowe), np. olej napędowy, azotan (V) amonu i nadchloran sodu.

Z uwagi na fakt, iż materiały wybuchowe to towary niebezpieczne (klasa 1 ADR) i w obliczu obaw o bezpieczeństwo, Państwa Członkowskie ustanowiły specjalne przepisy dotyczące ich transportu, przechowywania i produkcji. Niemal każda zmiana w procesach i operacjach produkcyjnych wymaga zezwolenie władz odpowiedzialnych za bezpieczeństwo narodowe kraju.



Rysunek 21. Przykłady niektórych organicznych substancji wybuchowych

Wtórne materiały wybuchowe używane są do celów przemysłowych i wojskowych. Ich produkcja prowadzona jest przez prywatne firmy w wielu krajach, np. Wielkiej Brytanii, Niemczech, Norwegii, Szwecji, Szwajcarii i Portugalii. W Hiszpanii, do 2004 roku, obowiązywał podział produkcji materiałów wybuchowych pomiędzy spółkę państwową i firmy prywatne. Obecnie, wszystkie hiszpańskie firmy są sprywatyzowane i zarządzane niepaństwowo. We Francji, wojskowe materiały wybuchowe wtórne wytwarzane są przez spółkę państwową.

Wielkości produkcji i ceny materiałów wybuchowych są zwykle niedostępne, ale jako przykład, roczna produkcja cywilnych materiałów wybuchowych (zarówno nieorganicznych jak i organicznych,

w tym mieszanin lub środków wybuchowych) w Hiszpanii i Portugalii wynosi około 95000 ton. Tylko około 9000 ton to organiczne materiały wybuchowe wytwarzane metodami chemicznymi.

2 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI

W niniejszym rozdziale opisano szereg procesów i technik stosowanych w sektorze związków organicznych głęboko przetworzonych, podając w wielu przypadkach odpowiednie przykłady. Wybór takich, a nie innych technik i procesów oparty jest o posiadane informacje i ograniczony do przykładów, gdzie przedstawione informacje umożliwiają omówienie kwestii ochrony środowiska.

2.1 Koncepcja: procesy i operacje jednostkowe

[16, Winnacker i Kuechler, 1982], [55, CEFIC, 2003]

Chemia wysokowartościowych półproduktów organicznych odznacza się ogromną różnorodnością. Powoduje to problem polegający na tym, że na pierwszy rzut oka - w odniesieniu do kwestii ochrony środowiska – instalacje związków organicznych głęboko przetworzonych nie są porównywalne. Jednak w rzeczywistości liczba używanych procesów i operacji pozostaje stosunkowo mała i tylko niewielka liczba kwestii ochrony środowiska musi być przeanalizowana.

Podstawowe chemikalia stosowane do wytwarzania produktów takich jak barwniki, środki farmaceutyczne lub biocydy nazywa się produktami pośrednimi i przygotowuje na skalę przemysłową z podstawowych organicznych (zazwyczaj aromatycznych) surowców według różnych procedur chemicznych (procesy jednostkowe). Wybór używanych procesów fizycznych jest ograniczony w podobny sposób (operacje jednostkowe). Główne procesy i operacje jednostkowe zostały wyszczególnione w tabeli 14, która wprawdzie nie jest wyczerpująca. Wielokrotnie droga, która przebiega od podstawowego surowca organicznego do produktu docelowego wiedzie przez kilka procesów jednostkowych (patrz rysunek 22) i może obejmować kilka operacji jednostkowych.

Procesy jednostkowe	Operacje jednostkowe
Acylowanie	Ładowanie substratów reakcji i rozpuszczalników
Addycja	Zobojętnianie
Alkilowanie	Reakcja
Karboksylowanie	Rozładowywanie
Karboksymetylowanie	Krystalizacja
Kondensacja	Filtracja
Diazowanie i modyfikacja grupy diazoniowej	Obmywanie produktu
Estryfikacja	Suszenie
Chlorowcowanie	Ekstrakcja
Nitracja	Dializa elektryczna
Oksydacja	Absorpcja
Przegrupowania	Separacja fazy
Redukcja	Adsorpcja
Substytucja	Destylacja
Sulfitacja	Mielenie
Sulfonowanie	Czyszczenie aparatury

Tabela 14. Główne procesy i operacje jednostkowe używane w przemyśle chemii wysokowartościowych organicznych produktów

2.1.1 Półprodukty

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker i Kuechler, 1982, 19, Booth, 1988]

Szereg związków pośrednich dostępnych zarówno rzeczywiście jak i potencjalnie jest bardzo duża i technologia ich produkcji stanowi ważną część przemysłu chemii organicznej.

Surowce początkowe to węglowodory aromatyczne, takie jak benzen, toluen, naftalen, antracen, piren, fenol, pirydyny i karbazol, jak również szeroki zakres związków alifatycznych jak np. alkohole, kwasy węglowe, związki heterocykliczne.

Węglowodory aromatyczne przechodzą cztery elektrofilowe reakcje zastępcze - reakcję Friedel-Crafts, reakcję chlorowcowania, nitrowania i sulfonowania - jak również utlenianie i redukcję. Reakcje te prowadzą do podstawionych węglowodorów (podstawowych produktów pośrednich).

Większość procesów produkcyjnych dla podstawowych półproduktów prowadzonych jest w sposób ciągły, za pomocą specjalistycznego wyposażenia z uwagi na dużą wielkość produkcji. Kolejne kroki modyfikacji procesowej są zwykle prowadzone okresowo. Tabela 15 podaje kilka przykładów produktów pośrednich. Synteza „jednonaczyniowa” wskazuje na to, że kilka etapów reakcji przeprowadzanych jest bez obróbki półproduktów.

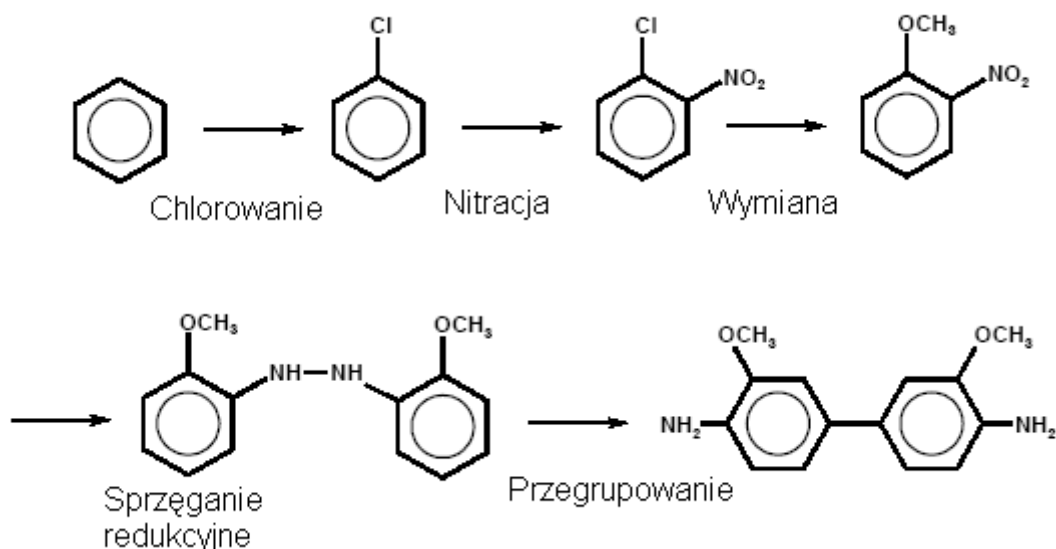
	Związek	Proces jednostkowy	Tryb działania	Wykorzystanie
Podstawowe półprodukty	Nitrobenzen	Nitracja	Ciągły	
	Chlorobenzen	Chlorowanie	Ciągły	
	Kwas sulfonowy p-toluenu	Sulfonowanie	Ciągły	
	o-nitroanilina	Wymiana	Ciągły	
Produkty pośrednie	Kwas sulfonowy 4-chloro-3-nitrobenzyny	Sulfonowanie	Okresowy	Barwniki
	2, 3, 4-trichloro-6-nitrofenol	Wymiana	Okresowy, półokresowy	Pestycydy
	Kwas bromoaminowy	Sulfonowanie Aminowanie Sulfonowanie Bromowanie	Okresowy, jednonaczyniowy	Barwniki
	Pirazonon	Diazowanie Kondensacja	Okresowy, jednonaczyniowy	Farmaceutyki Barwniki

Tabela 15. Przykłady podstawowych półproduktów i produktów pośrednich

2.1.2 Izomery i produkty uboczne

Stopniowe wprowadzenie podstawników i ich późniejsza modyfikacja (patrz rysunek 22), w połączeniu z nieuchronnymi ostrymi warunkami reakcji (np. reaktywność fluorowców, utleniające działanie stężonego kwasu siarkowego/azotowego, wyższe temperatury reakcji dla dezaktywowanych aromatów), może prowadzić do częstszych reakcji ubocznych i większej ilości niepożądanych produktów ubocznych, np.

- izomery pozycyjne
- wyższe i niższe podstawnikowe związki
- zmiana podstawników
- produkty utleniania
- produkty uboczne pochodzące z produktów ubocznych w przypadku pominięcia obróbki (synteza „jednonaczyniowa”).



Rysunek 22.

Często technicznie możliwa jest regeneracja i ponowne wykorzystanie izomerów lub produktów ubocznych (np. tak jak w przypadku materiału początkowego w innych zakładach i sektorach). Jednak w wielu przypadkach regeneracja wydaje się trudna ze względu na wymagania ekonomiczne, ekologiczne lub prawne. Jeśli regeneracja nie jest możliwa, konieczne jest oddzielenie niepożądanych izomerów/produktów od produktu i przyczyniają się do większej ilości odpadów i ścieków.

Proces nitrowania toluenu przedstawiono w tabeli 16 może być użyty jako przykład ilustracyjny. W tym przypadku, izomery są rozdzielone i oczyszczone drogą destylacji.

Material początkowy	Proces	Izomery	Produkty uboczne
Toluen	Nitracja za pomocą HNO_3	o-nitrotoluen (59,5%) m-nitrotoluen (4%) p-nitrotoluen (36%)	Nitrofenole Nitrokrezole Kwasy nitrohydroksybenzoesowe Fenylonitrometan Tetranitrometan

Tabela 16. Przykład formowania się izomerów i produktów ubocznych

2.2 Zakłady wielofunkcyjne

Zakłady wielofunkcyjne umożliwiają operatorowi produkcję różnych produktów z określoną elastycznością w zależności od potrzeb rynku. Rysunek 23 daje wyobrażenie na temat aranżacji w typowym zakładzie, który wykorzystuje przepływ grawitacyjny w celu skutecznego transportu materiałów. Główne składniki wielofunkcyjnego zakładu to:

- przechowywanie surowego materiału (magazyn, park zbiornikowy)
- reaktory i zbiorniki
- magazyn produktów końcowych i pośrednich
- narzędzia (np. sprzęt do chłodzenia, próżni, czyszczenia)
- Systemy sterowania procesami

- zbiorniki zasilające (zazwyczaj górne piętra)
- Sprzęt do oczyszczania i separacji
- Obiekty regeneracji i redukcji zanieczyszczeń
- Systemy wydmuchowe i łapacze kropel.

Kampanie produkcyjne z pracą okresową, półokresową lub ciągłą reaktorów i obiektami dla obróbki produktu kolejno z sytuacją unieruchomienia, czyszczenia i rozruchu.



Rysunek 23. Typowy układ zakładu wielofunkcyjnego

Schemat przedstawiony na rysunku przykład 24 ilustruje wykorzystanie 17 zbiorników w budynku produkcyjnym wielofunkcyjnego zakładu z 22 różnymi produktami/półproduktami (przedstawionymi w formie różnych kolorów). Obraz ten może różnić się znacznie w ciągu roku ze względu na możliwość odmiennej sytuacji rynkowej. Wykorzystanie potencjału waha się od 60 do 95%. Niższe wartości byłyby krytyczne z ekonomicznego punktu widzenia. Wyższe wartości stanowiłyby prawdziwe wyzwanie pod względem operacyjnym.

Zbiornik	Wrzesień 2003																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	1	2	3	4	5		8	9	10	11	12		15	16	17	18	19		22	23	24	25	26					29	30	
2	1	2	3	4	5		8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				17	18	19	20	21	22	23	24							
4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
5		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
7							8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24							
8	1	2	3	4	5		8	9	10	11	12			15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
11	Wyłączony z działania																													
12							8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24							
13	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
14	1	2	3	4	5		8	9	10	11	12			15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
15		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
16	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
17	1	2	3	4	5		8	9	10	11	12			15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	

Rysunek 24. Przykład wykorzystania zbiorników w budynku produkcyjnym

2.3 Sprzęt i operacje jednostkowe

2.3.1 Aparaty reakcyjne

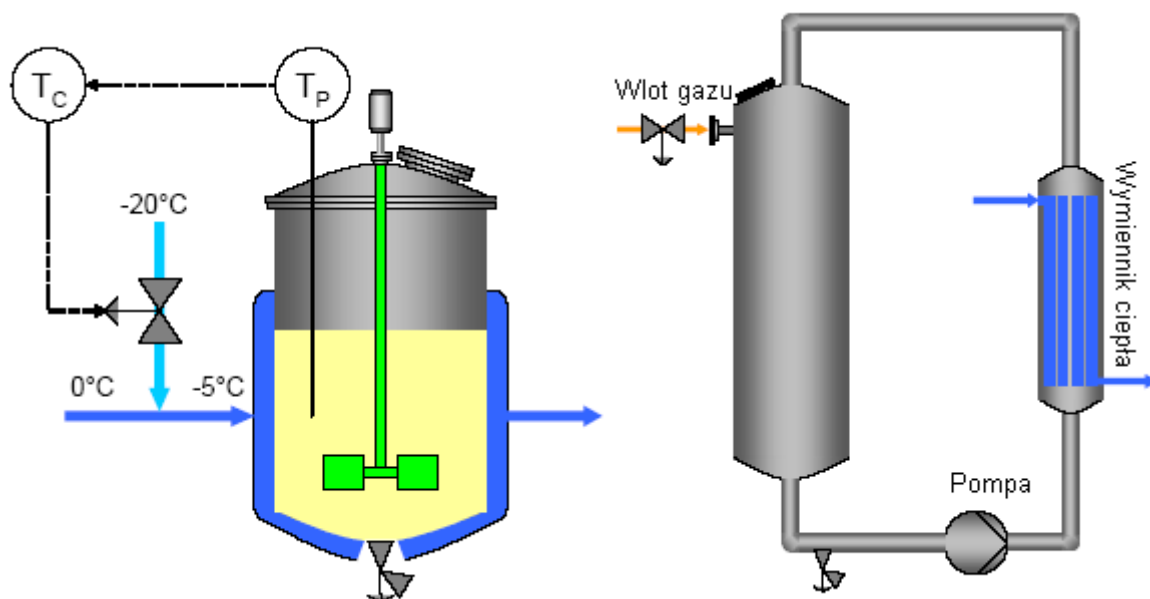
[6, Ullmann, 2001]

Głównym urządzeniem w zakładzie wielofunkcyjnym jest **reaktor z idealnym wymieszaniem**, który spełnia wymogi elastyczności wynikające z różnych stanów fizycznych używanych materiałów (np. suche proszki, mokre substancje stałe, płyny, pasty, emulsje, gazy).

Z uwagi na fakt, iż zbiorniki muszą przetrwać szereg warunków procesowych (np. temperatura, ciśnienie, korozja), to zwykle wykonane są one ze stali nierdzewnej, stali wyłożonej szkłem lub kauczukiem, z powłoki emalierskiej lub z innych specjalnych materiałów. Konstrukcja mechaniczna przegród mieszadła i systemów chłodzenia jest ograniczona przez konieczność zainstalowania i utrzymania wykładziny gumowej lub szklanej.

Inne cechy:

- stosowany zarówno w trybie ciągłym, okresowym, a także kaskadowym
- rozmiar do 60 m³ (reaktory fermentacyjne do około 1000 m³)
- zwykle wypukłe dno (co pozwala na przeprowadzanie reakcji pod ciśnieniem)
- wyposażony w jeden lub więcej mieszadeł do zapewnieniażądanego stopnia zmieszania, wydajności wymiany ciepła, itp.
- często wokół zbiornika zamocowane są płaszcze i węzownice rur połówkowych, aby zapewnić przekazywanie ciepła
- przegrody ścienne montowane są wewnątrz, aby zapobiec totalnemu obrotowi („wirowaniu”) zawartości za pomocą mieszadła.



Rysunek 25. Reaktor z idealnym wymieszaniem (konwencjonalne sterowanie temperaturą, po lewej) i reaktor obiegowy (po prawej)

Inne używane typy reaktorów to, np.:

- reaktory obiegowe (obieg zamknięty lub ciągły)
- kolumny barbotażowe (obieg zamknięty lub ciągły)
- reaktory zbudowane z rur grubościennych
- reaktory zbudowane z rur cienkościennych

2.3.1.1 Dodatek cieczy do reaktorów

[18, CEFIC, 2003]

Ciecze są dodawane do zbiorników reaktora z wielu powodów, na przykład, gdy:

- wsad surowcowy jest częścią receptury reakcji okresowej
- w reakcji półokresowej używany jest surowiec (tj. reaguje po załadowaniu)
- następuje dostosowanie stężeń reagentów
- następuje powrót w procesie destylacji w celu kontroli temperatury reakcji
- następuje gaszenie, aby zatrzymać reakcję
- następuje czyszczenie

Wiele czynników, takich jak właściwości materiałów, tryb pracy, temperatura i ciśnienie reaktora, zawartość reaktora, jak również powiązane zarządzanie/procesy i szkolenie uwzględnianych jest w celu projektowania lub weryfikacji operacji dodawania cieczy.

Powszechnie stosowane metody ładowania to:

- pompowanie ze zbiorników magazynowych, zbiorników technologicznych, pojazdów drogowych, kontenerów masowych, beczek

- przepływ grawitacyjny
- przesył gazu pod ciśnieniem (sprężone powietrze, azot, itd.)
- przenoszenie próżniowe
- ładowanie ręczne [99, D2 komentarzy, 2005].

Więcej informacji na temat transportu materiału systemami tłokowymi znajduje się w rozdziale 4.2.8.

Zbiorniki muszą być chronione przed zbyt wysokim/zbyt niskim ciśnieniem przez konstrukcję, nadmiarowe systemy bezpieczeństwa oraz/lub odpowiednie systemy kontroli.

Problemem ekologicznym jest przemieszczenie gazu/par z reaktora do systemu odpowietrzającego podczas napełniania (jeśli nie jest możliwe przeprowadzenie równoważenia gazu). W przypadku konieczności przeprowadzenia obróbki, system odpowietrzający rozładowuje się poprzez system regeneracji/redukcji zanieczyszczeń lub bezpośrednio do atmosfery.

2.3.2 Urządzenia i operacje obróbki produktu

[18, CEFIC, 2003, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

2.3.2.1 Suszenie

Na rynku dostępnych jest wiele różnych typów suszarek. Obejmują one między innymi: suszarki fluidalne, suszarki próżniowe, suszarki natryskowe, suszarki z napędem taśmowym/pasowym.

Typowe **problemy związane z ochroną środowiska** to:

- usuwanie gazów lub par rozpuszczalnika wraz z
- drobniejszym materiałem stałym.

Dlatego też, suszarki zwykle podłączone są do systemu odpylania (odpylniki cyklonowe, filtry, płuczki) i/lub systemów regeneracji/redukcji zanieczyszczeń LZO (płuczki, adsorpcja, skraplacze).

2.3.2.2 Separacja cieczy i ciał stałych

Separacja cieczy i ciał stałych używana jest, na przykład, w celu oddzielenia wytrąconego produktu, katalizatora, zanieczyszczeń w stanie stałym. Gama dostępnego i stosowanego sprzętu jest szeroka i obejmuje dekantery, wirówki dekanterów, sita, filtry piaskowe, filtry rotacyjne bębnowe, filtry taśmowe, filtry płytowe, filtry Nutsche, systemy membranowe, wirówki.

Problemy środowiskowe związane są z właściwościami cieczy. Główne aspekty to:

- LZO z nawiewów
- Organiczne lub wodne roztwory macierzyste bądź wody do płukania.

Są one zazwyczaj poddawane obróbce za pomocą technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

2.3.2.3 Destylacja

Destylację prowadzi się w celu oddzielenia lub oczyszczenia komponentów lotnych z mniej lotnych komponentów. Urządzenie do destylacji składa się zawsze ze środka nagrzewającego wsad, kolumny lub linii parowej (stosując wiele alternatywnych sposobów wypełniania kolumny w celu osiągnięcia konkretnych wyników) oraz wymiennika ciepła do skraplania oparów.

Do głównych problemów środowiskowych należą:

- Efektywność energetyczna (efektywna konstrukcja, izolacja, ogrzewanie, chłodzenie)
- Emisje do atmosfery z odpowietrznika skraplacza w przypadku destylacji atmosferycznych
- Strumienie odpadów (które mogą być ponownie wykorzystane, zregenerowane lub zutylizowane)
- Odpady z czyszczenia

2.3.2.4 Ekstrakcja cieczy z cieczy

Ekstrakcja cieczy z cieczy lub ługowanie rozpuszczalnika to proces rozdzielania, który opiera się na różnym rozkładzie komponentów, które mają być podzielone pomiędzy dwie fazy ciekłe.

Ekstrakcję cieczy z cieczy stosuje się głównie w przypadku braku możliwości zastosowania lub zbyt dużych kosztów bezpośrednich metod rozdzielania takich jak destylacja czy krystalizacja. Ekstrakcja cieczy z cieczy stosowana jest również, gdy komponenty przeznaczone do oddzielenia są względnie trwałe lub wrażliwe na ciepło (np. antybiotyki).

Aparaty ekstrakcyjne można podzielić na kolumny przeciwprądowe, ługowniki odśrodkowe oraz mieszalniki-odstojniki. W nieskomplikowanym przypadku, można zastosować nawet zbiornik z mieszaniem. Wszystkie przemysłowe konstrukcje urządzeń stosują zasadę dyspergowania jednej z cieczy w drugą w celu zwiększenia powierzchni styku dla przepływu masy.

Główne **problemy środowiskowe** związane są z właściwościami cieczy, tzn.:

- LZO z nawiewów
- organicznych lub wodnych roztworów macierzystych.

Komponenty te są zazwyczaj poddawane obróbce technikami regeneracji lub redukcji zanieczyszczeń.

2.3.3 Chłodzenie

[57, UBA, 2004]

Chłodzenie może być prowadzone bezpośrednio lub pośrednio (Tabela 17). Aby uzyskać więcej informacji na temat chłodzenia pośredniego, zobacz również rozdział 4.2.9. Chłodzenie bezpośrednie stosuje się również w celu zatrzymania reakcji w sytuacjach awaryjnych.

	Działanie	Opis	Problem środowiskowy
	Wtrysk wody	Chłodzenie bezpośrednie wykonywane jest poprzez wtrysk wody, zazwyczaj w celu schłodzenia faz parowych	Strumienie ścieków naładowane gazowymi substancjami skażającymi
Bezpośrednie	Dodanie lodu lub wody	Dodanie lodu lub wody stosuje się w celu regulacji temperatury procesów (np. aby umożliwić skoki lub wstrząsy temperatury)	Większa ilość strumieni ścieków
Pośrednie	Powierzchniowa wymiana ciepła	Chłodzenie pośrednie odbywa się przez powierzchniowe wymienniki ciepła, gdzie ośrodek chłodzący (np. woda, solanki) pompowany jest do oddzielnego obiegu	Wody chłodzące i zużyte solanki

Tabela 17. Chłodzenie bezpośrednie i pośrednie

2.3.4 Czyszczenie

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Ze względu na częste zmiany produktów, wymagane jest należyte określenie procedur czyszczenia w celu uniknięcia kontaminacji krzyżowej, np. dla produkcji półproduktów i API.

Czyszczenie urządzeń, takich jak reaktory, wirówki i sita przeprowadza się przy użyciu wody, wodorotlenku sodu, kwasu solnego, acetonu, określonych rozpuszczalników i pary, w zależności od rodzaju sprzętu lub substancji wymagających czyszczenia. Proces czyszczenia sprzętu kończy się obmywaniem wodą lub rozpuszczalnikiem organicznym (płukanie bezwodne), po czym ważne jest jego odpowiednie wysuszenie.

Proces czyszczenia może być wykonany na wiele sposobów:

Wężami: Czyszczenie przeprowadza się pod ciśnieniem wody z węża w celu zmniejszenia zużycia wody.

Jednostki czyszczące na miejscu (CIP): Opracowane różne systemy czyszczenia, aby ograniczyć emisję zanieczyszczeń i poprawić efektywność, jak system czyszczenia miejscowego, który pozwala na wyczyszczenie sprzętu bezpośrednio od wewnątrz za pomocą rozpraszaczy wody pod ciśnieniem i czyszczenie cieczy przeznaczonych do regeneracji (w przypadku gdy operator nie stwierdził zagrożenia kontaminacji krzyżowej). Co więcej, system CIP umożliwia operatorowi przeprowadzenie procesu czyszczenia bez konieczności demontażu sprzętu lub wchodzenia personelu do zbiorników.

Do głównych zagadnień środowiskowych należą:

- Strumienie ścieków zawierające pozostałości substancji z procesów lub czyszczenia
- Emisje LZO do powietrza w wyniku stosowania rozpuszczalników
- i rozpuszczalniki zawierające pozostałości substancji z procesów lub czyszczenia.

2.3.5 Dostawy energii

[43, Chimia, 2000]

Na terenie typowego zakładu zużywane są dwa główne źródła energii:

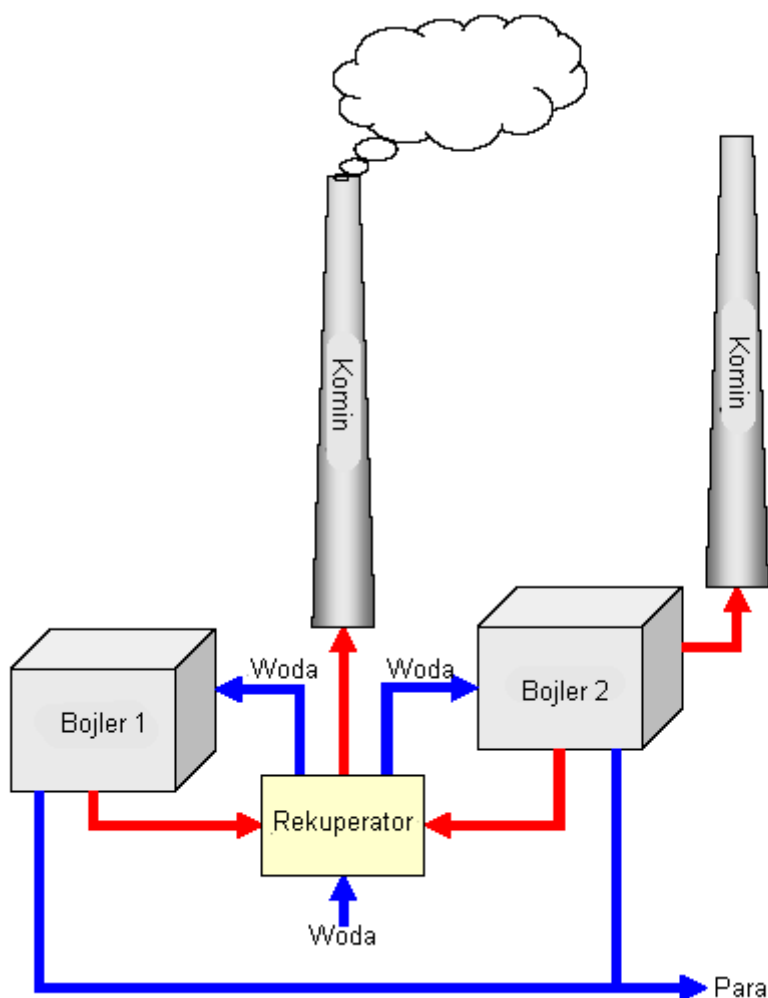
- para
- energia elektryczna.

Zazwyczaj, tylko para wytwarzana jest na miejscu, natomiast energię elektryczną dostarcza się z zewnętrznego źródła. Kogeneracja przez produkcję własną energii elektrycznej i pary jest korzystna dla dużych zakładów.

Energia jest zazwyczaj dostarczana przez kotły wyposażone w turbiny z zamontowanymi palnikami gazu ziemnego i oleju opałowego, gdzie głównym paliwem jest gaz (około 95% całej energii). Jako paliwo z gazem często wykorzystuje się zużyte rozpuszczalniki.

Rysunek 2.5 przedstawia przykład ustawienia dwóch kotłów dzielących rekuperator gazowy. W tym przypadku, kocioł mniejszy (kocioł 1, który produkuje 80 ton pary/h) jest stosowany głównie w lecie, zaś kocioł większy (kocioł 2, który produkuje 160 ton pary/h), głównie w okresie zimowym, gdy zapotrzebowanie na parę jest większe. Rekuperator schładza gazy wylotowe z 130°C do około 45°C i ogrzewa wodę z temperatury 20°C do około 60°C. W ten sposób odzyskuje się około 3,8 MW.

Para i elektryczność mogą być również dostarczane za pomocą miejscowych połączonych elektrowni obiegowych, utleniaczy termicznych lub spalarni.



Rysunek 26. Przykładowe ustawienie zasilania energią z dwoma bojlerami

2.3.6 Systemy próżniowe

[9, Christ, 1999]

Wiele procesów chemii organicznej odbywa się w próżni. Wiele kryteriów wpływa na dobór pompy próżniowej, jak na przykład wymagane ciśnienie, natężenia przepływu, temperatura itp. Wybór rodzaju pompy jest również istotny ze względu na ochronę środowiska. Tabela 18 zawiera przegląd niektórych rodzajów pomp i związanych z nimi problemów środowiskowych.

Rodzaj pompy	Środek	Główne problemy środowiskowe
Pompa próżniowa o pierścieniu cieczowym	Woda	Pompy z pierścieniem cieczowym powodują względnie duże ilości strumieni ścieków. Gdy LZO są obecne, zanieczyszczają ścieki. Problemem mogą być zwłaszcza węglowodory fluorowcowane.
	Rozpuszczalnik	Zanieczyszczenie wpompowywaną substancją, normalnie podłączoną do systemu regeneracji
Pompa próżniowa sucha	Brak środka, brak naoliwienia	Brak zanieczyszczenia środka
Pompa próżniowa sucha	Brak środka, naoliwienie	Konieczne zebranie i zutylizowanie oleju smarowniczego

Tabela 18. Niektóre rodzaje pomp i główne problemy środowiskowe związane z ich użyciem

Aby uzyskać informacje na temat wytwarzania próżni zobacz rozdział 4.2.5 oraz rozdział 4.2.6.

2.3.7 Regeneracja/redukcja zanieczyszczeń gazów wylotowych

[15, Köppke, 2000], [31, Komisja Europejska, 2003], * 019A,I*

Rysunek 27 przedstawia przegląd technik regeneracji/redukcji stosowanych w spalinach. W skład utleniaczy wchodzi utleniacze termiczne i katalityczne. Wybór konkretnej metody lub kombinacji technik zależy od aktualnych zanieczyszczeń, a zwłaszcza stężenia LZO, przepływu i wahań stężenia i przepływu. Dodatkowo, do odzyskiwania cząsteczek można stosować różne rodzaje filtrów.

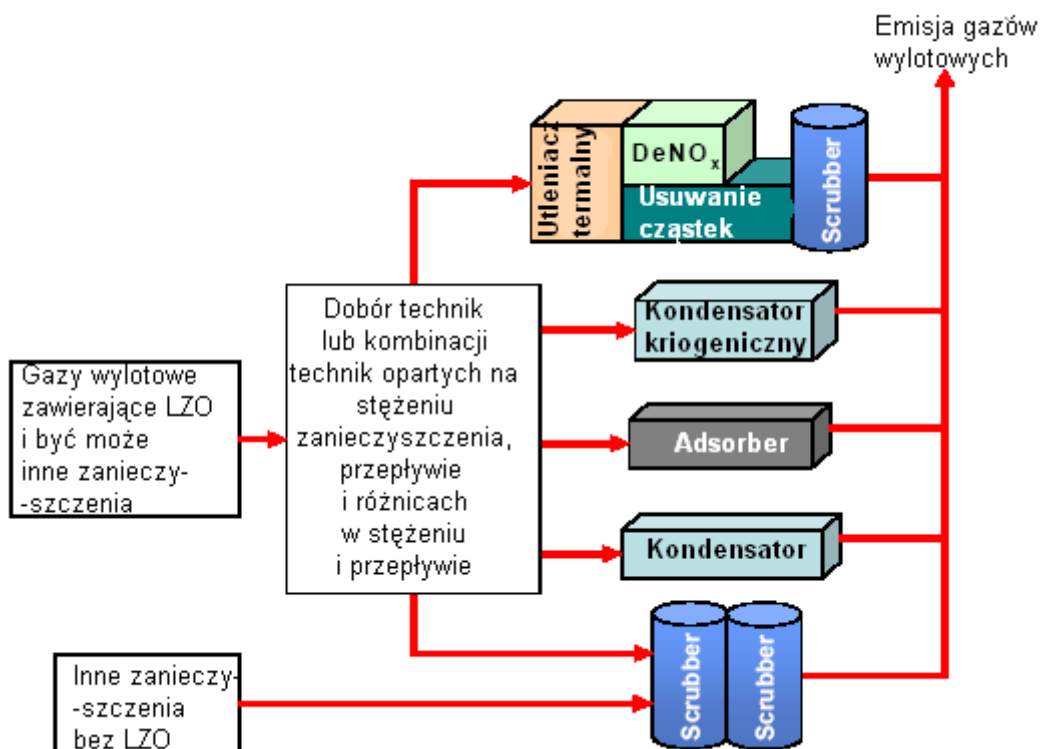
Przypadki przestoju planowanych lub awaryjnych mogą wymagać systemów zapasowych lub zmian w harmonogramach i liczbie godzin pracy.

Kondensatory pierwotne i wtórne (nie-kriogeniczne) są bezpośrednio przymocowane do reaktorów. Jeśli gazy odlotowe obfitujące w LZO poddane są utlenianiu termicznemu, inne źródła mogą być wykorzystane jako źródło tlenu, np. ubogie strumienie LZO lub strumienie LZO z odorontami.

Utleniacze termiczne i spalarnie

W niniejszym dokumencie, określenie „utlenianie termiczne” stosowane jest w odniesieniu do fazy gazowej, jednakże w przypadkach, w których przeprowadzana jest obróbka gazu, cieczy i/lub ciał stałych, używa się terminu „spalanie”.

System kolektora gazu składa się z obudowy źródłowej, otworów i rur. Przepływ gazu ogranicza się obudowując możliwie najbardziej źródło. **Ryzyko wybuchu** jest kontrolowane instalując detektory palności wewnątrz systemu kolektora i poprzez przechowywanie mieszaniny gazu bezpiecznie poniżej dolnej granicy wybuchu („DGW”, zwykle poniżej 25% DGW), powyżej wyższej granicy wybuchu lub poprzez zubożenie.



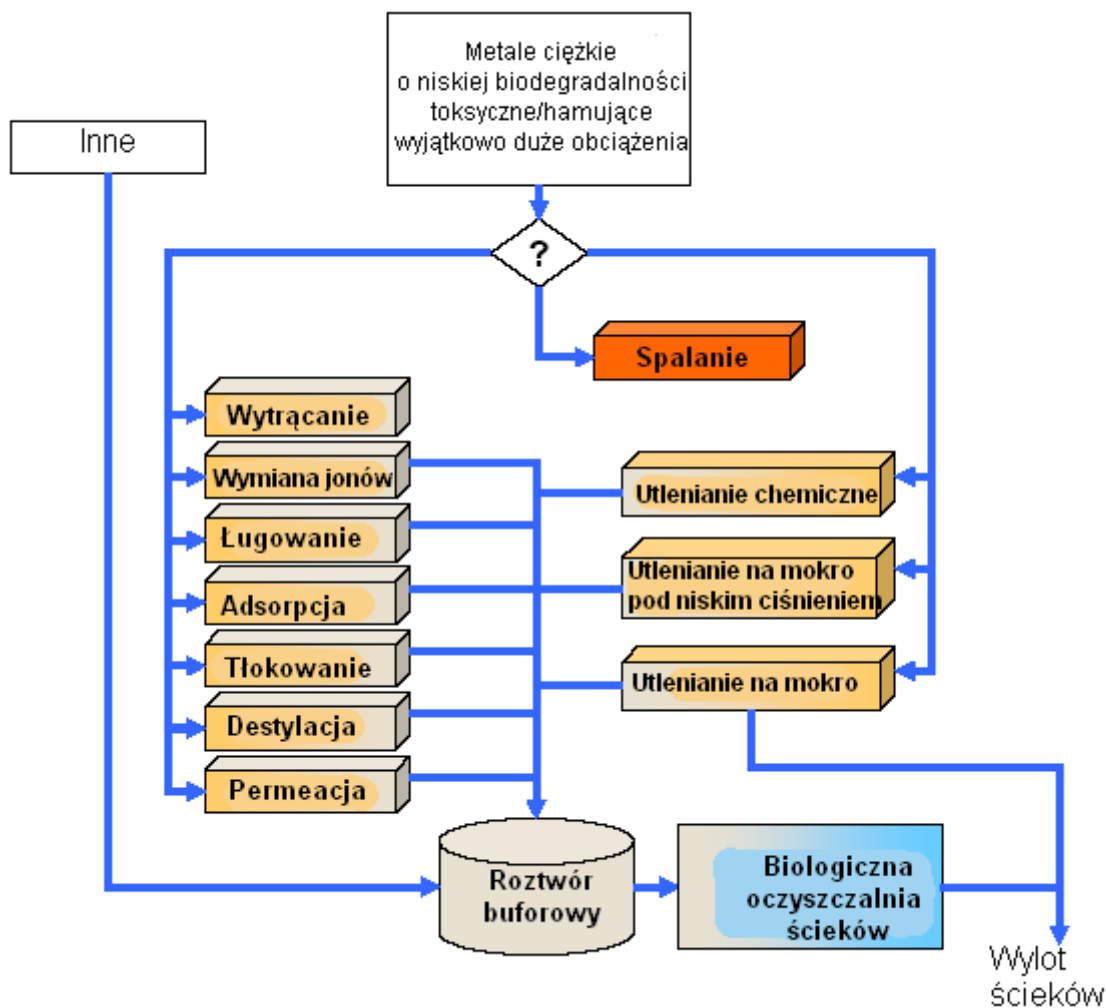
Rysunek 27. Typowe techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń stosowane do gazów wylotowych na terenach zakładów związków organicznych głęboko przetworzonych

2.3.8 Regeneracja/redukcja zanieczyszczonych ścieków

Rysunek 28 przedstawia przegląd technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń ścieków. Całkowity ściek jest zwykle poddawany obróbce w biologicznej oczyszczalni ścieków, miejscowo lub razem z innymi ściekami w zakładach pozamiejscowych (w większości przypadków zakładów komunalnych).

Poszczególne strumienie ścieków, które nie nadają się do obróbki biologicznej, są segregowane i oddzielnie wstępnie obrabiane lub unieszkodliwiane jako odpady (np. poprzez spalanie).

W celu zapewnienia jak najbardziej jednolitego poziomu wejściowego dla biologicznej oczyszczalni ścieków, ustala się wystarczającą pojemność buforową. Wyrównanie może często skutecznie zmniejszyć toksycność do poziomu, w którym nie będzie ona wpływać negatywnie na pracę oczyszczalni biologicznej.



Rysunek 28. Typowe techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla strumieni ścieków na terenach zakładów związków organicznych głęboko przetworzonych

2.3.9 Ochrona wód podziemnych i gaśniczych

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], * 019A, I *

Celem jest uniknięcie przerw w operacjach produkcji oraz wylądowania substancji niebezpiecznych do wody. Strategia ochrony wód gruntowych opiera się na trzech głównych aspektach:

- (1) stabilne i szczelne wyposażenie
- (2) odpowiednie objętości retencji dla wycieków i wody gaśniczej
- (3) odpowiednie monitorowanie i kontrola sprzętu włącznie z alarmem, jak i personel.

Do typowych środków przeznaczonych do wylapywania wycieków, wód płuczkowych z czyszczenia lub ewentualnie zanieczyszczonej wody deszczowej z produkcji lub obszarów transportu materiału, należą:

- Baza betonowa lub asfaltowa z uszczelnionymi warstwami hermetyzującymi lub nieprzepuszczalnymi farbami
- Obwałowane obszary lub piwnice dla terenów produkcyjnych
- monitoring wody burzowej ze względu na zawartość organiczną, pH i przewodność przed wylotem

- stawy retencyjne dla wody gaśniczej oraz zanieczyszczonej wody burzowej.

2.3.10 Regeneracja rozpuszczalników

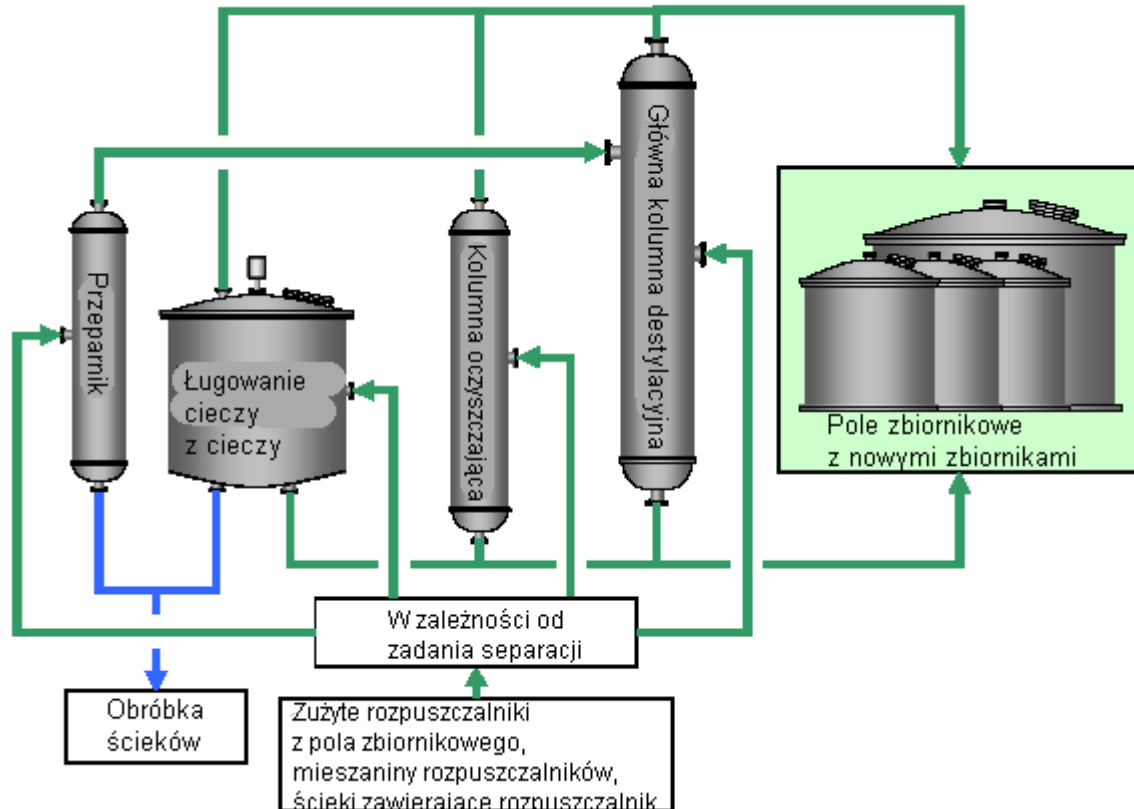
* 019A, I *

Regeneracja rozpuszczalników przeprowadzana jest w zakładzie lub poza zakładem. Rysunek 29 pokazuje typowe jednostki przetwórcze.

Do czynników warunkujących regenerację rozpuszczalnika należą:

- wymagania czystości odnośnie ponownego wykorzystania wewnętrznego w procesie (np. wymogi aktualnych praktyk produkcyjnych- cGMP)
- wymagania czystości dla ponownego wykorzystania handlowego
- złożoność procesu oczyszczania w celu uzyskania wymaganej czystości, np. jeśli mieszaniny tworzą azeotropy
- odstęp pomiędzy punktami wrzenia w przypadku mieszanin rozpuszczalników
- koszty zakupu świeżego rozpuszczalnika w porównaniu do kosztów obróbki
- ilość powstałych strumieni odpadów
- wymagania w zakresie bezpieczeństwa
- inne, np. procedury wariacji procesu w ramach aktualnych praktyk produkcyjnych- cGMP.

Strumienie odpadów mogą być ponownie wykorzystane lub zregenerowane, ale wiele z nich trzeba przeanalizować ze względu na drogę utylizacji.



Rysunek 29. Typowe jednostki przetwórcze stosowane do regeneracji rozpuszczalnika w zakładach związków organicznych głęboko przetworzonych

2.4 Zarządzanie i monitorowanie zakładu

2.4.1 Rejestrowanie i monitoring emisji

[31, Komisja Europejska, 2003], * 018A, I *, 006A, I *

Rejestrowanie emisji

Ze względu na właściwości produkcyjne (okresy, kampanie) rejestr emisji jest kluczem do zrozumienia, obsługi i usprawnienia zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych z punktu widzenia ochrony środowiska i nie tylko.

Typowy zakład związków organicznych głęboko przetworzonych posiada wdrożony system identyfikacji wytwarzanych strumieni odpadów i dokumentację ich dalszego przeznaczenia: wyjście z procesów, regeneracja, redukcja zanieczyszczeń i emisje. Uzyskane bazy danych używane są jako narzędzia do poprawy strategii, komunikacji z organami państwowymi (np. aplikacje), jak również spełnieniu wymagań sprawozdawczych. Tabela 19 zawiera przegląd głównych części systemów zarządzania.

Instrument		Opis
Rejestr zakładu	Plany, mapy, krótkie opisy	Lokalizacja schematyczna urzędzeń, źródeł dla strumieni odpadów, punktów próbkowania
	Matryca produkcji	Ewidencja okresów/kampanii
Rejestr spalin gazów odlotowych	Analiza gazów odlotowych	Identyfikacja związana z procesem i charakterystyka każdego strumienia odpadów
	Strumienie odpadów z innych źródeł	Identyfikacja i charakterystyka innych strumieni odpadów, np. pochodzących z systemów regeneracji
	Źródła emisji i dane na ich temat	Dane na temat emisji w odniesieniu do źródła, zestawione z wartościami granicznymi ustalonymi w pozwoleniach
Bilanse masowe	Bilans rozpuszczalników/LZO	
	Wysoce niebezpieczne substancje	
	Metale ciężkie	
	Bilans ChZT	
Ocena wpływu na środowisko	Charakterystyka substancji w zakładzie/środowisku sprzęgającym	Substancje, przepływy masowe, stężenia, charakterystyka (ciągłe/nieciągłe), wpływ na środowisko
	Charakterystyka całego wycieku zakładzie/środowisku wejściowym	Poziomy toksyczności

Tabela 19. Typowe instrumenty ustalania rejestru emisji

Monitorowanie

Rejestr emisji opiera się głównie na danych otrzymanych z monitorowania, ale także częściowo na obliczeniach i szacunkach (np. w przypadku rozproszonych emisji zanieczyszczeń z biologicznej oczyszczalni ścieków). Parametry i częstotliwości monitorowania są zazwyczaj ustalone w odpowiednich pozwoleniach.

2.4.2 Przegląd źródeł i parametrów/zanieczyszczeń

2.4.2.1 Emisje spalin

[31, Komisja Europejska, 2003]

Emisje spalin można podzielić na kanałowe i niekanałowe (rozproszone lub uchodzące). Tabela 20 zawiera przegląd głównych źródeł emisji oraz zanieczyszczeń.

Źródła	Pochodzące z aparatury przemysłowej	
	Gazy wydechowe ze zbiorników i kondensatorów reakcyjnych	
	Gazy z regeneracji katalizatorów	
	Gazy powstałe z regeneracji rozpuszczalników	
	Gazy powstałe z odpowietrzników lub aparatury wstępnego ogrzewania	
	Odpady powstałe z nadmiarowych zaworów bezpieczeństwa	
	Gazy powstałe z systemów ogólnej wentylacji	
	Gazy pochodzące ze źródeł rozproszonych lub uchodzących zainstalowanych w obudowie lub w budynku	
Inne	Emisje rozproszone	
	Emisje uchodzące	
Zanieczyszczenia	Związki siarkowe	SO ₂ , SO ₃ , H ₂ S, CS ₂ , COS
	Związki azotowe	NO _x , N ₂ O, NH ₃ , HCN
	Fluorowce i związki fluorowcowe	Cl ₂ , Br ₂ , HF, HCl, HBr
	Produkty niepełnego spalania	CO, C _x H _y
	Lotne związki organiczne	LZO, Fluorowcowe LZO
	Materia pyłowa	Pył, sadza, alkalia, metale ciężkie
	Inne	CO ₂

Tabela 20. Przegląd źródeł i zanieczyszczeń w przypadku spalin

2.4.2.2 Rozpuszczalniki i lotne związki organiczne

[38, Moretti, 2001, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Lotny związek organiczny (w skrócie LZO zgodnie z dyrektywą odnośnie LZO) to związek organiczny posiadający przy 293,15 K ciśnienie pary co najmniej 0,01 kPa lub wykazujący odpowiednią lotność w szczególnych warunkach użytkowania.

Emisje LZO wynikają głównie z użycia rozpuszczalników, a także lotnych surowców, półproduktów, produktów i produktów ubocznych. Relację pomiędzy głównymi rodzinami związków LZO i ich względnym udziałem w emisji do powietrza w sektorze związków organicznych głęboko przetworzonych przedstawia rysunek 55 na stronie 103 [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]. Pozostałe emitowane LZO obejmują CFC, etery, wolne kwasy, aminy, terpeny, merkaptany, tioetery, nityle, azotany peroksakylu (PAN), nitroalkany, nitrowane aromaty oraz związki heterocykliczne zawierające N, O lub S. Tabela 21 przedstawia niektóre rozpuszczalniki organiczne stosowane w sektorze związków organicznych głęboko przetworzonych [60, Sicos, 2003].

Rozpuszczalnik	Wzór	Uwagi
Metanol	CH ₄ O	
Toluen	C ₇ H ₈	
Aceton	C ₃ H ₆ O	
Etanol	C ₂ H ₆ O	
o-chlorotulen	C ₇ H ₇ Cl	Fluorowcowy R40
Benzen	C ₆ H ₆	R45
Trichlorometan	CHCl ₃	Fluorowcowy R40
1,2-dichloroetan	C ₂ H ₄ Cl ₂	R45
Dichlorometan (chlorek metylenowy)	CH ₂ Cl ₂	Fluorowcowy R40
Dimetyloformamid	C ₃ H ₇ NO	R61

Tabela 21. Niektóre rozpuszczalniki stosowane w sektorze związków organicznych głęboko przetworzonych

Dyrektywa LZO

Dyrektywa Rady UE 1999/13/WE w sprawie ograniczeń emisji lotnych substancji organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych procedurach i instalacjach zawiera przepisy dla firm farmaceutycznych zużywających więcej niż 50 ton rozpuszczalników rocznie (Tabela 22).

Procedura	Wartości graniczne ekspozycji dla spalin	Wartości emisji uchodzących (wkładu rozpuszczalnika) ⁽²⁾		Całkowita wartość graniczna ekspozycji (wkładu rozpuszczalnika)	
		Nowe	Istniejące	Nowe	Istniejące
Wytwarzanie produktów farmaceutycznych	20 ⁽¹⁾ mg C/m ³	5%	15%	5%	15%
⁽¹⁾ Jeśli stosuje się techniki, które pozwalają na ponowne wykorzystanie odzyskanych rozpuszczalników, wartość graniczna ekspozycji wynosi 150 mg C/m ³ ⁽²⁾ Wartość graniczna ekspozycji dla emisji nieorganizowanej nie obejmuje rozpuszczalników sprzedawanych jako część produktów w zaplombowanym kontenerze					
Związki				Wartość graniczna ekspozycji	Próg
LZO klasyfikowane jako rakotwórcze, mutageny lub substancje toksyczne w stosunku do reprodukcji zgodnie z Dyrektywą UE 67/548/EEC		Przyporządkowane lub wymagające uwzględnienia poziomów ryzyka R45, R46, R49, R60, R61		2 mg/m ³	10 g/godz.
Fluorowcowe LZO		Przyporządkowane do poziomu ryzyka R40		20 mg/m ³	100g/godz.

Tabela 22. Wartości graniczne dla produktów farmaceutycznych wg Dyrektywy.

2.4.2.3 Emisje ścieków

[31, Komisja Europejska, 2003]

Tabela 23 przedstawia przegląd źródeł strumieni ścieków, potencjalnych zanieczyszczeń oraz związane z nimi odpowiednie parametry.

Ługi macierzyste oraz wody płukania wstępnego stanowią do 90% ładunków zanieczyszczeń, chociaż

ich udział w ogólnej wielkości wynosi tylko od około 10 do 30%. Toksyczność/hamowanie i biodegradalność to kluczowe parametry dla funkcjonalności i wydajności oczyszczalni biologicznych.

Główne źródła	Ługi macierzyste powstałe z obróbki produktów	
	Wody płuczkowe powstałe z oczyszczania produktów	
	Kondensaty parowe	
	Woda gaśnicze	
	Strumienie ścieków powstałe z obróbki gazów wylotowych lub gazów wylotowych (płuczki wieżowe)	
	Strumienie ścieków powstałe z obmywania lub czyszczenia	
	Zanieczyszczona woda powstała w procesie wytwarzania próżni	
Pozostałe źródła	Kondycjonowanie wody użytkowej, zacieki z systemów wody zasilającej kocioł, wydmuch z cykli chłodzenia, wymywanie filtrów, zakłady na skalę laboratoryjną lub pilotażową, wody kanalizacyjne, woda deszczowa z zanieczyszczonych powierzchni, odcieki po ługowaniu składowanych odpadów	
Zanieczyszczenia	Początkowy materiał niereagujący	
	Osady produkcyjne	
	Substancje pomocnicze	
	Związki pośrednie	
	Niepożądane produkty uboczne	
Właściwe parametry	Parametry ogólne	Toksyczność
	Ładunek organiczny	ChZT/OWO, BZT, biodegradalność, AOX (a także EOX), toksyczność, uporczywość, bioakumulacja. Aby uzyskać pełne informacje na temat oceny całego wycieku, zobacz rozdział 4.3.8.19
	Ładunek nieorganiczny	Metale ciężkie, NH ₄ -N, nieorganiczny N
	Poszczególne substancje	Rozpuszczalniki, substancje priorytetowe, trwałe zanieczyszczenia organiczne
	Pozostałe parametry	Ogólny P, Ogólny N, pH, ładunek hydrauliczny, temperatura
Przyczyny dużych ładunków		
	ChZT/OWO, BZT, AOX	Związki organiczne, rozpuszczalne w wodzie lub mieszające się z wodą
	Niska biodegradalność	Zobacz rozdział 2.4.2.4
	AOX	Fluorcowe materiały początkowe, rozpuszczalniki fluorcowe, produkty fluorcowe
	Metale ciężkie	Metale ciężkie jako substraty reakcji, katalizatory lub wchodzące w skład związków organicznych

Tabela 23. Przegląd źródeł strumieni ścieków, zanieczyszczeń i związane z nimi parametry

2.4.2.4 Biodegradacja i eliminacja związków organicznych

[27, OECD, 2003, 28, Loonen, 1999, 29, Kaltenmeier, 1990]

Reguły praktyczne

Biologiczna degradacja, inaczej stopień eliminacji danego związku w biologicznej oczyszczalni ścieków, jest trudna do przewidzenia i metody teoretyczne/matematyczne są nadal obarczone wątpliwościami. Jednakże można ustalić niektóre reguły praktyczne:

- związki alifatyczne zwykle łatwo ulegają degradacji
- związki alifatyczne o rozgałęzionych łańcuchach lub pierścieniach z heteroatomami (np. etery cykliczne), lub z atomami chlorowca wykazują niskie własności biodegradacji
- proste związki aromatyczne zwykle łatwo ulegają degradacji
- związki aromatyczne z grupami funkcyjnymi, takimi jak-NO₂, -SO₃H lub-X mają niskie własności biodegradacji
- grupy funkcyjne, takie jak-NO₂, -NH₂, -COOH, a zwłaszcza -SO₃H zmniejszają stopień eliminacji (z uwagi na większą rozpuszczalność w wodzie).

Rysunek 30 i Rysunek 31 ilustrują powyższe zasady dotyczące związków aromatycznych [30, ESIS, 2003].

Badanie rozkładu i interpretacja wyników

Tabela 24 zawiera przegląd najczęstszych badań degradacji.

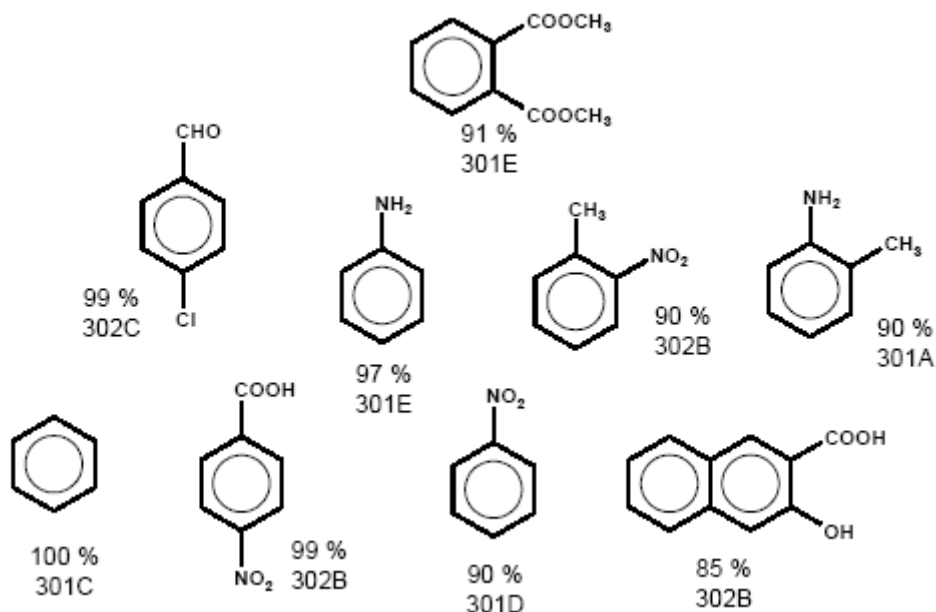
Badania dotyczące związków łatwo ulegających biodegradacji to badania przesiewowe przeprowadzane w warunkach tlenowych, w których stosuje się wysokie stężenie badanej substancji (2 do 100 mg / l), a wskaźnik biodegradacji mierzony jest parametrami, takimi jak ChZT, BZT i CO₂. Za pozytywny wynik uznaje się szybką degradację w większości środowisk.

Wewnętrzne badania biodegradacji wykorzystuje się, aby ocenić czy substancja chemiczna posiada jakikolwiek potencjał do biodegradacji w warunkach tlenowych. Procedury badawcze pozwalają na przedłużony wpływ mikroorganizmów na substancję badawczą oraz niski wskaźnik badanej substancji do biomasy, niekiedy uwzględniając adaptację biomasy, co prowadzi do znacznie większej degradacji substancji chemicznych. Ujemny wynik otrzymany w badaniach naturalnej biodegradacji może doprowadzić do wstępnego zakończenia trwałości środowiska lub wpływu hamowania.

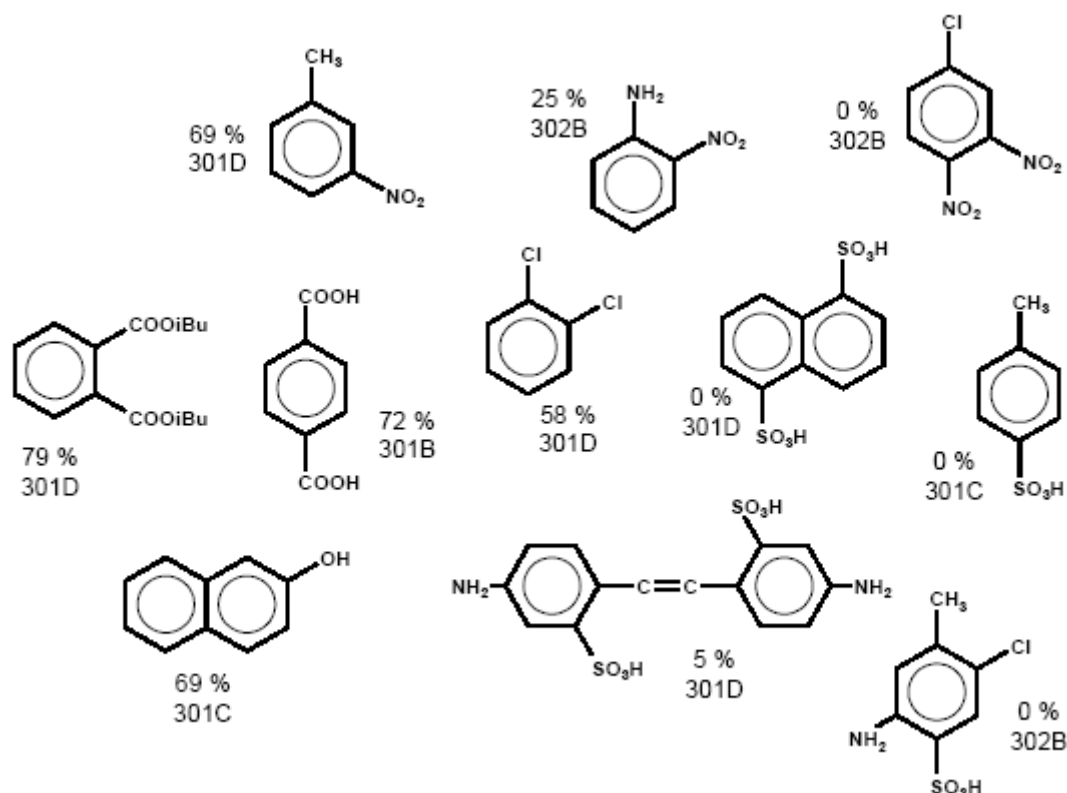
Wynik badania (zobacz przykłady na rysunku 30 i rysunku 31 z bazy danych ESIS oraz tabelę 66, tabelę 68, tabelę 73 dla wód procesu) jest zwykle wyrażony w formie procentu eliminacji i należy go interpretować na podstawie warunków (należy uwzględnić takie zjawiska jak adsorpcja lub odpędzanie) i czasu trwania badania, w szczególności, gdy wyniki badania mają służyć za kryteria decyzyjne w zakresie zarządzania przemysłową oczyszczalnią ścieków.

Rodzaj badania	Metoda	Interpretacja pozytywnego wyniku
Biodegradalność łatwa	OECD 301 A „zanikanie” OECD 301 B Ewolucja CO ₂ OECD 301 C Modyfikowana MITI (I) OECD 301 D Zamknięta butla OECD 301 E Zmienione przesiewanie OECD OECD 301 F Respirimetria manometryczna	„łatwo ulegające degradacji”
Biodegradalność naturalna	OECD 302 A Modyfikowana SCAS OECD 302 B Zahn-Wellens/EMPA OECD 302 C Modyfikowana MITI (II) OECD 302 Draft Concawe	„usuwalne w szczególnych warunkach obróbki ścieków”

Tabela 24. Wybrane metody badawcze dotyczące degradacji chemikaliów organicznych



Rysunek 30. Przykłady związków aromatycznych z biodegradalnością większą niż 80%. Rozkład procentowy przedstawia biodegradalność, a liczba i litera poniżej odnosi się do stosowanej metody (zobacz tabela 2.11)



Rysunek 31. Przykłady związków aromatycznych z biodegradalnością mniejszą niż 80%. Rozkład procentowy przedstawia biodegradalność, a liczba i litera poniżej odnosi się do stosowanej metody (zobacz tabela 2.11)

2.5 Procesy jednostkowe i powiązane operacje

2.5.1 N-acylowanie

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 16, i Kuechler Winnacker, 1982] * 010A, B, D, I, X *

Zobacz również rozdział 4.3.2.1, aby dowiedzieć się więcej na temat kwestii ochrony środowiska i obróbki odpadów powstałych z procesów N-acylowania.

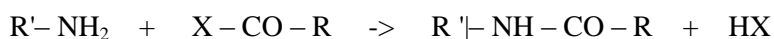
N-acylowanie to rozpowszechniona reakcja ochrony grup aminowych przeprowadzana przed rozpoczęciem chlorowania, nitracji lub sulfonowania. Arylidy (amidy kwasu acetylooctowego) są ważnymi związkami pośrednimi, np. dla pigmentów organicznych.

Reakcja chemiczna

Najważniejszymi czynnikami N-acylowania są:

- kwas octowy
- bezwodnik octowy, inne bezwodniki karboksylowe
- diketen
- ester acetylooctowy
- chlorek octowy, inne fluorowce acylowe
- bezwodniki N-karboksylowe.

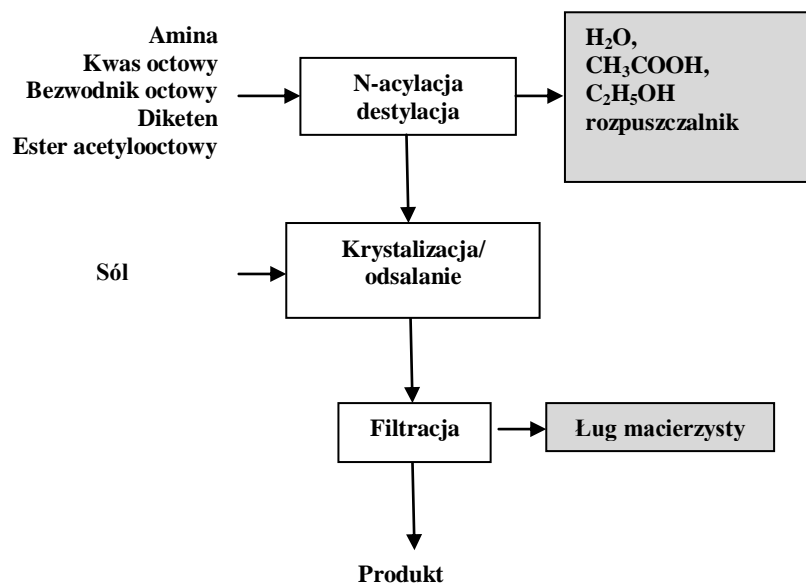
Czynniki te działają zgodnie z podstawieniem:



w reakcjach, w których uwalnia się HX. HX może być, na przykład, H₂O, CH₃COOH, C₂H₅OH, HCl. (reakcja z diketenem jest dodatkiem).

Operacje

Rysunek 32 przedstawia typową kolejność operacji dla N-acylowania i zwykłych odpadów. Zarówno zawartość aminowa jak i równomolowa czynnika acylowania są zwykle rozpuszczane w H₂O lub w rozcieńczonym kwasie octowym (w przypadku estru acetylooctowego często stosuje się ksylen), a następnie ogrzewane. Oddestylowuje się wodę reakcji lub kwas octowy, lub też etanol i rozpuszczalnik, a produkt otrzymywany jest bezpośrednio lub w wyniku krystalizacji (niekiedy przez wysalanie) i filtracji.



Rysunek 32. Typowa kolejność operacji i powiązanych odpadów z procesów N-acetylacji

2.5.2 Alkilowanie halogenkami alkilowymi

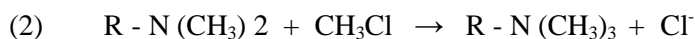
[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000]

Zobacz również rozdział 4.3.2.2 na temat kwestii ochrony środowiska i obróbki odpadów powstałych z procesu alkilowania halogenkami alkilowymi.

Procesy alkilowanie halogenkami alkilowymi to ważne etapy reakcji w chemii na skalę przemysłową, głównie w syntezie leków lub chemikaliów rolniczych. Niektóre często używane halogenki alkilowe to chlorek metylu, jodek metylu, chlorek etylu, chlorek izopropylu, chlorek tert-butyłu i chlorek benzylu.

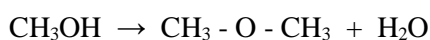
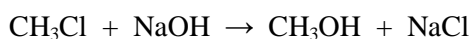
Reakcja chemiczna

Poniższe równanie przedstawia przykład metylowania chlorkiem metylu:



Reakcje uboczne:

Wprawdzie skutek ewentualnych reakcji ubocznych należy rozpatrywać indywidualnie, jednak zazwyczaj stosowanie halogenków alkilowych niższego rzędu prowadzi do tworzenia się różnorodnych niższych związków molekularnych, np.:



Operacje

Ze względu na fakt, iż reakcje alkilowania są z natury zróżnicowane, nie istnieje uniwersalna metoda

ich przeprowadzania. Wytwarzanie każdego związku należy rozpatrywać indywidualnie, biorąc pod uwagę czynniki chemiczne, techniczne i ekonomiczne.

2.5.3 Kondensacja

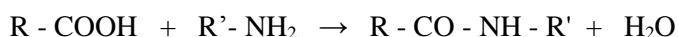
[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker i Kuechler, 1982, 62, komentarze D1, 2004]

Zobacz również rozdział 4.3.2.3 na temat kwestii ochrony środowiska i obróbki odpadów powstałych z kondensacji.

Kondensacja stanowi szeroko stosowany rodzaj reakcji w przemysłowej chemii organicznej. Niektóre spośród przykładów obejmują wytwarzanie aromatycznych związków azowych i poliazowych (półproduktów do barwników i pigmentów) lub cyklizacje z wytworzeniem związków heterocyklicznych (np. pyrazolonów, indoli, triazoli, pirymidyn, tiazoli).

Reakcja chemiczna

Wspólną cechą reakcji kondensacji jest uwalnianie cząsteczek takich jak H_2O lub NH_3 w momencie sprzężenia reagentów, np.:



Eliminacja H_2O jest kluczem do przesunięcia równowagi reakcji w celu osiągnięcia docelowego produktu.

Operacje

Ze względu na fakt, iż reakcje kondensacji są z natury zróżnicowane, nie istnieje uniwersalna metoda ich przeprowadzania. Wytwarzanie każdego związku należy rozpatrywać indywidualnie, biorąc pod uwagę czynniki chemiczne, techniczne i ekonomiczne.

2.5.4 Diazowanie i sprzężanie związków azowych

[6, Ullmann, 2001, 19, Booth, 1988, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003, 51, UBA, 2004]

Zobacz również rozdział 4.3.2.4 na temat kwestii ochrony środowiska i obróbki odpadów powstałych w wyniku diazowania i sprzężania związków azowych.

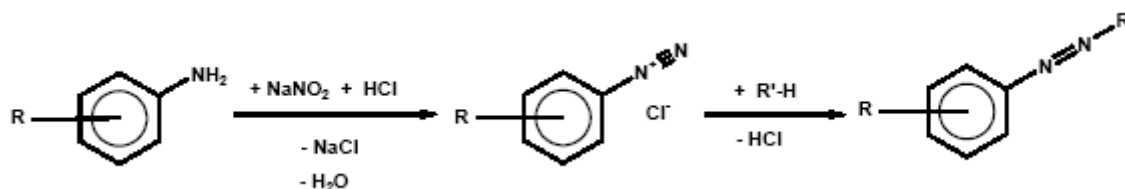
Procesy diazowania i sprzężania są istotne dla produkcji API i stanowią istotę produkcji barwników azowych. Barwniki azowe są dominującą rodziną barwników stanowiąc ponad 50% wszystkich komercyjnych barwników organicznych. Po diazowaniu mogą również odbywać się procesy takie jak tworzenie hydrazyny, reakcje Sandmeyera i redukcja podwójnego wiązania azowego.

Komponenty diazo oraz komponenty sprzęgające mogą być chlorowcowane i mogą przyczynić się do powstawania ładunków AOX w strumieniach ścieków. Wielokroć, sprzężenie azowe obejmuje etap bezpośredniej metalizacji przy użyciu metali ciężkich, w trakcie którego powstają barwniki metalokompleksowe.

Reakcja chemiczna

Diazowanie to reakcja pierwotnych aryloamin z azotynami, korzystnie azotanem sodu, zazwyczaj w wodnym roztworze kwasu mineralnego w temperaturze około $0\text{ }^\circ\text{C}$, w której przekształca się grupę aminową w odpowiedni związek diazoniowy.

Słabo zasadowe aryloaminy wymagają kwasu o większym stężeniu (nadmiar NO_2^-), ponieważ w przeciwnym razie może dojść do utworzenia związków diazoaminowych $\text{Ar-N}=\text{N-Ar-HN}$. Innym powodem zastosowania stężonych kwasów (np. stężonego kwasu siarkowego) jest fakt, iż związki diazoniowe słabo zasadowych aryloamin łatwo ulegają hydrolizie w kwasach rozcieńczonych.



Rysunek 33. Diazowanie i sprzęganie związków azowych

Reakcję sprzęgania związków azowych jest reakcją elektrofilową podstawienia diazoniowego związku ze sprzęgającym komponentem $\text{R}'\text{H}$. W celu utrzymania optymalnej sekwencji reakcji, należy utrzymać odpowiednie pH przez dodanie alkaliów lub buforów.

Sprzęgające komponenty: fenole, naftole i aminy

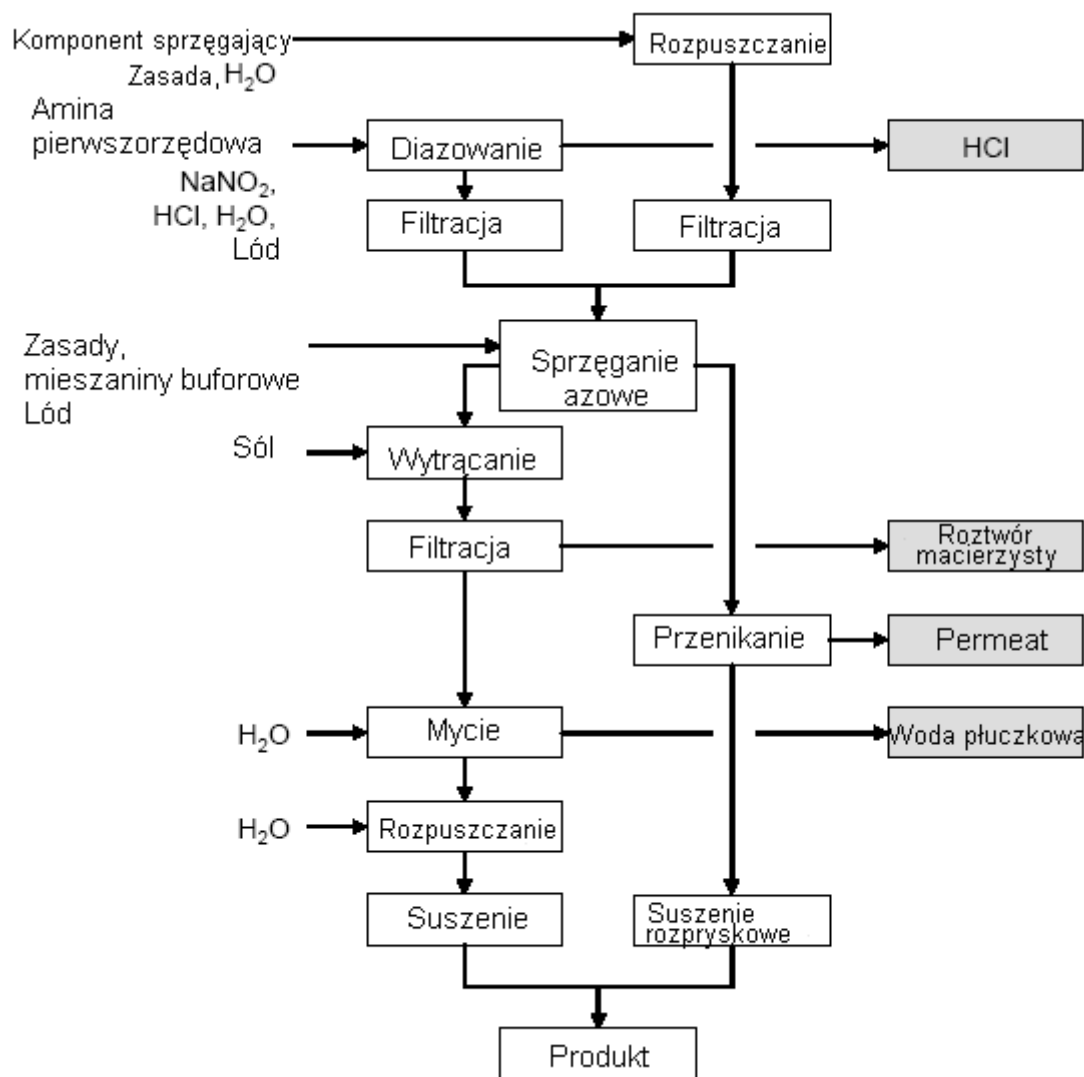
Niepożądane reakcje: tworzenie diazowych związków aminowych
rozkład soli diazowych do związków fenolowych
tworzenie izomerów
obróbka izomerów znajdujących się w materiale początkowym.

Operacje

Rysunek 34 przedstawia kolejność operacji dla diazowania i sprzęgania azowego w produkcji barwników.

Do roztworu lub zawiesiny w aryloaminy (komponent diazowy) w zbiorniku diazowania dodaje się nadmiar azotynu sodu. Mieszanina reakcyjna jest schładzana do 0°C przez dodanie lodu i chłodzenie solanką. W oddzielnym zbiorniku, w wodzie i alkaliach rozpuszcza się komponent sprzęgania. Oba roztwory są klarowane przez filtrowanie, a następnie dodane do naczynia sprzęgającego. Kolejność dodawania zależy od poszczególnego przypadku, a dokładne warunki reakcji (pH, temperatura) ustala się dodając zasadę lub lód.

Klarowanie może być konieczne podczas zakańczania reakcji (przez odsączenie SiO_2 , Al_2O_3 lub węglem drzewnym), aby usunąć nieprzereagowaną aminę i słone, żywiczne lub olejowe produkty uboczne, po czym następuje wytrącanie produktu (zwykle przez wysalanie lub zmianę pH), filtracja, przemywanie, rozpuszczenie i, np. suszenie rozpryskowe, aby uzyskać standardowy barwnik. Alternatywnie, mieszanina reakcyjna jest natychmiast przepuszczana przez przenikanie ciśnienia (zobacz rozdział 4.2.26), a następnie, po czym następuje suszenie taśmowe, strumieniowo-wirowe, rozpryskowe i piecowe.



Rysunek 34. Typowy przebieg operacji dla diazowania i sprzęgania azowego

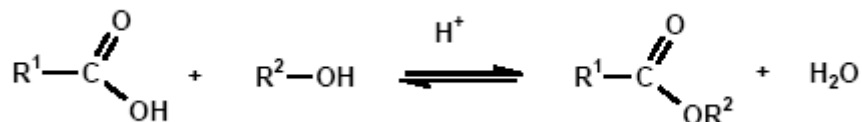
2.5.5 Estryfikacja

[6, Ullmann, 2001]

Estry organiczne mają duże znaczenie gospodarcze. Ze względu na ich wyjątkowo lipofilowy i hydrofobowy charakter i niską polarność, estry są szeroko stosowane jako rozpuszczalniki, ekstrahenty i rozcieńczalniki. Najczęściej stosowanym technicznym rozpuszczalnikiem jest octan etylu. Duże ilości estrów, zwłaszcza ftalany, adypiniany i estry kwasów tłuszczowych są stosowane jako plastyfikatory. Estry o przyjemnym zapachu używane są w zapachach, smakach, kosmetykach i mydłach. Estry mogą być przekształcone w różne substancje pochodne i stanowią użyteczne związki pośrednie w syntezie, na przykład witamin lub farmaceutyków.

Reakcja chemiczna

Znanych jest wiele różnorodnych metod wytwarzania estrów kwasów karboksylowych, ale najprostszą i najbardziej rozpowszechnioną metodą estryfikacji jest reakcja alkoholu z kwasem karboksylowym z jednoczesną eliminacją wody:



Rysunek 35. Prosta estryfikacja

Estryfikacja to proces odwrotny w stosunku do hydrolizy prowadzący do równowagi reakcji będącej powodem, dla którego estryfikacja ilościowa jest możliwa jedynie poprzez ciągłą eliminację jednego z produktów, tj. estru lub wody. W przypadku transestryfikacji, zamiast wody uwalniany jest alkohol.

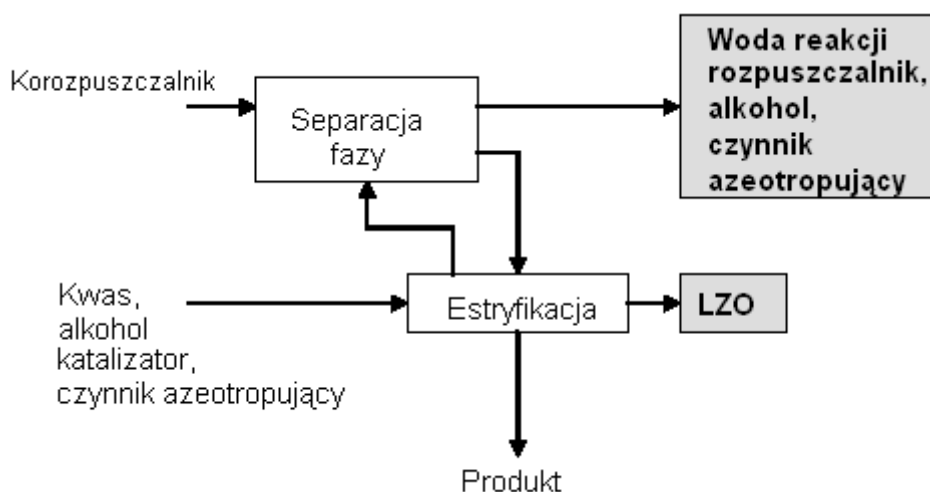
Odpowiednimi katalizatorami są kwas siarkowy, kwas chlorowodorowy, kwasy arylosulfonowe takie jak kwas p-toluenosulfonowy i kwas chlorosulfonowy. Ponadto, zaleca się zastosowanie kwasu fosforowego, kwasów polifosforowych i mieszanin tych kwasów. Jeśli kwasy są adsorbowane na stałym podłożu, estryfikacja może zostać przeprowadzona w formie procesu ciągłego.

Eliminacja wody zwykle polega na dodaniu czynników azeotropujących, które tworzą azeotropy ze stosunkowo niskimi temperaturami wrzenia i dużą zawartością wody (zazwyczaj są to toluen, ksylen, cykloheksan, rzadziej również benzen lub CCl₄).

Operacje

Reakcję tą przeprowadza się zwykle przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną mieszaniny reakcyjnej do momentu, gdy cała woda zostanie odszczepiona. Wodę lub ester usuwa się z równowagi chemicznej za pomocą destylacji. Wodę zwykle usuwa się przez destylację azeotropu z alkoholem lub czynnika azeotropującego. Po kondensacji, azeotrop oddziela się na fazę wodną i fazę organiczną, a czynnik azeotropujący lub alkohol zwraca się do obiegu mieszaniny reakcyjnej. W szczególnych przypadkach, do kondensatu dodaje się współrozpuszczalnik jak benzen lub toluen w celu osiągnięcia oddzielenia fazy organicznej.

Wiele estrów produkuje się w sposób ciągły w rurach, kolumnach destylacyjnych lub kolumnach płytowych. Na katalizatory w procesach ciągłych szczególnie nadają się żywice jonowymienne. Reagenty przechodzą przez lub ponad katalizatorem stałym, co wiąże się z brakiem konieczności przeprowadzenia separacji lub neutralizacji katalizatora.



Rysunek 36. Typowy przebieg operacji dla estryfikacji

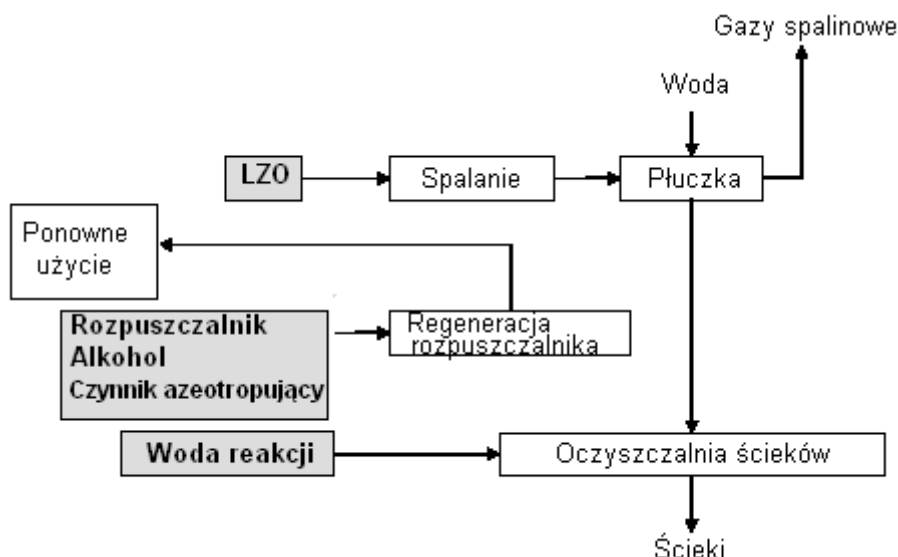
Możliwe materiały początkowe (po lewej) i związane z nimi strumienie odpadów (oznaczone szarym tłem)

Kwestie środowiskowe

Tabela 25 podaje niektóre przykładowe dane dla strumieni ścieków powstałych z procesów estryfikacji. Rysunek 37 przedstawia stosowane techniki eliminacji zanieczyszczeń.

Strumień ścieku	Właściwości		Odniesienie
Bioeliminacja estrów organicznych			
	BZT ₅ mg.l	Eliminacja DOC po 7 dniach (test statyczny) w %	
Octan metylu	500	>95	[6, Ullmana 2001]
Octan etylu	770	>90	
Octan winylu	810	>90	
Octan butylu	1000	>95	
Octan 2-metyloksyetyl	450	100	
Octan 2-butyloksyetyl	260	100	
Octan 2-(2-butoksyetoksy)etyl	380	100	
Octan metyloacetyl	940	100	
Octan etyloacetyl	780	>90	
Glikolan n-butylu	570	93	
Krotonian metylu	1050	>95	
Bursztynian dimetyloacetyl	1100	>95	
Bursztynian dietyloacetyl	1070	>95	
Maleinian dimetylowy	20	100	
Maleinian monometylowy	150	>95	
Maleinian dietylu	200	>90	
Maleinian dibutylu	630	99	
Maleinian Di(2-etyloheksylu)	1450	100	
Benzoesan metylo-3-aminowy	10	95	
Benzoesan metylo-4- hydroksylowy	1080	100	
Octan metylo-4- hydroksyfenylowy	320	98	

Tabela 25. Przykładowe dane dla strumieni ścieków powstałych z procesów estryfikacji



Rysunek 37. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla strumieni ścieków powstałych z procesu estryfikacji

2.5.6 Fluorowcowanie

[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker i Kuechler, 1982, 18, CEFIC, 2003]

Zobacz również rozdział 4.3.2.5 na temat kwestii ochrony środowiska i obróbki odpadów powstałych w procesach fluorowcowania.

Fluorowcowanie jest jednym z najważniejszych i najbardziej wszechstronnych procesów chemicznych. W zastosowaniach przemysłowych dominują procesy chlorowania ze względu na odmienną reaktywność i wyższą cenę za brom, jod i fluor.

Alkilowe związki aromatyczne chlorowane łańcuchem bocznym, w szczególności związki na bazie toluenu i ksyleny, jak również pierścieniowe fluorowcowane związki aromatyczne zajmują wyjątkowe miejsce w dziedzinie związków organicznych głęboko przetworzonych ze względu na pełnioną przez nie rolę półproduktów chemicznych służących do wytwarzania produktów chemicznych niemal wszystkich rodzajów, w tym farb, tworzyw sztucznych, leków farmaceutycznych, smaków i zapachów, pestycydów, katalizatorów oraz inhibitorów.

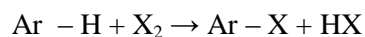
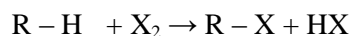
Bromowanie jest kluczowym procesem w chemii antrachinonowej i produkcji ekologicznych substancji niepalnych.

Mocno fluorowcowane węglowodory aromatyczne

W skutek szczególnie długotrwałego utrzymywania się w środowisku silnie chlorowanych benzenów, toluenów i bifenyli, w ostatnich latach podjęto drastyczne środki wobec tej gamy substancji chemicznych, takie jak zakazy i ograniczenia dotyczące ich produkcji i użytkowania oraz prawodawstwa regulujące sposób postępowania z odpadami. Możliwe reakcje uboczne procesu chlorowania mogą prowadzić do tworzenia polichlorowanych bifenyli lub heksachlorobenzenu. Spalanie związków aromatycznych zawierających chlor może prowadzić do powstawania polychlorodibenzo-dioksyn/-furanów (PCDD/PCDF).

Reakcja chemiczna

Chemikalia te mają bardzo duże znaczenie w skali przemysłowej w podstawieniach pierścieni aromatycznych i związków alifatycznych. W obu przypadkach, wodór zostaje zastąpiony przez fluorowcowiec (X) i tworzy się pokrewny chlorowcowodór:

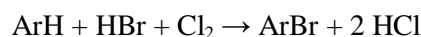


Obie reakcje są egzotermiczne, ale podstawienie związku alifatycznego następuje po mechanizmie reakcji łańcuchowej rodnikowej zainicjowanym przez promieniowanie ultrafioletowe (naświetlanie lampami rtęciowymi), podczas gdy fluorowcowanie pierścienia aromatycznego jest oparte na elektrofilowym mechanizmie obsługiwanym przez katalizatory Friedela-Craftsa (tzn. kwasy Lewisa, takie jak $FeCl_3$, $AlCl_3$...).

Zazwyczaj uzyskuje się mieszaninę izomerów i/lub związków z różnym stopniem fluorowcowania, przy czym nie można całkowicie wyeliminować reakcji ubocznych zachodzących w wyniku zastosowania alternatywnych mechanizmów. Mieszanina produktu zależy od stosunku związków aromatycznych/fluorowcowych, warunków reakcji i wyboru katalizatora.

Obecnie powszechnie używa się szeregu rozpuszczalników organicznych i wodnych, a do procesów fluorowcowania zaleca się szczególnie zastosowanie tetrachlorometanu, tetrachloroetanu, dichlorobenzenu i trichlorobenzenu [6, Ullmann, 2001].

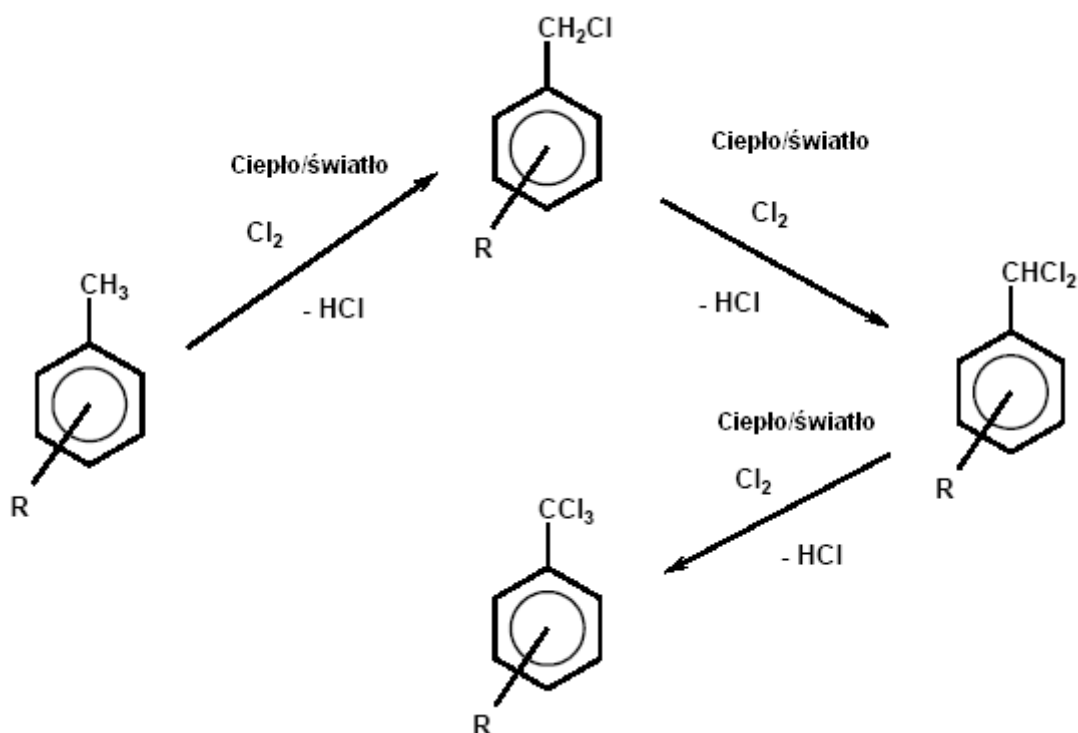
Bromu jest skuteczniej wykorzystywany w reakcjach podstawienia związków aromatycznych, jeżeli wytwarza się go na miejscu z bromowodoru przy użyciu chloru:



Innym rozwiązaniem jest zastosowanie alkoholu jako rozpuszczalnika do dodatkowego wytworzenia ekonomicznie użytecznego bromku alkilowego, w wyniku reakcji produktu ubocznego HBr z alkoholem. Wybieranym rozpuszczalnikiem jest metanol ze względu na to, że otrzymany bromek metylu może być powszechnie sprzedawany jako środek do odymiania.

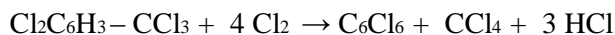
Chlorowanie łańcucha bocznego toluenów

Chlorowanie łańcucha bocznego stosuje się w szczególności w przypadku toluenów, otrzymując analogiczne chlorki benzytowe, dwuchlorki benzytowe i trójchlorki benzytowe. Reakcja następuje po mechanizmie reakcji łańcuchowej rodnikowej i prowadzi w każdym etapie chlorowania do utworzenia chlorowodoru. Proces daje mieszaninę wszystkich trzech produktów, a mieszanina produktów zależy głównie od stosunku pomiędzy toluenem a chlorem.



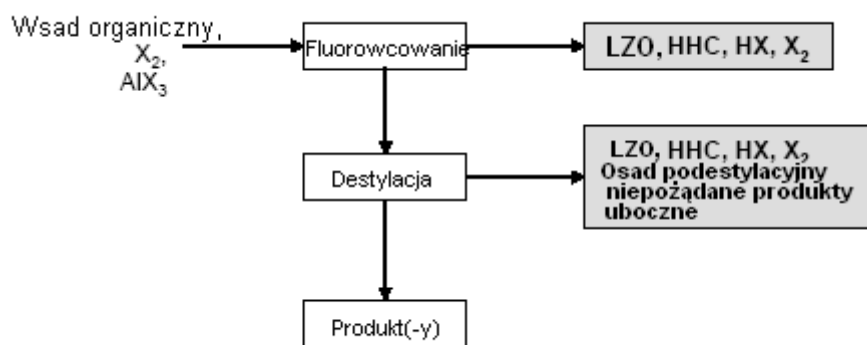
Rysunek 38. Chlorowanie łańcucha bocznego pochodnych toluenu

Możliwe reakcje niepożądane mogą zostać wywołane przez polichlorobifenyle lub heksachlorobenzen zgodnie z poniższymi równaniami:

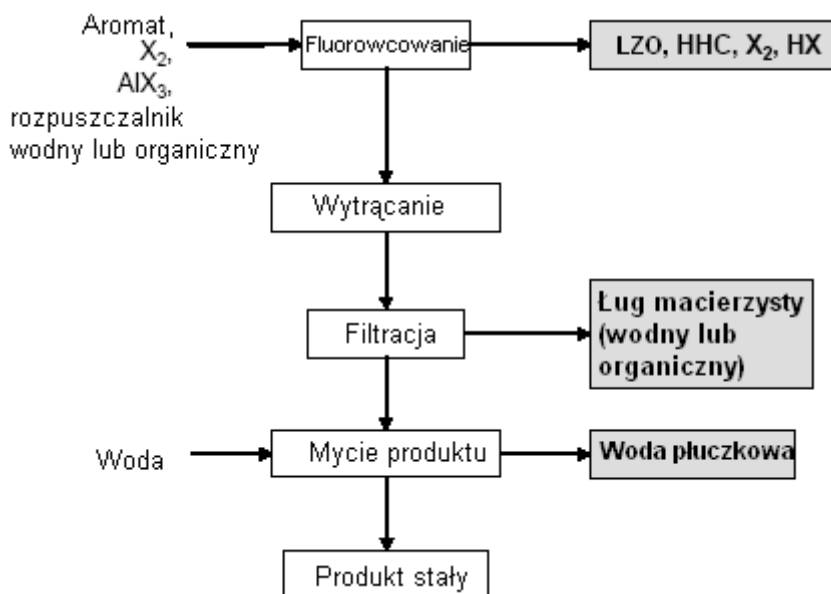


Kolejnym typowym krokiem jest częściowa hydroliza otrzymanych produktów do analogicznych benzaldehydów lub chlorków benzoilu za pomocą czynników kwaśnych lub zasadowych.

Rysunek 39 przedstawia typowy przebieg operacji dla fluorowcowania produktów destylacyjnych. Rysunek 40 przedstawia typowy przebieg operacji dla wytrącania fluorowcowania produktu.



Rysunek 39. Typowy przebieg operacji dla fluorowcowania produktów destylacyjnych
Możliwe materiały początkowe (po lewej) i związane z nimi strumienie odpadów (oznaczone szarym tłem)



Rysunek 40. Typowy przebieg operacji dla fluorowcowania z wytrącaniem produktów

W przypadku typowej reakcji okresowej, fluorowec dodawany jest do mieszanego związku aromatycznego lub mieszanego roztworu związku aromatycznego. Materiał reaktora zależy od reagentów i wybranego mechanizmu reakcji. Reakcja egzotermiczna kontrolowana jest przez szybkość dodawania chlorowca, która z kolei zależy od wydajności chłodzenia systemu chłodzenia reaktora. Wybór profilu temperatury opiera się na reaktywności związku aromatycznego. Po zakończeniu reakcji, odbywa się odgazowywanie azotem. Produkt oddestylowuje się lub wytrąca (np. przez dodanie wody lub chłodzenie), a otrzymaną zawiesinę sączy się, przemywa i suszy.

Większość procesów chlorowania łańcucha bocznego przeprowadzana jest w sposób ciągły lub nieciągły w reaktorach z kolumną barbotażową zbudowanych z emalii lub szkła, np. typu pętli. Reaktor napełnia się materiałem początkowym, ogrzewa do co najmniej 80°C i wprowadza chlor do momentu osiągnięciażądanego stopnia chlorowania. Reakcję zatrzymuje się przez wprowadzenie N₂. Produkty o różnym stopniu chlorowania oddziela się przez destylację do bezpośredniego wprowadzenia na rynek, poddaje hydrolizie, aby otrzymać pokrewne benzaldehydy lub kwasy benzoesowe/chlorki benzoilu lub też wykorzystuje do dalszego chlorowania.

2.5.7 Nitracja

[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker i Kuechler, 1982, 18, CEFIC, 2003, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

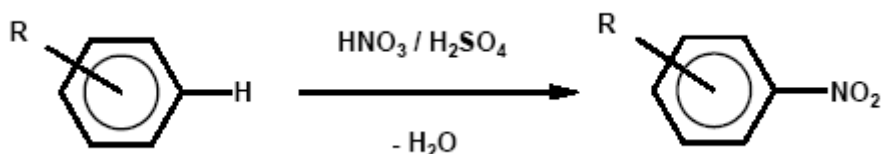
Aby zapoznać się z kwestiami ochrony środowiska oraz obróbki odpadów zobacz rozdział 4.3.2.6.

Nitracja fazy ciekłej jest głównym etapem produkcji typowych materiałów wybuchowych kruszących, jak również ma istotne znaczenie dla wytwarzania wielu aromatycznych półproduktów do barwników, agrochemikaliów, farmaceutyków i innych związków głęboko przetworzonych. Typowa reakcja nitracji jest wysoce egzotermiczna, w związku z czym, dla zapewnienia bezpiecznego przebiegu reakcji niezbędne jest przeprowadzenie kontrolowanego procesu zachowując środki ostrożności, aby zabezpieczyć procedurę przed nagromadzeniem reagentów. Typowa produkcja związków nitroaromatycznych przebiega w oparciu o wysoce wydajne procesy, w ramach których więcej niż 80% całkowitych kosztów stanowią koszty surowców. Wspólne wymagania wszystkich wydajnych procesów nitrowania to regeneracja kwasu siarkowego oraz kontrola i separacja izomerów. Nitrację ważnych kwasów mono- i di-sulfonowych naftalenu zwykle przeprowadza się z użyciem uformowanej

masy sulfonowanej. Wśród typowych surowców znajdują się chlorowcowane węglowodory aromatyczne, które mogą przyczynić się do obciążenia strumieni ścieków AOX.

Reakcja chemiczna

Nitracja to nieodwracalne wprowadzenie jednej lub więcej grup nitrowych do układu aromatycznego poprzez elektrofilowe podstawienie atomu wodoru. O-nitracja, z której otrzymywane są azotany i N-nitracja dająca nitraminy są znacznie mniej ważne dla związków aromatycznych, ale istotne z punktu widzenia wytwarzania materiałów wybuchowych.



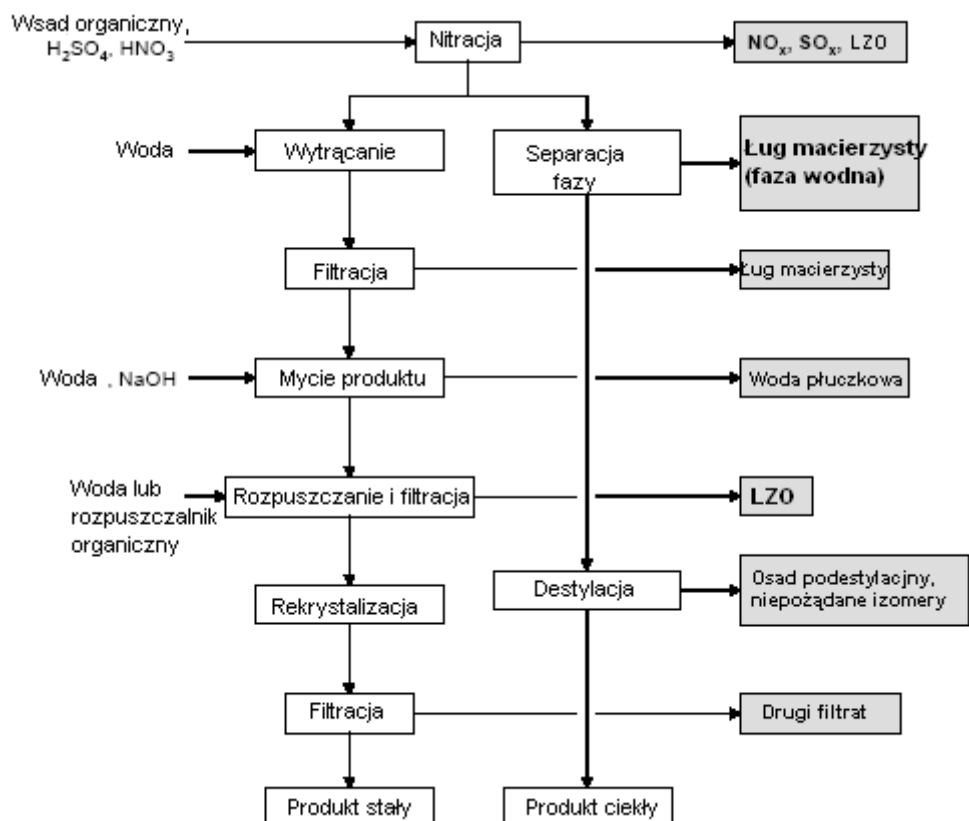
Rysunek 41. Nitracja związku aromatycznego

Nitrację przeprowadza się zwykle w reakcji fazy ciekłej z mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego (mieszanina kwasów) i niekiedy z kwasem azotowym. Typowa mieszanina kwasów, na przykład w przypadku mononitracji, składa się z 20% kwasu azotowego, 60% kwasu siarkowego i 20% wody (opisuje się ją jako mieszaninę nitrującą 20/60/20). Siła kwasu mieszaniny nitrującej i temperatura mogą się zmieniać w celu maksymalizacji ilościżądanego izomeru. Mocniejsza mieszanina nitrująca i wyższa temperatura prowadzą do reakcji ubocznych utleniających. Jedną z istotnych reakcji ubocznych prowadzi do fenolowych produktów ubocznych.

Operacje

Rysunek 42 przedstawia kolejność operacji dla nitrowania związków aromatycznych, możliwe materiały wejściowe i powstające w wyniku ich zastosowania odpady. Reakcję przeprowadza się w reaktorach żeliwnych, reaktorach zbudowanych ze stali nierdzewnej lub emaliowanych zbudowanych ze stali miękkiej. Temperatury wahają się w normalnych warunkach w zakresie od 25 do 100°C. Substrat rozpuszcza się w fazie kwasu siarkowego, po czym dodaje się mieszaninę nitrującą. Po zakończeniu reakcji, porcja materiału zostaje przeniesiona do wody, aby uzyskać dwufazową mieszaninę rozcieńczonego kwasu i organiczną fazę produktu.

Po rozdzieleniu faz, ciekłe produkty oczyszcza się przez destylację. Pozostała faza kwasu może być wyodrębniona z materiału wsadowego w celu regeneracji związków organicznych. Stałe produkty krystalizuje się (w razie potrzeby przez dodanie zimnej wody). Surowy nitrowany związek aromatyczny przemywa się wodą i rozcieńczonym roztworem NaOH w celu usunięcia kwasów fenolowych i produktów ubocznych. W zależności od wymagań jakościowych konieczne może być przeprowadzenie rekrytalizacji z wody i organicznego rozpuszczalnika. Separację izomerową przeprowadza się w ramach etapów krystalizacji, mycia lub destylacji.

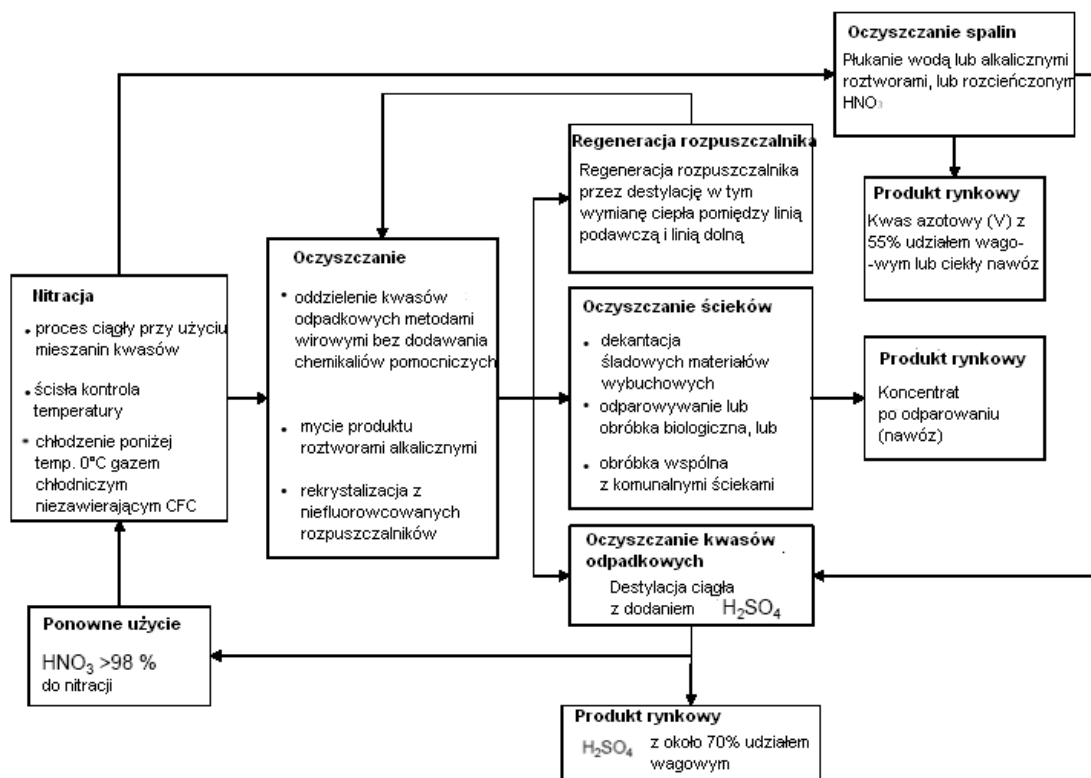


Rysunek 42. Typowy przebieg operacji dla nitracji
Możliwe materiały początkowe (po lewej) i związane z nimi strumienie odpadów (oznaczone szarym tłem)

2.5.8 Wytwarzanie nitrowanych alkoholi

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], *026E*

Rysunek 43 przedstawia typową strukturę wytwarzania alkoholi nitrowanych, np. nitroglikolu lub nitrocelulozy.



Rysunek 43. Typowa struktura wytwarzania alkoholi nitrowanych

Odpady materiałów wybuchowych

Odpady materiałów wybuchowych uzyskuje się w dekanterach oraz podczas czyszczenia instalacji. Ponadto, niektóre odpady materiałów wybuchowych mogą być wytwarzane w czasie awarii sprzętu produkcyjnego. Inne odpady materiałów wybuchowych pochodzą z przestarzałych produktów, czyli tych, które są nieużyteczne dla klientów. Wszystkie rodzaje odpadów materiałów wybuchowych umieszcza się w odpowiednich pojemnikach, a następnie ostrożnie niszczy za pomocą spalania na świeżym powietrzu lub otwartej detonacji w odpowiednio autoryzowanych urządzeniach. Spalanie odpadów materiałów wybuchowych przeprowadzane jest w strefach obróbki o wtórnej obudowie bezpieczeństwa w celu zebrania popiołu i umożliwienia jego utylizacji przez zakład przerobu odpadów.

2.5.9 Utlenianie nieorganicznymi środkami

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker i Kuechler, 1982, 43, Chimia, 2000, 44, Horsch, 2003]

Utlenianie chemiczne nieorganicznymi środkami jest nadal istotne z punktu widzenia przemysłu ze względu na fakt, że reakcje z tlenem cząsteczkowym są zwykle znacznie mniej selektywne i zazwyczaj wymagają znacznie większych nakładów inwestycyjnych, przez co są one ekonomicznie opłacalne tylko dla zdolności produkcyjnych w przybliżeniu powyżej 10000 ton na rok, w zależności od produktu.

Przegląd

Tabela 26 przedstawia przegląd głównych aspektów istotnych przy wyborze odpowiedniego czynnika utleniającego, powiązanych produktów ubocznych i niektórych innych parametrów. W przypadku CrO_3 i MnO_2 , często odzyskiwane są produkty uboczne czynnika utleniającego [99, komentarze D2, 2005].

Czynnik	Docelowe cząsteczki	Produkt uboczny czynnika	Typowe rozpuszczalniki/inne aspekty
CrO ₃ „kwas chromowy (VI)”	Kwasy benzoesowe, benzaldehydy	Cr ₂ O ₃	Kwas octowy, bezwodnik octowy
KMnO ₄	Kwasy benzoesowe, benzaldehydy	MnO ₂	
MnO ₂	benzaldehydy	Mn ²⁺	Wodny H ₂ SO ₄
HNO ₃	Kwasy benzoesowe	NO _x	Regeneracja miejscowa NO do HNO ₃ za pomocą tlenu
NaOCl	Stilbeny	NaCl	
Cl ₂	Sulfony, sulfochlorydy, chloranil	HCl	

Tabela 26. Przegląd reakcji utleniania czynnikami nieorganicznymi

Kwestie dotyczące ochrony środowiska

Tabela 27 podaje kilka przykładowych danych dla strumieni odpadów powstałych w wyniku reakcji utleniania. Główne kwestie związane z ochroną środowiska to:

- gazy wydechowe, potencjalnie zawierające LZO, NO_x lub HCl
- stały produkt uboczny czynnika utleniającego zawierający metale ciężkie
- roztwory macierzyste, potencjalnie zawierające wysokie ładunki organicznych produktów ubocznych i metali ciężkich, a także duże ładunki AOX, gdy stosowane są NaOCl lub Cl₂.

Odpad	Właściwości
Oksydacja 3-pikoliny kwasem chromowym (VI) [43, Chimia, 2000]	
Nieorganiczne osady stałe	od 1,7 do 2 ton Cr ₂ O ₃ na produkt tonowy
Oksydacja 3-pikoliny za pomocą KMnO ₄ [43, Chimia, 2000]	
Nieorganiczne osady stałe	4 tony MnO ₂ na produkt tonowy
Wytwarzanie 4,4' dinitrostilbenu – kwas 2,2' di sulfonowy [44, Hörsch, 2003]	
Ługi macierzyste	ChZT: 28400 mg/l AOX: 230 mg/l BZT28/ChZT: 0,04

Tabela 27. Przykładowe dane dla odpadów powstałych w wyniku reakcji utleniania

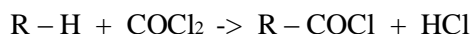
2.5.10 Fosgenowanie

[45, Senet, 1997]

Co roku używa się około 300000 ton fosgenu w produkcji środków agrochemicznych, farmaceutyków, barwników i inicjatorów polimeryzacji. Fosgen jest zazwyczaj używany jako blok budulcowy w celu wprowadzenia funkcji karbonylowej lub jako czynnik, np. do chlorowania lub dehydrogenacji.

Reakcja chemiczna

Fosgenowanie odbywa się na zasadzie mechanizmu nukleofilowego lub związanego z metodą Friedel-Craftsa w zależności od warunków:



Zastosowanie fosgenacji jako czynnika chlorującego lub czynnika odwodornienia dodatkowo pociąga za sobą utworzenie stechiometrycznych ilości CO₂.

Operacje

Ze względu na naturalne duże zróżnicowanie reakcji fosgenowania, nie ma uniwersalnego sposobu ich przeprowadzania. Wytwarzanie każdego związku jest traktowane indywidualnie, oceniając odpowiednie czynniki chemiczne, techniczne i ekonomiczne.

Kwestie dotyczące bezpieczeństwa

Główny aspektem bezpieczeństwa reakcji fosgenowania związany jest z wysoką toksycznością fosgenu. Tabela 28 przedstawia porównanie fosgen do niektórych innych gazów trujących.

Gaz	Identyfikacja odoru	Ekspozycja L(CT) 0-30 min
		ppm
Fosgen	1,5	10
Chloryna	1	873
Tlenek węgla	Brak	4000
Amoniak	5	30000

Tabela 28. Porównanie niektórych gazów toksycznych

Ze względu na opisywane właściwości wysokiej toksyczności, lokalny przeładunek i magazynowanie fosgenu na przemysłową skalę musi być bezwzględnie uznany jako główne zagrożenie i takie obszary zakładu, w zależności od ilości przeładowywanego fosgenu, mogą podlegać pod przepisy Dyrektywy Rady UE 96/82/WE (ostatnia modyfikacja Dyrektywą 2003/105/WE) w sprawie kontroli ryzyka poważnych wypadków związanych z niebezpiecznymi substancjami. Dlatego też, powszechnie stosowaną praktyką w tej dziedzinie jest synteza w wyspecjalizowanych zakładach.

W celu zapoznania się z działaniami mającymi na celu ograniczenie ryzyka wynikającego z obchodzenia się z fosgenem, zobacz rozdział 4.2.30.

2.5.11 Redukcja aromatycznych związków nitrowych

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker i Kuechler, 1982, 19, Booth, 1988]

Aby zapoznać się z kwestiami dotyczącymi ochrony środowiska i przerobu odpadów zobacz rozdział 4.3.2.7.

Jednym z najbardziej istotnych ekonomicznie procesów redukcji stosowanych na skalę przemysłową jest konwersja aromatycznego związku nitrowego lub związku dinitrowego w aryloaminę lub diaminę aryloaminy. Aminy aromatyczne są szeroko stosowane jako półprodukty barwników, zwłaszcza w przypadku barwników azowych, pigmentów i rozjaśniaczy optycznych, jako półprodukty do chemikaliów fotograficznych, leków i chemikaliów rolniczych, w polimerach poprzez izocyjaniowanie do poliuretanów, oraz jako przeciwutleniacze. Wśród metod redukcji istnieją trzy mające zasadnicze znaczenie w dziedzinie związków organicznych głęboko przetworzonych:

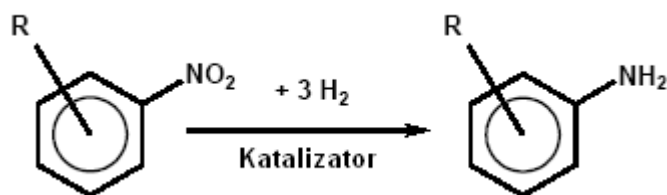
- uwodornianie katalityczne, które jest bardzo ważne przemysłowo ze względu na jego uniwersalne zastosowanie polegające na tym, że większość procesów można skutecznie przeprowadzić za pomocą uwodornienia katalitycznego.
- redukcja Béchamp'a oraz Brinmeyr'a za pomocą żelaza, która stanowi metodę klasyczną
- redukcja za pomocą siarczku alkalicznego, która stanowi metodę selektywną w szczególnych przypadkach, takich jak produkcja nitroamin ze związków dinitrowych, redukcja nitrofenoli, redukcja nitroantrachinonów i produkcja związków aminoazowych z odpowiednich pochodnych związków nitroazowych.

Wszystkie trzy metody stosuje się również do chlorowcowanych nitrozwiązków, co w ten sposób może przyczynić się do powstawania ładunków AOX w strumieniach ścieków.

2.5.11.1 Katalityczna redukcja wodorem

Reakcja chemiczna

Katalityczna redukcja związków nitrowych jest reakcją wyjątkowo egzotermiczną. W celu zmniejszenia zagrożeń z tym związanych, kontroluje się stężenie związku nitrowego, ilość i ciśnienie cząstkowe wodoru, temperaturę oraz aktywność katalizatora.



Rysunek 44. Redukcja katalityczna nitrozwiązków aromatycznych

Większość nitrozwiązków aromatycznych uwodornia się w fazie ciekłej. W tym przypadku ciśnienie i temperatura mogą być zmieniane w sposób niezależny. Temperatura jest ograniczana przez reakcję uwodornienia aromatycznego pierścienia, która odbywa się w temperaturze większej niż 170 - 200 °C.

Zwykle redukcję prowadzi się w temperaturze 100 - 170 °C. Wrażliwe związki uwodorniają się w niższej temperaturze (20 - 70 °C) lub przy niskim ciśnieniu (1 - 50 barów). Normalnie stosowanym ciśnieniem jest 1 - 50 barów.

Ryzyko związane z obróbką

Redukcja katalityczna nitrozwiązków jest reakcją wyjątkowo egzotermiczną. Jeśli ciepło nie zostanie odpowiednio rozproszone, może dojść do rozkładu a nawet wybuchu, zwłaszcza w przypadku wystąpienia rozkładu termicznego związku nitrowego lub rozpoczęcia reakcji kondensacji, co jest typowe dla związków chloro-nitrowych. Szczególnej ostrożności wymaga przemysłowe uwodornianie związków aromatycznych polinitrowych w fazie ciekłej bez obecności rozpuszczalników. W celu zmniejszenia tych zagrożeń, kontroluje się stężenie związku nitro, ilość i ciśnienie cząstkowe wodoru, temperaturę oraz aktywność katalizatora. Związek nitrowy dodaje się w sposób ciągły w małych ilościach, utrzymując w ten sposób jego stężenie do poziomu poniżej 2%. Dodawana woda dejonizowana służy eliminacji ciepła z reakcji za pomocą ciągłego odparowania i zmniejszeniu aktywności katalizatora.

Preferowanymi rozpuszczalnikami są metanol, 2-propanol, przy czym stosuje się również dioksan, tetrahydrofuran i N-metylopirolidon. W reakcji uwodornienia z mieszanym się z wodą

rozpuszczalnikiem, takim jak toluen, woda musi być usunięta w ten sam sposób jak podczas uwodornienia bez obecności rozpuszczalnika w celu utrzymania odpowiedniej aktywności katalizatora. Jeżeli amina ma dobrą rozpuszczalność w wodzie, jako rozpuszczalnik stosuje się wodę. Woda może być również stosowana w przypadkach, w których związek nitrowy tworzy rozpuszczalne w wodzie sole z zasadami, dotyczy to na przykład kwasu nitrokarbonowego lub siarkowego. W praktyce jako katalizatory czystych metali stosuje się tylko nikiel Raneya, żelazo-nikiel Raneya, kobalt Raneya i miedź Raneya ze względu na ich stosunkowo niski koszt. Katalizatory metali szlachetnych, takie jak Pt, Pd i stosuje się na ogół przy stężeniu wagowym 0,5 - 5% na nośniku materiału o dużej powierzchni, takim jak węgiel, krzem, tlenek glinu, lub węglany ziem alkalicznych.

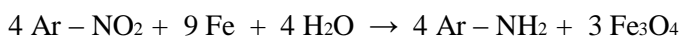
Operacje

W zdecydowanej większości aminy aromatyczne mają niewielkie roczne woluminy (<500 ton) i są produkowane przez uwodornienie okresowe przy użyciu zawiesin katalizatora. Reakcję przeprowadza się w reaktorach ciśnieniowych z mieszaniem, reaktorach zbudowanych ze stali lub ze stali nierdzewnej, lub też reaktorach pętlowych. Reaktory pętlowe wykazują zwiększone przenikanie ciepła i masy oraz lepszą selektywność reakcji, krótsze cykle okresowe i większą wydajność produkcyjną. Ponadto, użycie katalizatora jest często mniejsze. Kolejność dodawania zależy od poszczególnych reagentów. Po zakończeniu procesu, mieszaninę reakcyjną chłodzi się, a katalizator usuwa poprzez filtrację.

2.5.11.2 Redukcja żelazem

Reakcja chemiczna

Redukcję związków nitroaromatycznych przeprowadza się w obecności niewielkiej ilości kwasu (HCl, H₂SO₄, HCOOH, CH₃COOH), zgodnie z poniższym równaniem reakcji:



Kwas używany jest do aktywacji żelaza. Z kwasu uzyskuje się tylko 2 - 3% wodoru, podczas gdy 97 - 98% wodoru pochodzi z wody.

Operacje

Zwykle związek nitroaromatyczny dodaje się do mieszaniny żelaza/wody/kwasu (nadmiar żelaza około 15 - 50%), często w obecności rozpuszczalnika organicznego (toluenu, ksylolu, alkoholi), po czym mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Zależnie od reaktywności związku aromatycznego może być wymagana inna kolejność dodawania. W niektórych przypadkach pomija się dodanie kwasu (neutralna redukcja żelaza). Należy unikać nadmiaru niezredukowanego związku nitrowego i zbadać końcową mieszaninę pod kątem jego całkowitego braku. Po zakalizowaniu za pomocą sody bezwodnej (bezwodny węgiel sodu) w celu wytrącenia rozpuszczalnego żelaza, związki żelaza eliminuje się przez filtrację.

2.5.11.3 Redukcja siarczku alkalicznego

Reakcja chemiczna

Redukcja siarczku alkalicznego jest reakcją łagodną i selektywną przebiegającą według poniższego równania bez ścisłej stechiometrii:



Pozostałe wykorzystywane czynniki redukujące to Na_2S lub NaSH , które także dają $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}$. Do równania można dodać siarkę w celu zmniejszenia wymaganej ilości siarczku.

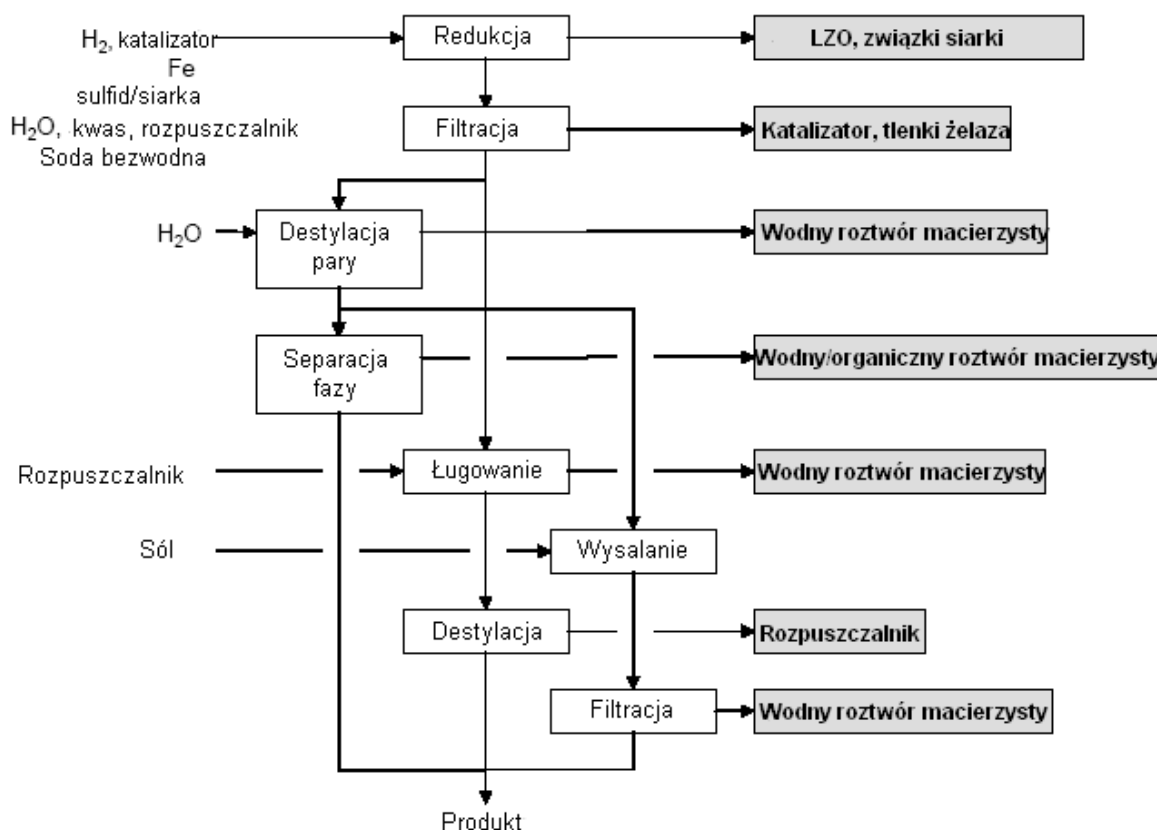
Operacje

Rozcieńczony wodny siarczek dodaje się do roztworu lub emulsji nitro związku. Temperatury (w zakresie od 80 - 100 °C) oraz stężenia zależą od reaktywności związku nitroaromatycznego. W przypadku selektywnej redukcji związków polinitrowych unika się nadmiaru siarczku.

2.5.11.4 Obróbka produktu

Rysunek 45 przedstawia kolejność operacji dla redukcji związków nitroaromatycznych, potencjalne materiały początkowe i powstałe w wyniku ich użycia odpady. Obróbka zależy od właściwości otrzymanej aminy. Powszechnie używanymi metodami obróbki są:

- separacja jako ciecz
- chłodzenie i wysalanie
- destylacja parą wodną
- ekstrakcja rozpuszczalnikiem organicznym oraz
- w razie konieczności, regulacja pH



Rysunek 45. Typowy przebieg operacji dla reakcji redukcji aromatycznego nitro związku
Możliwe surowce (po lewej) i powstałe w wyniku ich użycia odpady (oznaczone szarym tłem)

2.5.12 Sulfonowanie

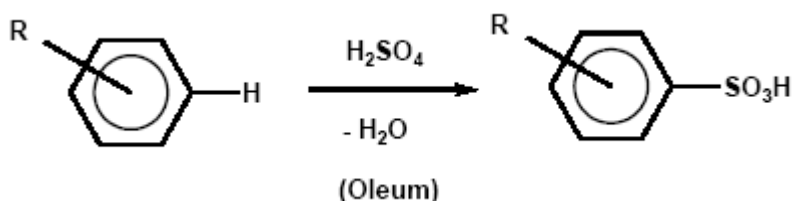
[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, i Kuechler Winnacker, 1982, 46, de Ministerio Medio Ambiente, 2003]

Aby uzyskać informacje na temat kwestii ochrony środowiska i przerobu odpadów, zobacz rozdział 4.3.2.8.

Bezpośrednie wprowadzenie grupy kwasu sulfonowego do układu aromatycznego jest jedną z najważniejszych reakcji w przemysłowej chemii organicznej. Daje to wysoką wydajność przy stosunkowo łagodnych warunkach i zazwyczaj ściśle określone związki pochodne. Kwasy arylosulfonowe wykorzystywane są głównie jako związki pośrednie do wytwarzania barwników, środków owadobójczych, środków farmaceutycznych, plastyfikatorów, wybielaczy optycznych, itp. Wśród typowych surowców są także związki fluorowcowane, co przyczynia się do obecności ładunków AOX w strumieniach ścieków.

Reakcja chemiczna

Reakcję sulfonowanie zwykle przeprowadza się za pomocą stężonego kwasu siarkowego w nadmiarze od około 50 do 100% lub przy użyciu oleum. Ze względu na podstawowe zasady elektrofilowej aromatycznego podstawienia, produkt jest mieszaniną docelowych cząsteczek i izomerów. Reakcja jest odwracalna, a wydajność i dystrybucja izomerów zależy od warunków w jakich ona się odbywa (np. temperatura, eliminacja wody reakcyjnej za pomocą destylacji azeotropowej lub dodanie chlorku tionylu).



Rysunek 46. Sulfonowanie aromatycznego układu

Większa temperatura i eliminacja wody reakcyjnej także sprzyjają tworzeniu się produktów ubocznych w postaci sulfonów. Zależnie od reagentów (związek aromatyczny, H_2SO_4 , oleum) i temperatury, efekty utleniania wywołane przez kwas siarkowy lub trójtlenek siarki mogą prowadzić do niepożądanych reakcji utleniania.

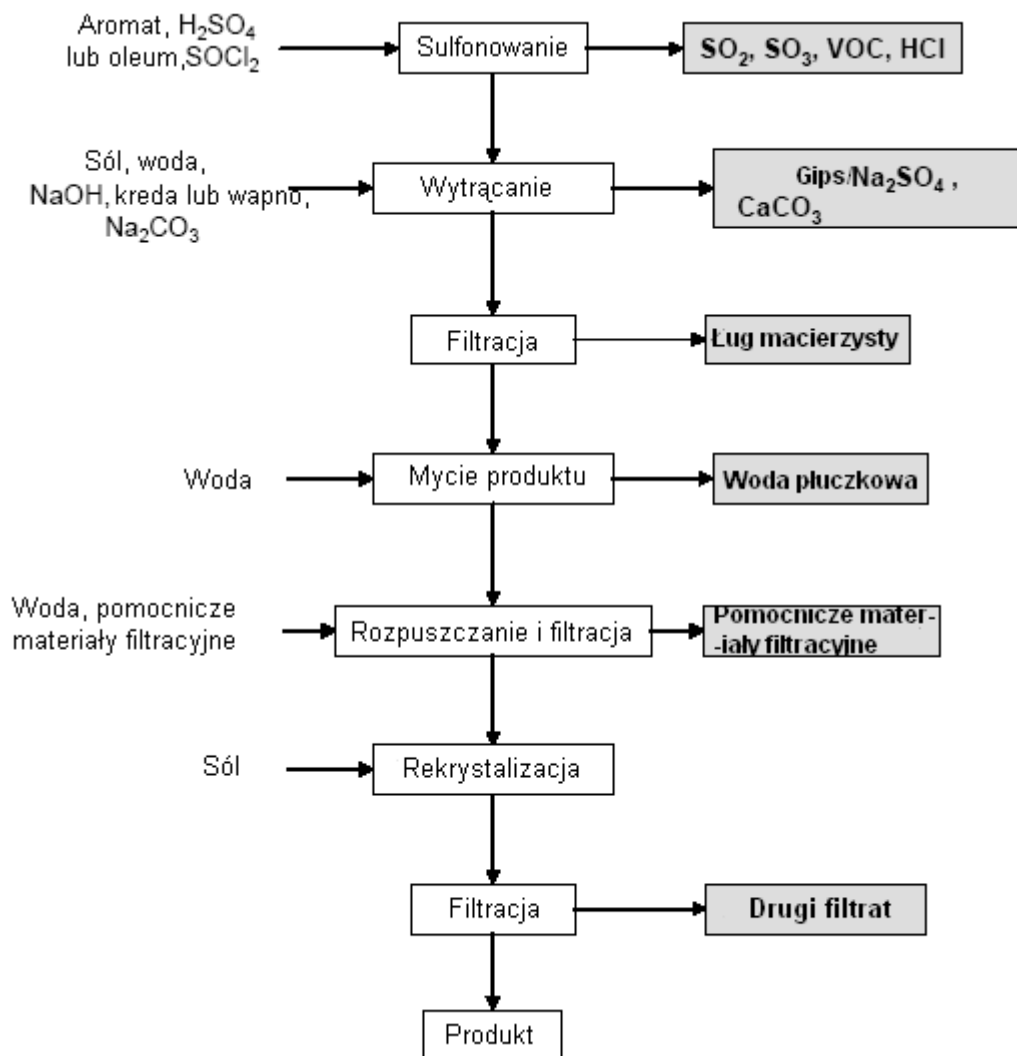
Operacje

Rysunek 47 przedstawia typowy przebieg operacji sulfonowania, potencjalnie używane surowce i związane z ich użyciem odpady. Reakcję przeprowadza się w temperaturze od około 60 do 90°C, w staliwie lub emaliowanych stalowych zbiornikach. Czynniki sulfonujące podawany jest do zbiornika, po czym dodaje się związek aromatyczny, a przebieg reakcji kontrolowany jest za pomocą profili temperaturowych lub dozowania.

Po zakończeniu reakcji, porcję materiału przenosi się do wody, co powoduje uwolnienie nieprzereagowanych związków aromatycznych. Masa rozcieńczonego roztworu siarczanowego ulega schłodzeniu, a wolny kwas oddziela się za pomocą filtracji. W celu dalszego oczyszczenia, konieczne może być przeprowadzenie rekryształizacji.

Jeśli wolny kwas jest zbyt rozpuszczalny i nie można przeprowadzić izolacji w ten sposób, stosuje się pozostałe techniki, takie jak:

- wysalanie za pomocą siarczanu sodu lub chlorku sodu
- krystalizację z kontrolą temperatury lub
- ekstrakcję reaktywną



Rysunek 47. Typowy przebieg operacji sulfonowania
Potencjalne surowce (po lewej) i powstałe w wyniku ich użycia odpady (oznaczone szarym tłem)

W procesie ekstrakcji reaktywnej nieprzereagowany kwas siarkowy jest odzyskiwany przez przekształcenie kwasu arylosulfonowego w jego sól amonową z długołańcuchową aminą alifatyczną. Sól oddziela się od kwasu siarkowego w ramach fazy ciekłej, a następnie przekształca za pomocą roztworu wodorotlenku sodu w roztwór siarczanu sodu i aminę, gdzie ta ostatnie może być oddzielona w postaci fazy ciekłej i wykorzystana ponownie. W ten sposób uzyskuje się sulfoniany praktycznie wolne od soli nieorganicznych.

Inne metody izolacji są oparte na zobojętnieniu nadmiaru kwasu siarkowego przez dodanie węglanu wapnia lub wodorotlenku sodu. Prowadzi to do dużych ilości gipsu („wapnowania” lub

„kredowania”) lub siarczanu sodu, którego usuwa się w stanie gorącym. W przypadku wapnowania, rozpuszczony arylosiarczan wapnia jest następnie poddawany działaniu sody i wytrącony węglan wapnia odsącza się przez filtrację. Przesącz zawiera arylosiarczan sodu.

2.5.13 Sulfonowanie za pomocą SO₃

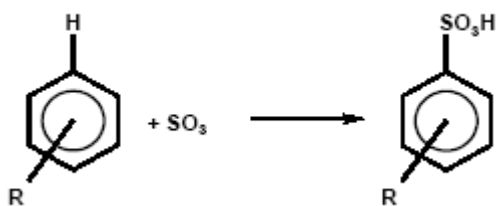
[15, Köppke, 2000]

Aby uzyskać informacje na temat kwestii ochrony środowiska i przerobu odpadów, zobacz rozdział 4.3.2.9.

Sulfonowanie za pomocą SO₃ wykorzystuje się w produkcji mniejszej liczby aromatycznych kwasów siarkowych produkowanych w dużej ilości.

Reakcja chemiczna

Rysunek 2.27 przedstawia reakcję sulfonowania za pomocą SO₃. Reakcja ta nie prowadzi do tworzenia wody reakcyjnej i wykazuje większą selektywność, jeśli prowadzi się ją w niskich temperaturach.



Rysunek 48. Sulfonowanie za pomocą SO₃

Reakcje niepożądane:

- tworzenie sulfonylów
- tworzenie izomerów
- tworzenie produktów ubocznych utleniania.

Jeśli reakcja prowadzona jest w fazie ciekłej, funkcję rozpuszczalników pełnią związki fluorowcowane (np. chlorek metylenu lub dichloroetan).

Operacje

Rysunek 49 oraz rysunek 50 przedstawiają typowy przebieg operacji, potencjalne materiały wejściowe wejść i związane z ich użyciem odpady powstałe w reakcji fazy ciekłej i reakcji pomiędzy gazem a cieczą.

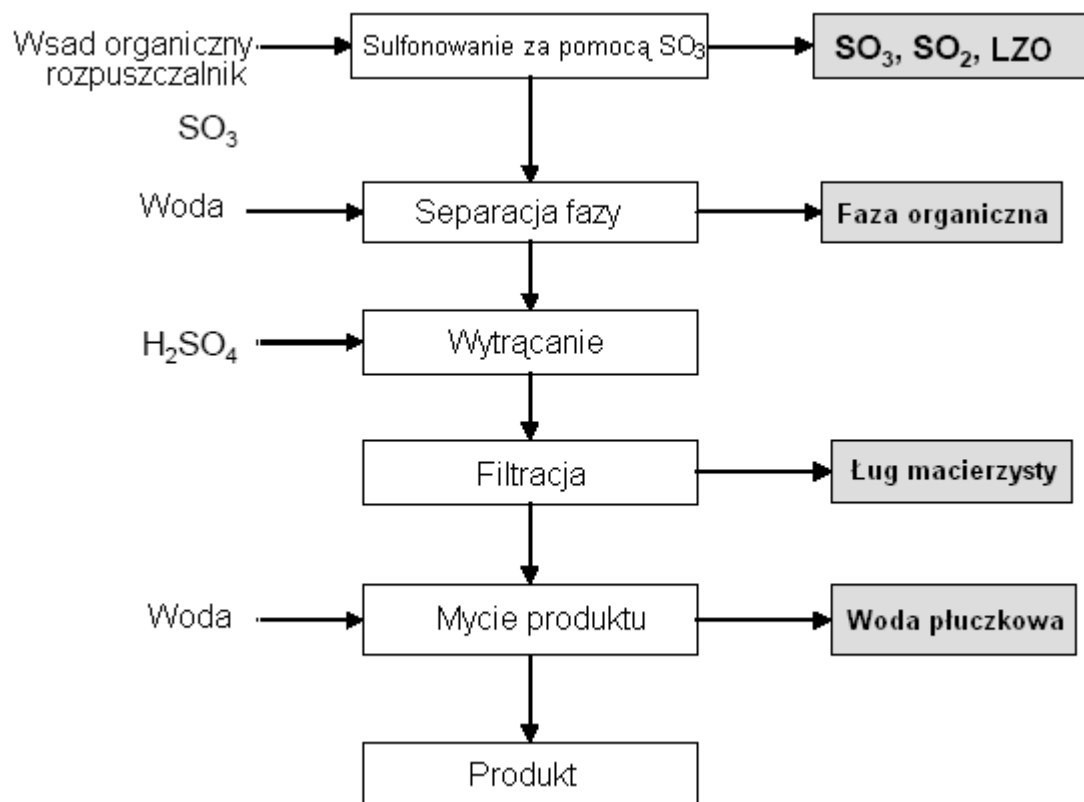
Reakcja w fazie ciekłej

Zarówno wsadowy materiał organiczny jak i SO₃ rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych (np. chlorku metylenu lub dwuchloroetan) i dodaje się je do reaktora w sposób ciągły. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną przenosi się do wody i

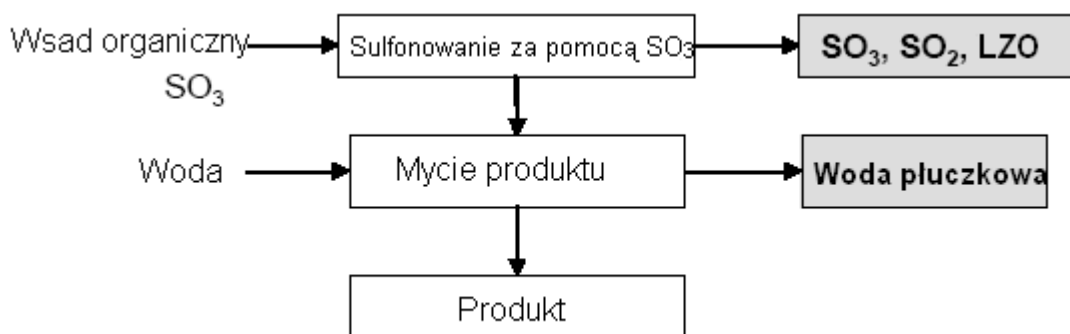
Reakcja gaz-ciecz

W zależności od lokalnych warunków, gaz SO₃ uzyskuje się bezpośrednio z zakładu kwasu siarkowego lub generuje się go przez spalanie siarki. Reakcję przeprowadza się zwykle w reaktorach ze spływającą warstwą cieczy. W wielu przypadkach wykonywanie

ochładza. Faza organiczna zostaje oddzielona i produkt wytrąca się z fazy wodnej przez chłodzenie i dodanie kwasu siarkowego z późniejszą filtracją. dalszych etapów obróbki nie jest konieczne.



Rysunek 49. Sulfonowanie za pomocą SO₃ w fazie ciekłej



Rysunek 50. Sulfonowanie za pomocą SO₃ w reakcji gaz-ciecz

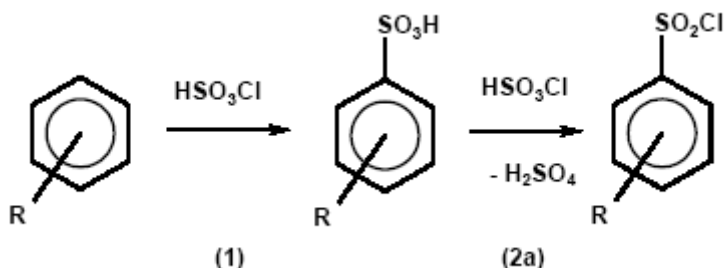
2.5.14 Sulfochlorowanie za pomocą kwasu chlorosulfonowego

[15, Köppke, 2000]

Sulfochlorowanie prowadzi do powstania siarkochlorków organicznych, które działają jako związki pośrednie dla różnych związków wysokowartościowych głęboko przetworzonych, np. sulfonamidów, hydrazydów sulfonowych, estrów sulfonowych, kwasów siarkowych, sulfonów i tiofenoli.

Reakcja chemiczna

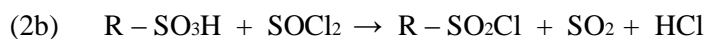
Sulfochlorowanie odbywa się w reakcji dwuetapowej zgodnie z poniższym schematem:



Rysunek 51. Sulfochlorowanie kwasem chlorosulfonowym

Etap (1) przedstawia reakcję sulfonowania przebiegająca w podobny sposób do opisanej w rozdziale 2.5.13. Odwracalnym drugim etapem reakcji jest chlorowanie i zazwyczaj przeprowadza się je z nadmiarem kwasu chlorosulfonowego.

Chlorek tionylu można zamiennie zastosować w drugim etapie zgodnie z poniższym równaniem:



Reakcje niepożądane:

- Tworzenie sulfonów (np. 35% w przypadku chlorobenzenu)
- Tworzenie izomerów
- Tworzenie innych produktów fluorowcowania.

Operacje

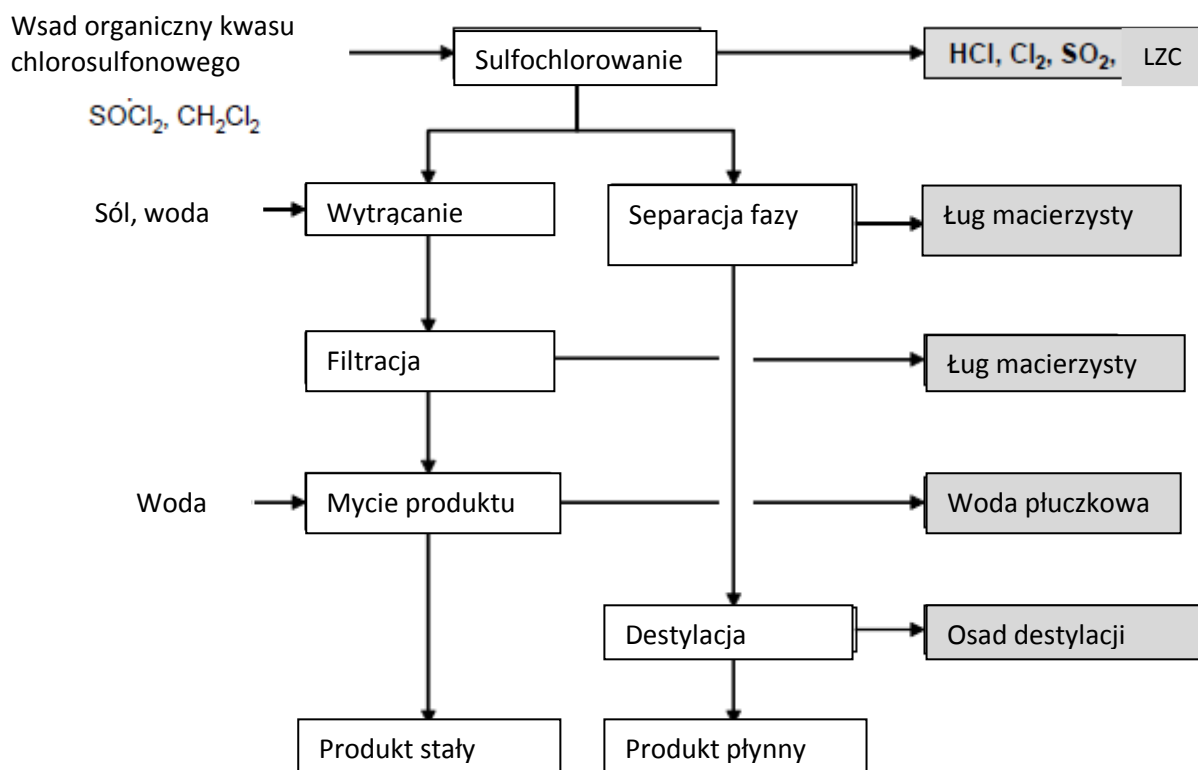
Rysunek 52 przedstawia typowy przebieg operacji sulfochlorowania.

Do staliwa lub emaliowanego stalowego naczynia wprowadza się kwas chlorosulfonowy i związek aromatyczny o stężeniu molowym 10 - 25% ulega zmieszaniu w temperaturze 25 - 30 °C, po czym odbywa się sulfonowanie związku aromatycznego i tworzenie HCl. Egzotermiczne utworzenie chlorku sulfonylu jest inicjowane przez ogrzewanie reagentów do temperatury 50 - 80 °C.

W przypadku związków aromatycznych, które łatwo przyjmują dwie grupy siarkochlorkowe, jak np. anizol, monochlorosulfonowanie przeprowadza się z niewiele większą ilością kwasu chlorosulfonowego niż ilość kalkulowana w niskiej temperaturze (0 °C) w obecności rozcieńczalnika takiego jak dichlorometan.

Temperatura musi być dokładnie kontrolowana w celu zapewnienia równomiernego uwalniania się gazowego HCl. Ponowne uruchomienie mieszadła po przerwaniu dostaw energii elektrycznej jest niebezpieczne i może spowodować wyrzucenie zawartości naczynia w postaci piany.

Produkt wydziela się przez odsączenie mieszaniny reakcyjnej do wody i jednoczesne chłodzenie. Chlorek sulfonylu wytrąca się lub rozdziela w fazie organicznej cieklej.



Rysunek 52. Typowy przebieg operacji sulfochlorowania
Potencjalne materiały wsadowe (po lewej) i związane z ich użyciem odpady (oznaczone szarym tłem)

2.5.15 Reakcja Wittiga

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999], * 003F *

Reakcja Wittiga jest powszechnie stosowana w produkcji witamin, karotenoidów, leków farmaceutycznych i antybiotyków. Zakład *003F* wykorzystywał reakcje Wittiga do produkcji zapachów, ale nie jest to już dłużej możliwe ze względu na trudności z obsługą odpadów.

Reakcja chemiczna

Reakcji Wittiga prowadzi do utworzenia podwójnego wiązania w trzech etapach:

- (1) $R' - CH_2 - Cl + P(C_6H_5)_3 \rightarrow R' - CH_2 - P^+(C_6H_5)_3 Cl^-$
- (2) $R' - CH_2 - P^+(C_6H_5)_3 Cl^- \rightarrow R' - CH = P(C_6H_5)_3$
- (3) $R' - CH = P(C_6H_5)_3 + R'' - CHO \rightarrow R' - CH = CH - R'' + O = P(C_6H_5)_3$

Etap deprotonowania (2) wymaga baz np. węglanu metalu alkalicznego lub amin. Reakcję przeprowadza się w rozpuszczalnikach organicznych takich jak alkohole lub DMF, lub też w roztworach wodnych.

Wysoką wydajność osiąga się w łagodnych warunkach reakcyjnych. Jednak wiąże się to z koniecznością użycia równomolowych ilości trifenylofosfiny (TPP), co z kolei powoduje powstawanie nieaktywnego tlenku trifenylofosfiny (TPPO).

Operacje

Ze względu na to, że reakcje Wittig'a są zróżnicowane, nie istnieje uniwersalna metoda ich przeprowadzania. Wytwarzanie każdego związku jest traktowane indywidualnie oceniając związane z tym czynniki chemiczne, techniczne i ekonomiczne.

2.5.16 Procesy z udziałem metali ciężkich

[1, Hunger, 2003, 6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker i Kuechler, 1982, 51, UBA, 2004], *018A,I*, *015D, I, O, B*

Metale ciężkie uczestniczą w syntezie chemicznej:

- jeśli surowiec lub produkt zawiera metale ciężkie
- jeśli metale ciężkie stosowane są jako środki pomocnicze (na przykład, katalizatory, substancje biorące udział w układach redoks).

Tabela 29 przedstawia przegląd procesów uwzględniających wykorzystanie metali ciężkich.

	Metal	Rozpuszczalniki	Czynnik
Metalizacja w celu uzyskania metali chelatowych			
związki kompleksowe 1:1 lub 1:2 w celu uzyskania barwników azowych	Chrom Nikiel Kobalt Miedź	Woda Rozcieńczony NaOH Kwas mrówkowy Formamid	Cr2O3 CrCl3*6H2O K2Cr2O7*2H2O/glukoza Mrówczan Cr Salicylat NaKCr CoSO4*7H2O/NaNO2 CuSO4*5H2O CuCl2
Procesy jednostkowe			
Utleniania	Mangan Chrom Molibden		MnO2 CrO3
Redukcje	Cynk Miedź Rtęć Cyna		
Uwodornienie	Nikiel		Nikiel Raney'a
Katalizatory			
	Nikiel Miedź Kobalt Mangan Pallad Platyna Ruten Bizmut Tytan Cyrkon		Metale, tlenki metali, chlorki lub octany, karbonylki

Tabela 29. Typowe procesy z udziałem metali ciężkich

Kwestie dotyczące ochrony środowiska

Tabela 30 podaje kilka przykładowych danych na temat odpadów powstałych w wyniku procesów z udziałem metali ciężkich.

Metale ciężkie nie ulegają rozkładowi, lecz zostają adsorbowane do osadu lub przepuszczone przez oczyszczalnię ścieków. Ciężkie ładunki metali w osadach ściekowych stwarzają problemy utylizacyjne, a zatem należy liczyć się z większymi kosztami ich utylizacji i obróbki.

Najkorzystniejszym rozwiązaniem jest skierowanie katalizatorów zawierających metale szlachetne do firm recyklingowych.

Zazwyczaj stosowanym środkiem w celu zapobiegania obniżeniu i zanieczyszczeniu/emisji osadów jest obróbka wstępna stężonych odpadów poprzez na przykład:

- wymianę jonową
- wytrącanie/filtrację
- ekstrakcję reaktywną.

Redukcja katalityczna za pomocą Ni Raney'a *018A,I*			
Ług macierzysty po filtracji	Nikiel	1,84 kg na partię	0,92 mg/l ⁱ
ⁱ Obliczone stężenie po rozpuszczeniu do całkowitego wycieku o objętości 2000 m ³ bez zastosowania obróbki wstępnej			

Tabela 30. Przykładowe dane dotyczące odpadów powstałych w wyniku procesów z udziałem metali ciężkich

2.6 Fermentacja

[2, Onken, 1996, 15, Köppke, 2000, 18, CEFIC, 2003, 25, Kruse, 2001]

Termin „fermentacja” oznacza operacje procesu wykorzystujące zmiany chemiczne wywoływane przez żywy organizm lub enzym, zwłaszcza bakterie lub drobnoustroje występujące w drożdżach, pleśniach, grzybach w celu wytworzenia określonego produktu. Przemysłowe procesy mikrobiologiczne to w większości ulepszenia lub modyfikacje reakcji metabolicznych, które są już przeprowadzane przez mikroorganizmy.

Zastosowanie fermentacji obejmuje, między innymi, produkcję i modyfikację antybiotyków U-laktamu, penicylin i cefalosporyn, tetracyklin, a także alkaloidów i aminokwasów.

Przemysłowa produkcja antybiotyków rozpoczyna się badaniem przesiewowym dla generatorów antybiotyków. Nowy generator antybiotyków może być genetycznie zmodyfikowany w celu zwiększenia wydajności do poziomów dopuszczalnych dla rozwoju gospodarczego. Te „organizmy zmodyfikowane genetycznie” (GMO) wymagają podjęcia szczególnych środków na mocy dyrektywy 90/219/EWG i dyrektywy 90/220/EWG, i są wyłączone z definicji substancji opisanej w dyrektywie IPPC. Muszą one (z wyjątkami) być zobojętnione przed przeprowadzeniem ich utylizacji. W praktyce, proces produkcyjny po etapie fermentacji powoduje zniszczenie organizmu produkcyjnego doprowadzając do jego niezdolności do przetrwania w środowisku. W przypadku bezskutecznego zobojętnienia organizmów, może być konieczne przeprowadzenie oddzielnego etapu dezaktywacji, na przykład za pomocą sterylizacji parowej lub dezaktywacji chemicznej.

Technologia fermentacji korzysta niekiedy z mikroorganizmów chorobotwórczych.

2.6.1 Operacje

Rysunek 53 przedstawia typowy przebieg fermentacji, niektóre potencjalne materiały wsadowe i związane z ich użyciem odpady.

Surowce i etap wysiewania

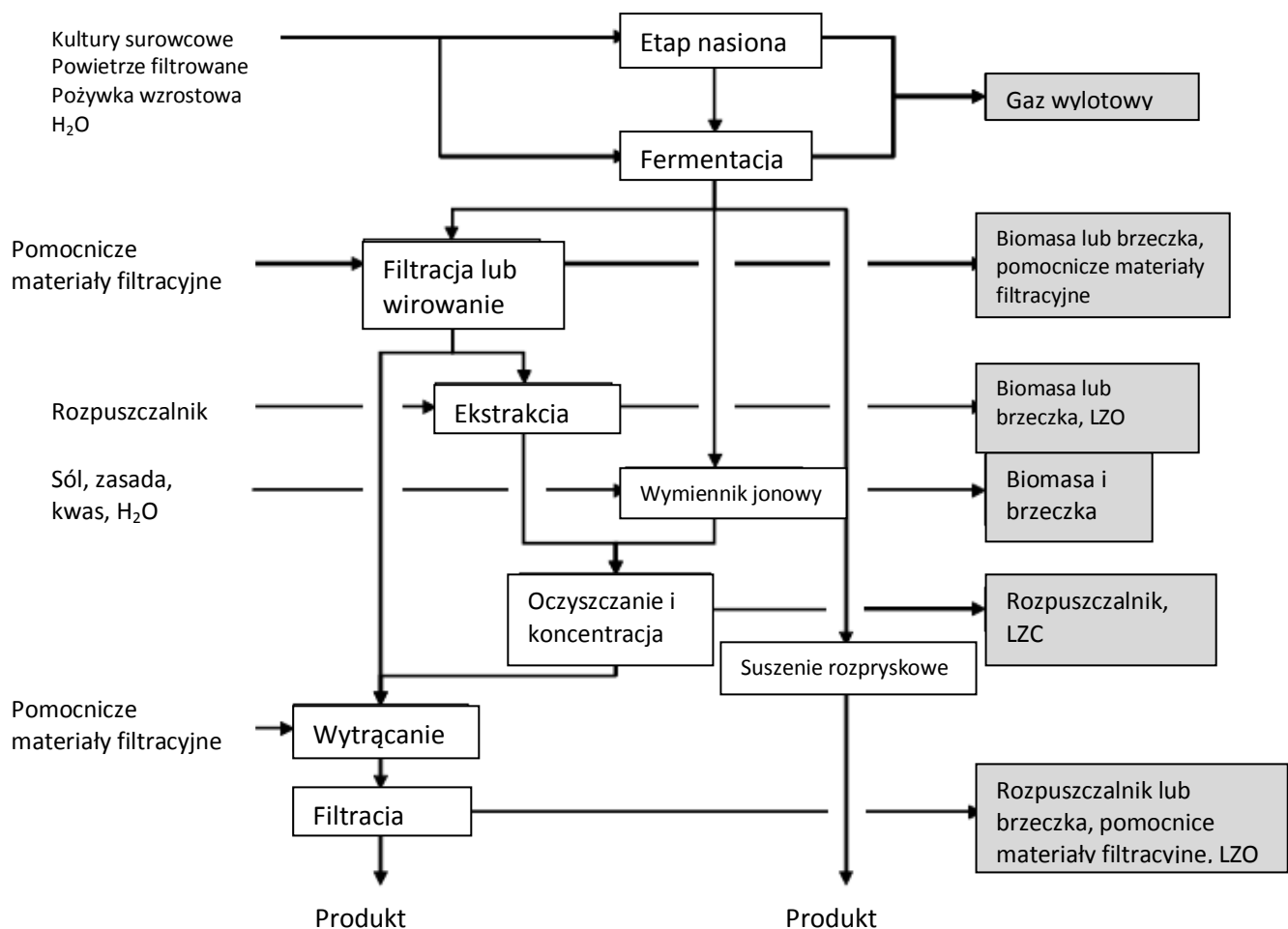
W wielkoskalowej fermentacji antybiotyków można wyróżnić kilka etapów zwanych „fazami zalążkowymi”, które prowadzą do końcowego etapu produkcji. Celem faz zalążkowych jest najprościej rzecz ujmując opracowanie coraz większej i bardziej witalnej populacji mikroorganizmów, nie podejmując na tym etapie próby wyprodukowania jakiegokolwiek antybiotyku. Każda faza zalążkowa służy do inokulacji następnej, podczas gdy czasy procesu poszczególnych faz zalążkowych są zazwyczaj krótsze niż czas końcowego etapu produkcji.

Wczesne fazy zalążkowe przeprowadzane są na skalę laboratoryjną i obejmują przygotowanie zaczynowych kultur, które następnie wykorzystuje się do inokulacji większych zbiorników fermentora (od pewnej objętości do 50 m³ lub większej) zawierających sterylną pożywkę.

Surowce używane jako pożywka wzrostowa w procesie fermentacji to głównie ciecz przechowywane luzem, na przykład wyciąg namokowy kukurydzy, olej rzepakowy i hydrolizat skrobi. Tego rodzaju surowce są nielotne i nie wymagają podjęcia szczególnych środków ostrożności w zakresie ich transportu i dozowania do naczyń fermentacyjnych. Duże zbiorniki magazynowe dla tych materiałów są zazwyczaj dostarczane z wtórną obudową bezpieczeństwa i sygnałami alarmującymi o zbyt wysokim poziomie zawartości, aby zapobiec ich przepełnieniu. Inne masowe surowce stałe dozuje się z worków i dawkuje do pożywki fermentora w niewielkich ilościach. W celu zapewnienia bezpieczeństwa operatorom obszar dozowania wyposażony jest w system ekstrakcji powietrza, w którym ekstrahowane powietrze przechodzi przez płuczkę pyłową przed wypuszczeniem do atmosfery. Alternatywnym rozwiązaniem jest obszar dozowania zbudowany z zamkniętych systemów, które są wolne od pyłu i nie stanowią niebezpieczeństwa dla operatorów. Sprzęt i pożywkę wzrostową sterylizuje się w temperaturze powyżej 120 °C przez okres 20 minut.

Etap fermentacji

Etap fermentacji przeprowadza się w dużym fermentorze z mieszaniem (od pewnej objętości do 200 m³ lub większej) jako proces okresowy z napowietrzeniem. Dozowana pożywka przeznaczona jest do wsparcia jedynie ograniczonego dalszego wzrostu mikroorganizmów i sterylizuje się ją parą w fermentorze. Po sterylizacji, pożywka jest posiewana wraz z bulionem ostatniej fazy zalążkowej. Kolejne sterylizowane składniki pokarmowe dodaje („podaje się”) w sposób ciągły podczas fermentacji w taki sposób, że wzrost mikroorganizmów jest dokładnie kontrolowany, a warunki zostały zoptymalizowane dla produkcji antybiotyku. Cały proces trwa maksymalnie osiem dni.



Rysunek 53 Typowy przebieg fermentacji i końcowej obróbki.

Potencjalne materiały wsadowe (po lewej) i związane z ich użyciem odpady (oznaczone szarym tłem)

Obróbka produktu

Poniższe etapy obróbki zależą od właściwości i położenia produktu. Produkty otrzymuje się poprzez oddzielenie biomasy od pożywki bulionowej w drodze:

- filtracji (filtracji konwencjonalnej lub ultrafiltracji) i ekstrakcji przefiltrowanej pożywki bulionowej rozpuszczalnikiem organicznym połączonej z regulacją pH (np. penicylina G) lub ekstrakcji biomasy z rozpuszczalniki organicznymi (np. sterydy)
- filtracji (filtracji konwencjonalnej lub ultrafiltracji) i wytrącaniu produktu z przefiltrowanej pożywki bulionowej przez regulację pH i/lub przez dodanie substancji pomocniczych (np. tetracyliny)
- regulacji pH i obróbki niefiltrowanej pożywki bulionowej przez wymiennik jonowy (alkaloidy, aminokwasy)
- bezpośrednie suszenie rozpryskowe niefiltrowanej pożywki bulionowej (np. na potrzeby przemysłu paszowego).

Produkty wewnątrzkomórkowe wymagają przeprowadzenia przed ekstrakcją dodatkowego mechanicznego etapu niszczenia komórek.

Kolejne etapy mogą być przeprowadzone w celu optymalizacji czystości lub stężenia. Metody spośród których można dokonać wyboru to:

- parowanie
- ultrafiltracja
- chromatografia i/lub wymiana jonowa
- odwrócona osmoza.

Po oczyszczeniu, produkt otrzymuje się w wyniku konwencjonalnej krystalizacji i suszenia.

2.6.2 Kwestie środowiskowe

Tabela 31 zawiera przykładowe dane dla odpadów powstałych w wyniku fermentacji. Aby zapoznać się z przykładami dotyczącymi strumieni ścieków powstałych w wyniku fermentacji, zobacz rozdział 4.3.2.11. Rysunek 54 przedstawia stosowane techniki zmniejszenia emisji zanieczyszczeń. Główne odpady, które powstają w wyniku procesów fermentacji to:

- Biomasy potencjalnie zawierające czynne składniki farmaceutyczne oraz pomocnicze substancje filtracyjne
- Filtrowana pożywka bulionowa, potencjalnie zawierająca czynne składniki farmaceutyczne oraz pomocnicze substancje strąceniowe
- spaliny z faz zalążkowych oraz faz fermentacji zawierające aerozol bulionowy, prawdopodobnie o nieprzyjemnym zapachu
- LZO powstałe w wyniku użycia rozpuszczalników
- duże ilości strumieni ścieków.

Jeśli biomasa jest klasyfikowana jako niebezpieczna, niezbędne jest przeprowadzenie obróbki w celu zmniejszenia jej aktywności do poziomu niższego niż 99,99%. Zubożenie przeprowadza się, na przykład, w drodze obróbki cieplnej, za pomocą środków chemicznych lub przez zastosowanie wyparek próżniowych w temperaturze w zakresie od 85 do 90°C. Alternatywnym rozwiązaniem jest spalanie niebezpiecznej biomasy, w tym przypadku urządzenie spalające musi pracować w temperaturze powyżej 1100°C, przy minimalnym czasie oddziaływania dwóch sekund w celu uzyskania dopuszczalnej wydajności niszczenia. Jeśli biomasa jest klasyfikowana jako bezpieczna, na ogół jej zubożenie nie jest konieczne, chyba że obligują do tego odpowiednie przepisy krajowe.

Przesączone bulion zazwyczaj poddaje się obróbce w biologicznej oczyszczalni ścieków.

Gazy odpadowe z nasion i etapy fermentacji zawiera pomiędzy 1,5 i 2,5% v / v węgiel Dwutlenek oraz - w przypadku gdy nie są używane filtry - ślady bulionu w postaci aerozolu. Często w przypadku ryzyka rozbryzania lub wyrzucenia piany na otwór wylotowy używa się detektora wewnętrzzbiornikowego w celu automatycznego zamknięcia zaworu wylotowego lub kontrolowania dodawanej ilości środka przeciwpieniącego, Każdy zawór wylotowy fermentora może być wspierany przez odpylacz cyklonowy. W razie potrzeby stosuje się utlenianie termiczne.

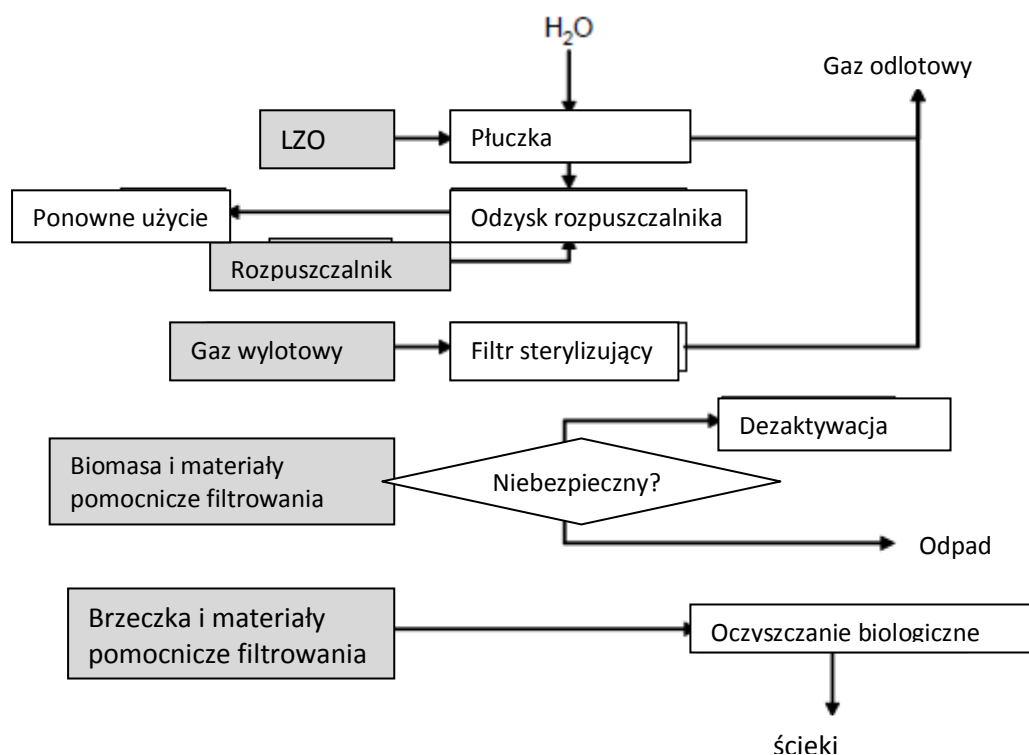
Odpad	Właściwości
[15, Köppke, 2000]	
Gaz wylotowy	Od 0,5 do 1 m ³ na m ³ fazy ciekłej oraz na minutę

Tabela 31. Przykładowe dane dotyczące odpadów pofermentacyjnych

Zanieczyszczenia fermentacyjne o nieprzyjemnym zapachu mogą wymagać przemywanie gazu kominowego podchlorynem, za pomocą adsorpcji węgla, lub też filtrami biologicznymi. W ramach tych technik, zastosowanie płuczek chemicznych będzie wymagać wydmuchania niewykorzystanych środków chemicznych, co z kolei zrodzi potrzebę przeprowadzenia obróbki zanieczyszczeń przed ich

utilizacją. Systemy te zazwyczaj obciążone są wysokimi kosztami utrzymania. Adsorpcja węglowa jest odpowiednia dla ładunków o niewielkim zanieczyszczeniu jedynie w celu zapewnienia dopuszczalnej żywotności węgla, a także wysokiej wilgotności spalin wyprowadzanych z fermentora, w szczególności podczas cyklu sterylizacji, który może zakłócić procesu adsorpcji na węglu. Adsorbent węglowy są mechanicznie proste i mogą osiągnąć stałą wysoką wydajność usuwania zapachów. Biofiltry są proste przy stosunkowo niskich kosztach inwestycyjnych, ale gorące spaliny wyprowadzane z fermentora podczas cyklu sterylizacji wymagają chłodzenia do temperatury pomiędzy 25 i 35 °C.

Urządzenia stosowane do krystalizacji, filtrowania, suszenia i mieszania są odpowietrzane do atmosfery poprzez płuczkę z chłodzoną wodą przy jednoczesnym usunięciu rozpuszczalnika z roztworu płuczki poprzez destylację. Zużyte rozpuszczalniki można zregenerować i wykorzystać ponownie.



Rysunek 54 Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla odpadów pofermentacyjnych

2.7 Działania powiązane

2.7.1 Forma użytkowa

Wiele produktów syntezy chemicznej, jak na przykład barwniki/pigmenty, biocydy/środki ochrony roślin lub materiały wybuchowe występują w postaci preparatów, mieszanin lub znormalizowanych zawiesin.

Zakłady zajmujące się wytwarzaniem takich produktów mogą być technicznie związane z jednostką syntezy oraz prawdopodobnie z tym samym rytmem kampanii produkcji/operacji okresowych, potencjalnie powodując następujące zanieczyszczenia:

- LZO ze szczątkowych ilości rozpuszczalnika
- pyły powstałe w wyniku użytkowania
- woda płuczka z płukania/czyszczenia
- strumienie ścieków z dodatkowych operacji rozdzielania.

Tabela 32 podaje kilka przykładów odpadów powstałych w wyniku działań związanych z wytworzeniem poszczególnych form użytkowych.

Rodzaj odpadu	Właściwości	
Gaz wylotowy powstały w skutek wytworzenia gazu pędnego	LZO	*063E* *064E*
Gaz wylotowy powstały z wytworzenia formy użytkowej środka ochrony roślin	Pył zawierający składnik aktywny	*058B*
Strumienie odpadów powstałe w wyniku płukania i czyszczenia miejscowego w procesach mianowania barwników	Ubytek produktu - 0,1%	*060D,I*

Tabela 32. Typowe przykłady odpadów powstałych w wyniku działań związanych z wytworzeniem poszczególnych form użytkowych

2.7.2 Ekstrakcja z naturalnych materiałów

[62, komentarze D1, 2004], *065A, I*

Zobacz również rozdział 4.1.5.1 „Ekstrakcja z naturalnych produktów za pomocą ciekłego CO₂” oraz rozdział 4.1.5.2 „Ekstrakcja przeciwaprowadowa”.

Ekstrakcja jest ważnym procesem dla uzyskania surowców naturalnych. W typowej konfiguracji, substancja docelowa (np. kwasy garbnikowe, alkaloidy, sole chininy, dodatki do żywności, API lub produkty pośrednie dla API, dodatki do kosmetyków) jest uzyskiwana z materiałów naturalnych (np. z liści, kory, narządów zwierząt) przy użyciu rozpuszczalnika i przygotowana do dalszej obróbki przez jego oddestylowanie.

Wydajność ekstrakcji materiałów roślinnych może być od 10 do 0,1%, a nawet mniejsza w zależności od użytej techniki procesu, jakości materiału roślinnego i pożądaných związków. Wiąże się to z dużą ilością odpadów w stosunku do produktu końcowego. Aby zmniejszyć ilość odpadów ważne jest maksymalne poprawienie wydajności ekstrakcji, np. przez ekstrakcję przeciwaprowadową.

W celu maksymalizacji ponownego wykorzystania odpadów materiałów roślinnych, np. przez kompostowanie i dalsze wykorzystanie w formie odżywki dla gleby, ważne jest, aby zbadać i użyć ekstrakcji niechlorowanych biodegradalnych rozpuszczalników. Ponowne wykorzystanie wyekstrahowanego bulionu fermentacyjnego lub odpadów roślinnych w przemyśle paszowym często nie jest możliwe ze względu na pozostałości szkodliwego materiału roślinnego lub szczątkowe ilości API.

Rozpuszczalnik jest ponownie wykorzystany przetwarzając odpady zakładu przez pośrednie ogrzewanie parą wodną i/lub wtrysk pary, kondensację rozpuszczalnika, a następnie jego oczyszczanie przez destylację. Ścieki pochodzące z dalszego oczyszczania np. z ekstrakcji ciecz-ciecz i przeniesienia fazowego mogą być zabarwione ciemnym kolorem i nieść duży ładunek ChZT nie ulegającego biodegradacji ze względu na materiały rozpuszczalne wielkocząsteczkowe materiały zakładu (ligniny, taniny).

Tabela 33 podaje kilka przykładów odpadów poekstrakcyjnych.

Rodzaj odpadu	Właściwości	
Ścieki z ekstrakcji ciecz-ciecz	Duży ładunek ChZT nie podlegających degradacji (ligniny, taniny)	*065A,I*
Ekstrahowany fermentacyjny bulion		
Odpady zakładu		*065 A,I* *006A,I*

Tabela 33. Typowe przykłady odpadów poekstrakcyjnych

3 AKTUALNE POZIOMY EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ I ZUŻYCIA SUBSTANCJI

Przedstawione dane opierają się na posiadanych informacjach i pochodzą z wielu różnych źródeł. Celowo uniknięto pogrupowania według spektrum produkcyjnego, aby nie przyjmować żadnych założeń na tym etapie.

Ze względu na powszechne obawy dotyczące zachowania poufności, wszystkie zakłady odniesienia mają nazwy umowne (przykład: *199D, O, X*), gdzie liczba może być użyta do identyfikacji zakładu odniesienia w niniejszym dokumencie, a litery wskazują na spektrum produkcji. Listę wszystkich zakładów odniesienia zawiera tabela 9.1.

3.1 Emisje zanieczyszczeń do atmosfery

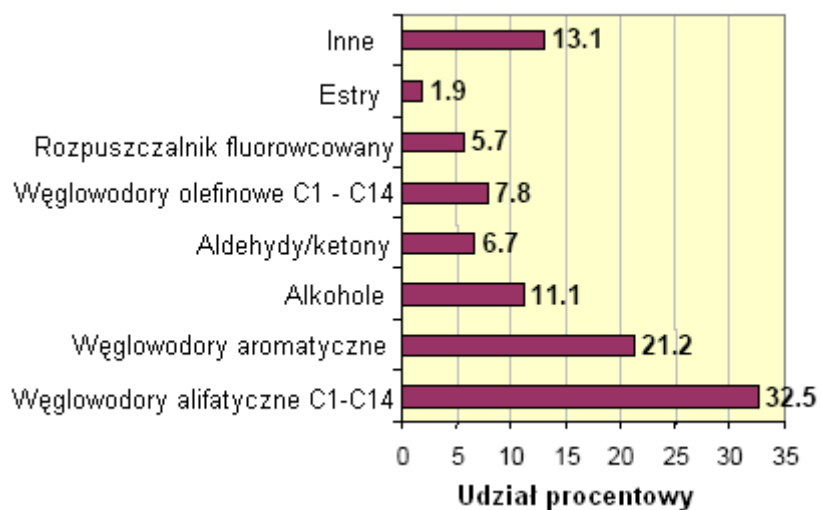
Wartości stężeń i przepływy masy podane w tym rozdziale pochodzą z zakładów odniesienia lub innych odniesień, gdzie nazwa danego zakładu nie została podana. Kluczem do porównania stężeń i przepływu masowego z jednego źródła jest numer zakładu odniesienia (lub, w niektórych przypadkach, odniesienie do literatury).

W miejscach, gdzie zakłady odniesienia wyszczególniono jako źródło, dane na temat stężeń i przepływu masy pochodzą zazwyczaj z raportów monitorowania w tym informacji ogólnych na temat czasów uśredniania/próbkowania, a także informacji, czy próbkowanie jest reprezentatywne (sytuacja produkcyjna). Interpretując podane wartości, należy mieć na uwadze, co następuje:

- średnie czasy wahają się zwykle w przedziale od 30 do 180 minut, podczas gdy w niektórych przypadkach czas próbkowania jest niedostępny
- w miejscach występowania momentów szczytowych lub dużych wahań zarówno czasu uśrednionego jak i poszczególnych próbek, zakresy wartości przedstawiono w tabelach.

3.1.1 Emisje LZO: przegląd

Rysunek 3.1 wskazuje główne rodziny związków LZO i ich względny udział w emisji zanieczyszczeń do atmosfery z sektora związków organicznych głęboko przetworzonych w Hiszpanii [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].



Rysunek 55. Struktura emisji zanieczyszczeń LZO z sektora związków organicznych głęboko przetworzonych w Hiszpanii

3.1.2 Wartości stężeń i wydajności DeNOx

Tabela 34 przedstawia dane dotyczące stężeń zanieczyszczeń do atmosfery w formie wkładu procentowego lub raportu dla zakładów odniesienia.

Odniesienie	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Pyły	LZO	Dioksyny/furany	Wydajność DeNO _x	Źródło punktowe
	mg/m ³							mg C/m ³	ng/m ³	%		
[15, Koppke, 2000]	2.9				0.6	12		5	6	0.09		Utleniacz, dwie płuczki
[15, Koppke, 2000]	0.8							3.3	39			Płuczka (zastąpiona przez utleniacz termiczny)
[15, Koppke, 2000]					0.16				17.5			Elektrofiltr, płuczka
0071A1									32-58			Dwie płuczki
0071A2							1.1		1.2-4.1			Dwie płuczki
0071 A3							6.1		74.1			Dwie płuczki
001 A. I (1)	2.4		0.2		82				100			Płuczka (obecnie zastąpiona przez utleniacz termiczny)
001 A,1(2)	2	0.1	0.1		0.5	164		13	1.6			Trzy spłuczki: HCl. HCl, NaOH/NaHSO ₃ , utleniacz, DeNO _x (mocznik)
008A,1(1)									2.9	0.00		Piec do spopielenia (1200 °C), DeNO _x (NH ₃), płuczka
008A,1(2)									3.1	0.00		Piec do spopielenia (860 °C), DeNO _x (NH ₃), płuczka
008A,1(3)		0.4			3.8		5.9	1.7	0.3	0.00		Piec do spopielenia, DeNO _x (NH ₃), płuczka
008A,1(4)									10			Płuczka (NaOH/NaHSO ₃), kwas octowy
008A,I(5)									4			Dwie płuczki, kondensator (-14 °C), kondensator kriogeniczny (-130 to -145 °C, 200 m ³ /h) toluen, CH ₂ Cl ₂ , benzometyloamina
010AB,D,IX						38			1.1	0.00		Utleniacz termiczny
015D,I,0,B (1)	1	0.3			0.24			1.3	1			Dwie płuczki
015D,I,0,B (2)	0.6				1.6	1.4						Płuczka, obróbka katalityczna
015D,I,03 (3)	0.3				1.6	7.4	5.1	2				Płuczka, trzy etapy
015D,I,0,B (4/1)								2.6				Płuczka
015D,I,0,B (4/2)								1.1				Płuczka
015D,I,0,B (5)								4.1				Odpylacz cyklonowy, płuczka
016AI (1)									108 - 184			Adsorpcja węgla aktywnego
016AI (2)									1.6-18.5			Adsorpcja węgla aktywnego
019AJ (1)	0.37				0.08	25	0.71	1.37	0.6		96	Incinerator, DeNO _x (NH ₃), scrubber nitrogenous solvent loading

Odniesienie	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Pyły	LZO	Dioksyny/ furan	Wydajność DeNO _x	%	Źródło punktowe
019A.I (2)	0.35				0.09	26	0.77	1.19	0.8	0.00			Piec do spopielenia, DeNO _x (NH ₃), płuczka, test na obecność dioksyn
020A,I	0.66	0.11			5.04	124		3.1	0.7	0.03			Utleniacz, DeNO _x (mocznik) płuczka Duży ładunek rozpuszczalnika
024A.I (1)	1						1	1					Dwie płuczki
024A. I(2)	1						1	1					Płuczka
024A, I (3)	0.5						1	0.5					Cztery równoległe płuczki
024A,I VOC1									1688				Dwie płuczki (THF, toluen, CH ₂ Cl ₂ , metanol, i-propanol, heptan)
024AJ VOC2									602				
024AJ VOC3									159				
024AJ VOC4									195				
037AI	1				5	126	1	2	2	0.01			Piec do spopielenia, DeNO _x (mocznik), płuczka
038F									35				Piec do spopielenia
044E						615							Nitroceluloza, regeneracja HNO ₃
045E						307							Płuczka
048AI (1)									279				Płuczka, etanol, metanol
048AI(2)	4												Płuczka
048A,I (2a)								3					Filtr (z magazynowania)
048AI (3)						960							Trzy płuczki: HNO ₃ , H ₂ O, NaOH (z nitracji)
049A.I (1)					2.5				10.8-44.6				Trzy płuczki
049A,I (1a)								0.05					Filtr (z mielenia)
053D.X (1)					1.4	25.6		0.2	1				Utleniacz, filtr elektryczny, filtr workowy
053D.X (2)								1					Filtr workowy, z preparatu
053D.X (3)								1					Filtr workowy, z preparatu
053D.X (4)								0.7					Filtr workowy, z preparatu
055A.I (1)									13-20				Utlenianie katalityczne, tylko toluen i metanol
055AI (2)									5.6				Brak redukcji/regeneracji zanieczyszczeń
055A.I (4)									17.5				Utleniacz termiczny
055A.I (5)						3			0.04				Utlenianie katalityczne (tylko gaz ziemny)
055A,I (6)									42-57				Płuczka: NaOH lub H ₂ SO ₄ , kondensator kriogeniczny, filtr wygładzający
056X	0.2						0.09		1 - 12				Trzy płuczki: H ₂ O, H ₂ SO ₄ , NaOH, adsorpcja aktywnego węgla 2 x 2875 kg

Odniesienie	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Pyły	LZO	Dioksyny/furany	Wydajność DeNO _x	Źródło punktowe
057F(1)	0.23	0.23						0.1	37-177			Płuczka: NaOH (zastąpiony przez utleniacz termiczny)
057F(2)									124-228			Płuczka: NaOH (zastąpiony przez utleniacz termiczny)
057F(3)									38-53			Płuczka: NaOH (zastąpiony przez utleniacz termiczny)
058B(1)								0.3				Filtr tkaninowy (z preparatu)
058B(2)								0.4				Filtr tkaninowy (z preparatu)
059B,I(1)						13			5.4			Utleniacz bez DeNO _x
062E						480						Brak redukcji/regeneracji zanieczyszczeń
063E						425-836						Nitroceluloza, regeneracja HNO ₃ w kaskadzie płuczki
082A,I(1)	3- 7.5								1.3			Utleniacz, płuczka
098E						113-220						Kaskada spłuczki: H ₂ O oraz H ₂ O ₂
101DXX(1)					12	13			9			Cztery centralne płuczki, płuczki zdecentralizowane
101D,I,X(2)								3				Odpylacze cyklonowe, filtry rurowe (z suszenia rozpryskowego)
103A,I,X	1.5											Dwie płuczki: NaOH and H ₂ SO ₄
106A,I(2)	3.7		0.04			430			3	0.005		Utleniacz termiczny , 980 °C, 4000 mVh, czas przebywania 0,7s, brak systemu DeNO _x , płuczka z H ₂ O, NaOH i Na ₂ S ₂ O ₃ , regeneracja ciepła (wytwarzanie pary)
107I,X						80-250						Utleniacz termiczny, 1200 m ³ /h, selektywna redukcja katalityczna (NH ₃)
114A.I	10.4		<55			300			22.5			Utleniacz termiczny 900 - 1000 °C, regeneracja ciepła, 45000 m ³ /h, spłuczka z H ₂ O

Tabela 34. Wartości stężeń i wydajności DeNO_x dla zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery dla wybranych parametrów

3.1.3 Przepływy masy

Tabela 35 przedstawia dane dotyczące przepływu masy dla zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery w formie wkładu procentowego lub raportu dla zakładów odniesienia.

Odniesienie	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Pyły	LZO	Dioksydy/ urany	Źródło punktowe
	kg/godz.								kg C/ godz.	mg/ godz.	
0071A1									0.021-0.2		Dwie płuczki
0071A2							0.006		0.003 -0.008		Dwie płuczki
0071 A3							0.001		0.35		Dwie płuczki
001 A,I (1)	0.024		0.002		0.82				1		Płuczka (obecnie zastąpiona przez utleniacz termiczny)
001 A,I(2)	0.026				0.007	2.21		0.177	0.021		Trzy płuczki: HCl, HCl, NaOH/NaHSO ₃ , utleniacz, DeNOx (mocznik)
008A,I(1)									0.021	0.014	Piec do spopielenia (1200 °C), DeNOx (NH ₃), płuczka
008A,I(2)									0.022	0.006	Piec do spopielenia (860 °C), DeNOx (NH ₃), płuczka
008A,I(3)					0.019				0.001	0.004	Piec do spopielenia, DeNOx (NH ₃), płuczka
008A,I(4)									0.005		Płuczka (NaOH/NaHSO ₃), kwas octowy
008A,I(5)									0.0001		Dwie płuczki, kondensator (-14 °C), kondensator kriogeniczny (-130 to -145 °C, 200 m ³ /h) toluen, CH ₂ Cl ₂ , benzometyloamina
010A,B,D,X						0.018			0.001	0.002	Utleniacz termiczny
015D,I,0,B (1)	0.000	0.006			0.005		0.002	0.025	0.019		Dwie płuczki
015D,I,0,B (2)	0.013				0.034	0.03	0.064				Płuczka, obróbka katalityczna
015D,I,0,B (3)	0.006				0.033	0.154	0.106	0.042	0.021		Płuczka, trzy etapy
015D,I,0,B (4/1)								0.036			Płuczka
015D,I,0,B (4/2)								0.01			Płuczka
015D,I,0,B (5)								0.146			Odpylacz cyklonowy, płuczka
016A.I (1)									0.09-0.15		Adsorpcja węgla aktywnego
016A.I (2)									0.001-0.03		Adsorpcja węgla aktywnego

019A,I (1)	0.007				0.002	0.50	0.014	0.027	0.012		Piec do spopielenia, DeNOx (NH ₃) płuczka Ładunek azotowego rozpuszczalnika
019A,I (2)	0.007				0.002	0.52	0.015	0.024	0.016	0.023	Piec do spopielenia, DeNOx (NH ₃), płuczka, test na obecność dioksyn
020A,I	0.008	0.001			0.062	1.525		0.038	0.009		Utleniacz, DeNOx (mocznik) płuczka Duży ładunek rozpuszczalnika

Odmiesienie	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Pyły	LZO	Dioksyny/ urany	Źródło punktowe
	kg/godz.							kg C/ godz.	mg/ godz.		
026E						0.002					Płuczka
037A,I	0.008				0.04	1.008	0.008	0.016	0.016	0.08	Piec do spopielenia, DeNOx (mocznik), płuczka
038F									0.30		Piec do spopielenia
044E						3.38					Nitroceluloza, regeneracja HNO ₃
045E						0.018					Płuczka
048A,I (1)									0.016		Płuczka, etanol, metanol
048A,I (2)	0.009										Płuczka
048AI (2a)								0.01			Filtr (z magazynowania)
048A,I (3)						0.458					Trzy płuczki: HNO ₃ , H ₂ O, NaOH (z nitracji)
049A,I (1)					0.032				0.25-0.56		Trzy płuczki
049AI (1a)								0.2			Filtr (z mielenia)
053D.X (1)					0.001	0.01		0.000	0.000		Utleniacz, filtr elektryczny, filtr workowy
053D.X (2)								0.002			Filtr workowy, z preparatu
053D.X (3)								0.001			Filtr workowy, z preparatu
053D.X (4)								0.003			Filtr workowy, z preparatu
05 5A,I (1)									0.04		Utlenianie katalityczne, tylko toluen i metanol
05 5A,I (2)									0.84		Brak regeneracji/redukcji zanieczyszczeń
05 5A,I (4)									0.043		Utleniacz termiczny
05 5A,I (5)						0.008			0.000		Utlenianie katalityczne (tylko gaz ziemny)
055A,I (6)									0.176		Płuczka: NaOH lub H ₂ SO ₄ , kondensator kriogeniczny, filtr wygładzający

056X	0.001					0.001		0.003 - 0.040		Trzy płuczki: H ₂ O, H ₂ SO ₄ , NaOH, adsorber węgla aktywnego 2 x 2875 kg
057F(1)	0.001	0.001					0.001	0.195-0.945		Płuczka: NaOH (zastąpiona przez utleniacz termiczny)
057F(2)								0.668- 1.229		Płuczka: NaOH (zastąpiona przez utleniacz termiczny)
057F(3)								0.194-0.266		Płuczka: NaOH (zastąpiona przez utleniacz termiczny)
058B(1)							0.004			Filtr tkaninowy (z preparatu)
058B(2)							0.002			Filtr tkaninowy (z preparatu)
059B,I(1)						0.045		0.018		Utleniacz bez DeNOx
062E						0.069				Brak regeneracji/redukcji zanieczyszczeń

Odniesienie	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Pyły	LZO	Dioksyny/furany	Źródło punktowe
	kg/godz.								kg C/ godz.	mg/ godz.	
063E						0.7- 1.4					Nitroceluloza, regeneracja HNO ₃ w kaskadzie płuczki
082A,1(1)	0.03- 0.08								0.014		Utleniacz, płuczka
098E						0.87- 1.69					Kaskada spłuczki: H ₂ O oraz H ₂ O ₂
101D,I,X(1)					0.36	0.50			0.34		Cztery centralne płuczki, płuczki zdecentralizowane
101D,I,X(2)								0.16			Odpylacze cyklonowe, filtry rurowe (z suszenia rozpryskowego)
103A,I,X	0.013										Dwie płuczki: NaOH and H ₂ SO ₄
106 A,1(2)	0.015		0.000			1.72			0.012		Utleniacz termiczny , 980 °C, 4000 mVh, czas przebywania 0,7s, brak systemu DeNOx, płuczka z H ₂ O, NaOH i Na ₂ S ₂ O ₃ , regeneracja ciepła (wytwarzanie pary)
107I,X						0.1- 0.3					Utleniacz termiczny, 1200 m ³ /h, selektywna redukcja katalityczna (NH ₃)
114A,I	0.46		<2.5			13.4			1		Utleniacz termiczny 900 - 1000 °C, regeneracja ciepła, 45000 m ³ /h, spłuczka z H ₂ O

Tabela 35. Wartości przepływu masy dla zanieczyszczeń ze źródeł punktowych

3.2 Ścieki

Poziomy emisji zanieczyszczeń podane w poniższych danych są zwykle oparte na średnich dziennych wartościach i zbiorach danych z okresu od kilku miesięcy do jednego roku. Wskaźniki redukcji zanieczyszczeń uzyskano z poziomów emisji zanieczyszczeń wejściowych i wyjściowych zarówno wprowadzanych do jak i wyprowadzanych z biologicznej oczyszczalni ścieków. W miejscach, gdzie brakuje danych, pola tabeli pozostawiono puste.

3.2.1 Zgłaszane poziomy emisji ChZT i BZT oraz wartości wydajności ich redukcji

Tabela 36 przedstawia zgłoszone poziomy emisji ChZT i BZT₅ i związane z nimi wartości wydajności ich redukcji. Dane te odnoszą się w większości do obróbki biologicznej oczyszczalni ścieków zajmującej się całym odciekem, ale w poszczególnych przypadkach całkowita eliminacja ChZT może być wyższa ze względu na etapy obróbki wstępnej. Takie lub podobne sytuacje opisano w rozdziale „Dodatkowa obróbka, uwagi”.

Zakład	ChZT		Elimin. ChZT	BZT ₅		elimin. BZT ₅	Przepływ objętościo wy	Dodatkowa obróbka, uwagi
	Przed obróbką	Po obróbce		Przed obróbką	Po obróbce			
	mg/l		%	mg/l		%	m ³ /d	
002A	25000	1500	94				250	Dalsza obróbka w zakładzie komunalnym
003F	3500	130	96				300	Bezpośrednie wyładowanie do rzeki
004D,0	5000	250	95				150	Nano-filtracja dla niektórych rozjaśniaczy optycznych, zakład utleniania na mokro, dodatkowy zakład komunalny w projektowaniu
0071	4740						350 (szczyt)	Obróbka w komunalnej biologicznej oczyszczalni ścieków
008AJ (2000)	1600	100	94	1100	7	99.4	3800	
008AJ (2003)	2500	89	97	1900	5	99.8	3700	
009A,B,D (2000)	160	12	93		1		11000	Centralny zakład czynnego węgla z miejscową regeneracją termiczną dla strumieni ścieków zawierających chlorowane związki nitroaromatyczne. Całkowita redukcja ChZT: 96%, całkowita redukcja AOX: 99%
009A,B,D (2002)	292	12	96		1		4500	
010A,B,D,I,X (2000)	2580	190	93	1350	6	99.6	41000	Odpędzanie strumieni ścieków powstałych w wyniku wytwarzania C1-CHC, regeneracja rozpuszczalnika ze strumieni ścieków przez destylację, eliminacja Hg ze strumieni ścieków, wytrącanie metali ciężkich, destylacja

010A,B,D,I,X (2003)	2892	184	94	1521	12	99	47500	strumieni ścieków w celu regeneracji rozpuszczalnika, utylizacja katalizatora Ni, od roku 2001, 2-etapowa biologiczna oczyszczalnia ścieków z basenami i procesem osadu czynnego w reaktorach wieżowych. Przepływ objętościowy obejmuje obróbkę wód gruntowych.
---------------------	------	-----	----	------	----	----	-------	---

Zakład	ChZT		Elimin. ChZT	BZT ₅		elimin. BZT ₅	Przeływ objętościowy	Dodatkowa obróbka, uwagi
	Przed obróbką	Po obróbce		Przed obróbką	Po obróbce			
	mg/l		%	mg/l		%	m ³ /d	
01IX (2000)	4750	220	95	2430	18	99.3	1300	Destylacja strumieni ścieków, np. z wytwarzania lekkich stabilizatorów, eliminacja związków cyny organicznej ze strumieni ścieków
01IX (2003)		360			8		1300	
012X (2000)	1750	68	96	820	9	98.9	4300	Utlenianie na mokro za pomocą H ₂ O ₂ strumieni ścieków z wytwarzania środków grzybobójczych, utlenianie strumieni ścieków zawierających NaS, zagęszczanie strumieni ścieków zawierających kwas siarkowy, wytrącanie Ni
012X (2002)	600	41	93		3.4		8260	
013A,V,X (2000)	1740	98	94	890	5	99.4	5750	Odpędzanie strumieni ścieków o dużym stężeniu podlegających klarowaniu AOX, eliminacja Ni oraz Hg
013A,V,X (2003)	1084	51	95	612	8	98.7	5180	
014V,I (2000)	3300	167	95	1400	7	99.5	8000	Obróbka wstępna strumieni ścieków z wytwarzania witamin w zakładzie utleniania na mokro pod niskim ciśnieniem z jednoczesną 96% eliminacją ChZT (AOX: 95%). Zagęszczenie przez odparowywanie i spalanie osadów. Eliminacja i recykling rozpuszczalników (zwłaszcza dioksanu), ekstrakcja ze strumieni ścieków, obróbka wstępna za pomocą hydrolizy, eliminacja Zn z gazu wylotowego (filtr elektryczny) przed płukaniem
014V,I (2003)	2660	133	95	1130	7	99.7	8000	
015D,I,O,B (2000)	1000	250	75	370	6	98.4	11000	Ścieki komunalne 50%, centralne utlenianie na mokro pod wysokim ciśnieniem dla strumieni ścieków zawierających ładunki ogniotrwałego OWO (10% objętości, 50% całkowitego ładunku OWO) z całkowitą eliminacją OWO 89%. Adsorpcja/ekstrakcja strumieni ścieków z wytwarzania

015D,I,O,B (2003)	930	220	77		8		11000	<p>środków do zwalczania drobnoustrojów. Centralna nanofiltracja dla strumienia ścieku z wytwarzania barwników, wybielaczy optycznych i produktów pośrednich. Centralna ekstrakcja strumieni ścieków zawierających siarczki aromatyczne. Odpędzanie NH₃, wytrącanie Cu.</p>
016A,I (1998/1999)	2025	105	95				1500	Dane z lat 1998/1999, przed rozbudową zakładu i dodatkową obróbką wstępną

Zakład	ChZT		Elimin. ChZT	BZT ₅		elimin. BZT ₅	Przepływ objętościowy	Dodatkowa obróbka, uwagi
	Przed obróbką	Po obróbce		Przed obróbką	Po obróbce			
	mg/l		%	mg/l		%	m ³ /d	
016A,I (2001)			97				1500	Obróbka wstępna niewielkich podlegających degradacji ścieków przez adsorpcję: 97,2% eliminacja OWO w 2001 roku, obróbka obejmująca dwa etapy biologiczne, wytrącanie chemiczne i adsorpcja aktywnego węgla
016A,I (3)	1340	40	97				1500	Wartości dla roku 2003
017A,I	9000	390	96			99.6	500	Średnie z okresu od stycznia do września 2003 roku Segregacja i spalanie poszczególnych strumieni ścieków
018A,I	3039	141	95				350	Średnie z okresu od stycznia do września 2003 roku Segregacja i spalanie poszczególnych strumieni ścieków
023A,I	5115	260	95	3491	16	99.8	1000	Spalanie strumieni ścieków z biodegradalnością <80%
024A,I			100			100		Spalanie wszystkich ścieków
026E	2600	182	93		2		20	Recykling wszystkich zużytych kwasów, ponowne wykorzystanie wody płuczkowej, bardzo niewielki przepływ objętościowy
043A,I	2290	189	92				2400	Odpędzanie związków CHC
044E	200						1100	Recykling wszystkich zużytych kwasów, wspólna obróbka ścieków w komunalnej biologicznej oczyszczalni ścieków
045E	100		100			100	60	Recykling wszystkich zużytych kwasów, odparowywanie strumieni ścieków w basenach słonecznych (bez zużycia

								energii)
055A,I (2002)	729		94				2000	Odpędzanie, adsorpcja węgla aktywnego, segregacja i utylizacja
086A,I	5734	192	96.5	3071	8.3	99.8	975	Średnie z okresu od stycznia do czerwca 2004 roku
089A,I		18	96					Segregacja i utylizacja ługów macierzystych z biodegradalnością <90%, adsorpcja aktywnego węgla po obróbce w biologicznej oczyszczalni ścieków dla momentów szczytowych AOX
090A,I,X		79	95					
103A,I,X	1310		83	765			60	Dwudniowy roztwór buforowy przed wyładowaniem do kanału ścieków komunalnych

Tabela 36. Wartości emisji ChZT i BZT5, przepływów objętościowych oraz wydajności eliminacji zanieczyszczeń

3.2.2 Zgłaszane emisje zanieczyszczeń dla parametrów nieorganicznych i powiązane z nimi wartości wydajności eliminacji tych zanieczyszczeń

Tabela 37 przedstawia zgłoszone emisje zanieczyszczeń dla parametrów nieorganicznych i powiązane z nimi wartości wydajności eliminacji tych zanieczyszczeń.

Zakład	NH4-N		Eliminacja NH4-N	Całkowita ilość N		Całkowity stopień eliminacji N	Nieorganiczny N		Eliminacja nieorganicznego N	Całkowita ilość P		Całkowity stopień eliminacji P	
	Przed obróbką	Po obróbce		Przed obróbką	Po obróbce		Przed obróbką	Po obróbce		Przed obróbką	Po obróbce		
	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		o/o	
006A.I													
008A.I (2000)	30	2	93.3	40	25	37.5		20		4.2	0.5	88	
008A.I (2003)	47	0.1	99.8	80	22	75.3		16		4.5	0.3	96.4	
009A.B,D (2000)	4.2	0.9	78.6					50	28	44		0.13	
009A.B,D (2002)		0.7							14			0.2	

010A,B,D,I,X (2000)							100	9	91	48	0.8	98.3
010A,B,D,I,X (2003)							51	34	33	44	0.9	98
01IX (2000)							88	14.7	83.3	16	1.5	90.6
01IX (2003)								17			0.55	
012X (2000)							35	3.7	89.4	5	0.7	86
012X (2002)		1.5					11.2	7	37.5	3.5	0.6	83
013A,V,X (2000)							45	2.7	94	7	0.9	87
013A,V,X (2003)	22	1.2	94.5				43	2.7	93.7	6.7	0.8	88
014V,I (2000)	100	5	95	155	23	85.2	100	7	93	5	0.9	82
014V,I (2003)	80	3	96	130	17	87	110	8	93	4	0.6	85
015D,L03 (2000)	152	13	91.5				153	18	88.2	7	1.1	84.3
015D,I0,B		12						19		3.6	1.1	70

Zakład	NH4-N		Eliminacja NH4-N	Całkowita ilość N		Całkowity stopień eliminacji N	Nieorganiczny N		Eliminacja nieorganicznego N Przed obróbką	Całkowita ilość P		Całkowity stopień eliminacji P
	Przed obróbką	Po obróbce		Przed obróbką	Po obróbce		Przed obróbką	Po obróbce		Przed obróbką	Po obróbce	
	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%
(2003)												
016A.II				29	9.5	67				28	1.2	96
016A.I2						80						98
017A.I						85						
018A.I						75						
023A.I				148	48	68						
026E ¹		0.8		5458	465	91					0.23	
043A.I	42											

047B					20			12				
055A. I				6.4						6.8		
081 A. I					25			22				
086A.I	135.8	7.8	93.3	254	11.3	95.5				16.9	10.8	35.2
089A.I		0.05			10						0.6	
090A.I		0.08			28.7						0.7	
096A.I					1			2			0.3	
097X					35			23			0.8	
100 A. I		33.8						50.4				
103A.IX	3.9						10.7			14.2		
¹ Objętość przepływu 20 m ³ /d												

Tabela 37. Dane dotyczące emisji zanieczyszczeń dla parametrów nieorganicznych i związane z nimi wartości wydajności ich eliminacji

3.2.3 Zgłaszane wartości emisji AOX i substancji toksycznych

Tabela 38 przedstawia zgłaszane poziomy emisji AOX i powiązane z nimi wartości ich eliminacji, oraz substancje toksyczne.

Zakład	AOX		Eliminacja AOX	Toksyczność				
	Przed obróbką	Po obróbce		Po obróbce				
	mg/l		%	LID _F	LID _D	LID _A	LID _L	LIDEU
008A.I (2000)	0.95	0.81		2	1	1 - 8	1 - 8	1.5
008A.I (2003)	0.57	0.18		2	2	2	2 - 1 2	1.5
009A.B.D (2000)	1.1	0.16	85.5	1	2	1	2	
009A.B.D (2002)	1.8	0.15	91.6	2				
010A.B.D.I.X (2000)	14	0.9	93.6	2	1	3	8	
010A.B.D.I.X (2003)	3.8	0.68	82	2	1	2		
011X (2000)	1.5	0.25	83.3	3	5	12	8	
011X (2003)		0.14		3	4	16	8	
012X (2000)		0.3		2				
012X (2003)		0.34		2	4	1	4	
013A.V.X		0.4						
014V J (2000)	1.1	0.13	88	2	1 - 2	1	1	1.5
014V, I (2003)	0.9	0.11	87					
015D.I.O.B (2000)	8.5	1.7	80	2	1 - 4	1 - 3 2	4 - 3 2	1.5
015D.I.O.B (2003)	6.3	1.5	77					
023A.I		5						
040A.B.I (1996) ¹				1.0	2.0	1.0	2.9	
055A.I	1.53		76					
089A.I		0.06		1	1	2	2	1.5
090A.LX		0.08		1	2	2 - 3	2	1.5
				EC50.F	EC50.D	EC50.A	EC50.L	EC'50.EU
				Wyrażona w objętości %				
037AJ				100	100	100	0.8 - 45	
038F				100	100	1 6 - 2 5	45	
115A.I					100		45	
016A.I(1)							38	

¹ Aby zapoznać się z rozwinięciem poziomów emisji w komórce *040A, B, I*, zobacz rozdział 4.3.8.18.

Tabela 38. Wartości emisji AOX i substancji toksycznych

3.3 Odpady

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Tabela 39 przedstawia rozkład przeznaczenia odpadów wytworzonych w roku 2001 przez 20 firm w Katalonii, Hiszpania, zajmujących się produkcją związków organicznych głęboko przetworzonych. Odpady w ilości 120000 ton metrycznych miały następujące przeznaczenie:

- wykorzystanie (80,9%)
- spalanie (9,4%)
- kontrolowane osadzanie (6,0%)
- obróbka fizyko-chemiczna (3,5%).

Rodzaj wytworzonego odpadu	Udział procentowy
Niefluorowcowane rozpuszczalniki	42,5
Niefluorowcowane ciecze organiczne	39,4
Osad z obróbki wycieku	7,6
Roztwory soli	3,9
Rozpuszczalniki fluorowcowane	2,0
Odpady specjalne	1,9
Woda płuczkowa	1,5
Odpady „banalne”	1,3

Tabela 39. Odpady wytworzone przez 20 firm zajmujących się produkcją związków organicznych głęboko przetworzonych w Katalonii, Hiszpania

4 TECHNIKI DO UWZGLĘDNIENIA PRZY OKREŚLANIU NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK BAT

Poniższy rozdział określa techniki uważane za na ogół mające potencjał do osiągnięcia wysokiego poziomu ochrony środowiska w sektorach przemysłu stanowiących zakres niniejszego dokumentu. Techniki te obejmują systemy zarządzania, techniki zintegrowane z procesem oraz politykę „końca rury”, lecz można mówić o pewnym stopniu w jakim te trzy techniki nakładają się na siebie przy poszukiwaniu optymalnych wyników.

Niniejszy rozdział uwzględnia procedury prewencji, kontroli, minimalizacji i recyklingu, podobnie jak ponowne wykorzystanie materiałów i energii.

Techniki mogą być przedstawiane oddzielnie lub w połączeniu w celu osiągnięcia celów Dyrektywy IPPC (zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń). Załącznik IV powyższej dyrektywy zawiera szereg ogólnych rozważań, które należy podjąć określając najlepsze dostępne techniki BAT, wobec czego, techniki przedstawione w poniższym rozdziale odnoszą się do pojedynczej lub wielu tych kwestii. W zakresie, w jakim jest to możliwe, do przedstawienia każdej z tych technik używa się struktury standardowej, aby umożliwić ich porównanie oraz obiektywną ocenę na tle określonej w powyższej dyrektywie definicji najlepszych dostępnych technik BAT.

Jako, że treść niniejszego rozdziału nie wyczerpuje listy technik, mogą istnieć lub zostać opracowane inne techniki równie ważne w ramach najlepszych dostępnych technik BAT.

Na ogół, aby przedstawić zarys każdej z technik stosuje się strukturę standardową na wzór tabeli 40.

Rodzaj rozpatrywanych informacji	Rodzaj zawartych informacji
Opis	Opis techniczny techniki
Osiągnięte korzyści środowiskowe	Główny wpływ środowiskowy, do którego odnosi się dana technika (proces lub redukcja zanieczyszczeń), w tym osiągnięte wartości emisji zanieczyszczeń i

	wydajność w ich eliminacji. Korzyści środowiskowe danej techniki w porównaniu z innymi
Dane operacyjne	Dane wydajności dotyczące emisji zanieczyszczeń/odpadów i zużycia (surowców, wody i energii). Wszelkie inne pozytywne informacje na temat sposobu obsługi, utrzymania i kontroli danej techniki, w tym kwestie bezpieczeństwa, ograniczenia związane z funkcjonalnością techniki, jakość wyjściowa, itp.
Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	Wszelkie efekty uboczne i wady spowodowane wdrożeniem techniki. Szczegółowe dane na temat problemów środowiskowych związanych z daną techniką w porównaniu z innymi technikami
Stosowalność	Rozważenie czynników związanych z zastosowaniem i modernizacją techniki (np. dostępność przestrzeni, czynniki specyficzne dla procesu). W przypadku, gdy nie podano informacji na temat ograniczeń, technikę określa się jako „ogólnie stosowalną”
Ekonomia	Informacje na temat kosztów (inwestycyjnych i eksploatacyjnych) oraz wszelkich możliwych oszczędnościach (np. mniejsze zużycie surowców, opłaty związane z odpadami), również w odniesieniu do wydajności techniki
Cel wdrożenia	Powody wdrożenia techniki (np. inne przepisy prawne, poprawa jakości produkcyjnej)
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady	Literatura dla bardziej szczegółowych informacji na temat techniki i odniesienie do zakładów, w których zgłoszono zastosowanie techniki

Tabela 40. Podział informacji dla każdej z technik opisanej w poniższym rozdziale

4.1 Zapobieganie oddziaływaniu na środowisko

4.1.1 Zielona chemia

Opis

W odniesieniu do produkcji substancji chemicznych, zasadą zielonej chemii jest promowanie wykorzystania alternatywnych dróg syntetycznych oraz alternatywnych warunków reakcji do istniejących procesów mniej przyjaznych dla środowiska: tj. poprzez:

- poprawę projektów procesu, aby zmaksymalizować włączenie wszystkich użytych surowców do produktu końcowego
- wykorzystanie substancji, które są w niewielkim stopniu toksyczne lub całkowicie bezpieczne dla zdrowia ludzkiego i środowiska.
Substancje powinny być dobrane w taki sposób, aby zminimalizować ryzyko wypadków, emisji zanieczyszczeń, eksplozji i pożarów
- unikanie w miarę możliwości stosowania substancji pomocniczych (np. rozpuszczalników, środków rozdzialających, itp.)
- minimalizowanie zapotrzebowania na energię, rozpoznając związane z tym skutki środowiskowe i gospodarcze. Powinno się preferować reakcje w warunkach temperatury i ciśnienia otoczenia.
- używanie odnawialnych źródeł surowca na miejsce źródeł zużywalnych tam, gdzie jest to technicznie i ekonomicznie wykonalne
- unikanie, w miarę możliwości, niepotrzebnej derywatywacji (np. grupy blokujące lub zabezpieczające)
- zastosowania odczynników katalitycznych, które zwykle są lepsze niż odczynniki stechiometryczne.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Minimalizacja wpływu na środowisko wywołwanego przez proces na wczesnym etapie projektowania.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak skutków uznanych za prawdopodobne.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Przeważnie zapobieganie wpływu środowiskowego stosuje się do nowych procesów, lecz często niezbędne jest znalezienie kompromisu lub przyjęcie pierwszeństwa jednego aspektu nad drugim. Jako przykład: fosgen może być bardzo wydajnym reagentem w chemii organicznej, ale z drugiej strony, jest substancją do pewnego stopnia toksyczną.

W zakładach, w których miejscowa produkcja API wymaga przestrzegania zasad aktualnych dobrych praktyk wytwarzania (cGMP) lub zatwierdzenia przez organizację Federal Drug Administration (FDA), modyfikacje procesu mogą być przeprowadzane tylko przy spełnieniu wymaganej procedury odchyień. Stanowi to poważną przeszkodę dla przebudowy istniejących procesów. Podobne ograniczenia stosuje się, na przykład, do wytwarzania materiałów wybuchowych.

Innym sposobem przeciwdziałania oddziaływaniu na środowisko jest stosowanie surowców wejściowych o większej czystości [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomia

Przewiduje się, że zapobieganie problemom środowiskowym będzie bardziej opłacalne niż późniejsze analizy procesu lub techniki „końca rury”.

Cel wdrożenia

Zoptymalizowana konstrukcja procesów, poprawę bezpieczeństwa i warunków pracy.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[10, Anastas, 1996, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Zobacz także ACS Green Chemistry Institute (<http://www.chemistry.org>) oraz EPA Green Chemistry (<http://www.epa.gov/greenchemistry/index.html>).

4.1.2 Włączenie rozważań OŚ w rozwój procesu

Opis

Prawdopodobieństwo udanego zapobiegania i minimalizacji wpływu na środowisko danego procesu jest większe, jeśli względy ochrony środowiska zostaną przeanalizowane na wczesnym etapie łańcucha rozwoju. Procedura analizy opiera się na zapobieganiu, minimalizacji oraz unieszkodliwianiu, i ma na celu zaplanowanie kwestii ochrony środowiska oraz opracowanie dziennika kontroli problemów środowiskowych. Tabela 41 zawiera przegląd narzędzi takiej oceny.

Ocena wstępna i ustalenie priorytetów	Ocena kwestii OŚ w formie referatu
	Wyszczególnione materiały
	Materiały stwarzające problemy środowiskowe
	Technologie stwarzające problemy środowiskowe
Mianowanie docelowego związku chemicznego	
Zapobieganie	Próbowi likwidacji wszystkich głównych kwestii OŚ
	Projektowaniu wewnętrznych rozważań OŚ
Blokada syntezy	
Minimalizowanie	Skupienia działań na wydajności
Blokada procesu	
Unieszkodliwienie	Zarządzania pozostałymi problemami OŚ, definiowanie procesów obróbki
	Ograniczenie związane z terenem zakładu
	Wymogi prawne
	Dostępne opcje utylizacji
Miejscowy transfer technologii	
Transfer informacji z rozwoju procesu	Zapewnienie przepływu wiedzy na temat problemów OŚ związanych z procesem do zakładu

Tabela 41. Włączenie kwestii bezpieczeństwa, środowiskowych i zdrowotnych w rozwój procesu

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Możliwość zapobiegania, minimalizacji i unieszkodliwiania problemów środowiskowych.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak skutków uznanych za prawdopodobne.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowane.

Ekonomia

Włączenie rozważań na temat OŚ wiąże się z przeznaczeniem odpowiedniej ilości czasu i wykorzystaniem siły roboczej, ale minimalizuje koszty związane z zarządzaniem pozostałymi problemami środowiskowymi.

Cel wdrożenia

Zapobieganie problemom związanym ze środowiskiem, zdrowiem i bezpieczeństwem na wczesnym etapie procesu.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *016A, I*

4.1.3 Przykład poradnika na temat doboru rozpuszczalnika

Opis

Dobór rozpuszczalnika jest kluczowym elementem rozwoju procesu. Ze względu na duże ilości używanych rozpuszczalników, mogą one często w największym stopniu oddziaływać na środowisko, zdrowie i bezpieczeństwo procesu. Istnieje wiele metod wspomagających poszukiwanie układów rozpuszczalników przyjaznych środowisku. Tabela 42 przedstawia przykład poradnika odnośnie doboru rozpuszczalnika. Tabela 42 przypisuje wynik od 1 do 10 dla każdego rozpuszczalnika w ramach odpowiednich kategorii, gdzie wynik 10 oznacza powód do obaw, a 1 sugeruje kilka problemów. Tabela ta jest dodatkowo uproszczona za pomocą kodowania kolorów, gdzie wyniki od 1 do 3 oznaczono kolorem zielonym, wyniki od 4 do 7 kolorem żółtym, a wyniki od 8 do 10 kolorem czerwonym. Dalsze objaśnienia kategorii zawarte są w tabeli 43.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zapobieganie istotnym problemom środowiskowym na wczesnym etapie rozwoju procesu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak skutków uznanych za prawdopodobne.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Stosowanie zależy od konkretnego przypadku. Rozpuszczalnik musi spełnić pewne zadanie, które często ogranicza wybór.

Więcej informacji o klasyfikacji i doborze rozpuszczalników można znaleźć w [99, komentarze D2, 2005]:

- <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
- Curzons, A.D., Constable, D.C., Cunningham, V.L. (1999). Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents. Clean Products and Processes. 82-90.
- Sherman, J., Chin, B., Huibers, P.D.T., Garcia-Valls, R., Hutton, T.A. (1998). Solvent replacement for green processing. Environmental Health Perspectives, Vol 106, Supplement 1. February 1998.
- Joback, K.G. (1994) Solvent Substitution for Pollution Prevention. AIChE Symposium Series. Vol 303, Pt 90, pp 98-104.

Ekonomika

Możliwość zapobiegnięcia problemom środowiskowym na wczesnym etapie rozwoju procesu może obniżyć koszty regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Cel wdrożenia

Zapobieganie problemom środowiskowym.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

016A, I

Substancja			Bezpieczeństwo		Zdrowie	Środowisko					
	Nazwa	Nr CAS	Palność	Stacyjność	Zdrowie	Wpływ na powietrze	Potencjał LZO	Wpływ w wodzie	Potencjalny ładunek zakładu obróbki biol.	Recykling	Spalanie
Kwasy:	Kwas metanosulfonowy ¹	75-75-2	1	1	1	1	1	7	4	6	8
	Kwas propanowy	79-09-4	3	1	4	7	1	1	5	6	6
	Kwas octowy (lodowaty)	64-19-7	3	1	8	6	3	1	5	6	6
	Kwas mrówkowy	64-18-6	3	1	10	4	5	1	5	6	7
Alkohole:	Alkohol izoamylowy	123-51-3	3	1	2	1	1	2	4	5	3
	1-pentanol	71-41-0	7	1	1	2	1	1	4	5	3
	Izobutanol	78-83-1	7	1	3	2	2	1	5	7	3
	n-butanol	71-36-3	7	1	4	3	2	1	5	6	3
	Izopropanol	67-63-0	7	1	3	1	5	1	6	5	5
	IMS/Etanol	64-17-5	7	1	2	2	5	1	7	5	5
	Metanol	67-56-1	7	1	5	3	6	1	7	4	5
	t-butanol	75-65-0	7	1	6	2	4	3	7	5	5
2-metoksyetanol ²	109-86-4	3	1	10	8	2	2	5	6	5	
Alkany:	Izopar G	90622-57-4	3	10	1	1	1	10	3	10	1
	n-heptan	142-82-5	7	10	3	1	5	8	5	2	1
	Izooktan	540-84-1	7	10	3	1	5	10	5	2	1
	Cykloheksan	110-82-7	7	10	6	1	6	9	5	2	1
	Rozpuszczalnik 30 (założony jako wolny od benzenu)	64742-49-0	7	10	2	1	4	10	4	10	1
	Izoheksan	107-83-5	7	10	6	1	8	10	6	1	1
Związki aromatyczne:	Ksylen	1330-20-7	7	10	2	4	2	7	3	4	1
	Toluen	108-88-3	7	10	5	2	4	7	4	4	1
Zasady:	Trietyloamina	121-44-8	7	1	10	6	6	5	6	5	4
	Pirydyna	110-86-1	7	1	9	10	3	4	7	6	6

Związki chlorowane:	Chlorobenzen	108-90-7	7	1	6	4	2	9	2	4	5
	Chlorek metylenu ³	75-09-2	1	1	9	9	10	6	5	2	8
Estry	Octan n-butylu	123-86-4	7	1	2	3	2	3	3	4	3
Substancja			Bezpieczeństwo		Zdrowie	Środowisko					
	Nazwa	Nr CAS	Palność	Statyczność	Zdrowie	Wpływ na powietrze	Potencjał LZO	Wpływ w wodzie	Potencjalny ładunek zakładu obróbki biol.	Recykling	Spalanie
	Octan izopropylu	108-21-4	7	1	4	2	5	2	5	4	3
	Octan etylu	141-78-6	7	1	5	2	6	2	5	5	4
Etery:	Eter difenylowy	101-84-8	1	1	1	4	1	8	3	4	2
	Anizol	100-66-3	3	10	2	1	1	4	3	6	2
	Tetrahydrofuran	109-99-9	7	1	8	1	7	3	7	6	5
	Diglym	111-96-6	3	1	10	7	1	5	5	10	5
	1,2 Dimethoksyetan	110-71-4	3	1	10	3	6	5	7	8	5
	Eter metylo-tert-butylowy	1634-04-4	7	1	9	2	8	7	7	5	3
	1,4-dioksan	123-91-1	7	10	9	3	4	4	6	9	5
Eter dietylowy	60-29-7	10	10	7	3	10	4	7	6	3	
Związki fluorowe:	Trifluorotoluen	98-08-8	7	10	4	6	5	8	3	4	6
Ketony:	Keton metylo-izobutylowy	108-10-1	7	1	6	1	3	2	4	7	3
	Keton metyloetylowy	78-93-3	7	1	7	4	6	1	6	7	4
	Aceton	67-64-1	7	1	6	3	8	1	8	4	5
Związek polarny aprotonowy	Sulfotlenek dimetylu ⁴	67-66-5	1	1	1	1	1	3	5	6	6
	Pirolidina n-metylu	872-50-4	1	1	1	1	1	1	6	6	6
	Sulfolan	126-33-0	1	1	1	3	1	4	5	6	7
	Acetamid dimetylu	127-19-5	3	1	4	7	1	2	6	6	6
	DMF	68-12-2	3	1	9	7	1	1	5	6	6
Acetonitryl	75-05-8	7	1	8	2	6	4	8	5	6	

¹ Wynik „wpływu w wodzie” dla kwasu metanosulfonowego oparty jest o ograniczoną ilość danych.

² 2-metoksyetanol znajduje się na szwedzkiej liście zastrzeżonych chemikaliów. Komentarz do tej substancji jest następujący: „celem jest stopniowe ograniczenie tej substancji”. Z tego względu, wykorzystanie tej substancji na terenie Szwecji będzie wymagało dokładnej analizy.

³ Wykorzystanie chlorku metylenu w procesach na terenie Szwecji jest zasadniczo zabronione.

⁴ DMSO może rozkładać się do siarczynu i metylu. Jest to substancja o wyjątkowo nieprzyjemnym zapachu i wymaga wysokich poziomów redukcji w celu zlikwidowania nieprzyjemnego zapachu. Ponadto, zgodnie z przepisami krajowymi w Wielkiej Brytanii, siarczki organiczne mają wzorcowe poziomy emisji 2mg/m³. Używając DMSO, należy wykazać ostrożność oceniając poziomy emisji siarczku dimetylu.

Tabela 42. Poradnik na temat doboru rozpuszczalnika z zakładu *016A,I

Bezpieczeństwo	Palność	Oceniona zgodnie z systemem oceniania Brytyjskiej organizacji National Fire Protection Association.
	Statyczność	Możliwa punktacja to 1 lub 10, w zależności od tego, czy materiał może gromadzić ładunek elektrostatyczny. (Ważne jest, aby zauważyć, że rezystencja elektryczna zależy od źródła, czystości, potencjalnych substancjach zanieczyszczających i wszelkich innych surowcach rozpuszczanych w rozpuszczalniku. Należy zachować ostrożność stosując te dane w praktyce. W przypadku jakichkolwiek wątpliwości, należy wykonać test próbki).
Zdrowie		Ocena zasadniczo opiera się na potencjale ekspozycji. Szacuje się go obliczając ocenę zagrożenia oparami: nasycone stężenie przy temperaturze 20 °C podzielona przez wartość graniczną narażenia w miejscu pracy (OEL).
Środowisko²	Wpływ w powietrzu	Kategoria ta składa się z pięciu oddzielnych elementów, mianowicie brytyjskiego wskaźnika poziomu długotrwałego wpływu na środowisko (EAL), wpływu LZO określonego w odpowiedniej dyrektywie UE, wskaźnika fotolizy, potencjału do tworzenia ozonu fotochemicznego (POCP) oraz potencjału odoru.
	Potencjał LZO	Kategoria ta ocenia wielkość potencjalnych emisji w oparciu o ciśnienie pary rozpuszczalnika w temperaturze 20 °C.
	Wpływ w wodzie	Kategoria ta oceniana jest ze względu na kryteria toksyczności, diodegradalności i prawdopodobieństwa bioakumulacji (zgodnie z oceną współczynnika podziału oktanol/woda). Jeśli proces najprawdopodobniej nie zawiera żadnych strumieni odpowiednich dla końcowej emisji do wody, kategoria ta może zostać pominięta. Jednakże jest ona nadal istotna z punktu widzenia przypadkowych emisji z procesów.
	Potencjalny ładunek zakładu oczyszczania biologicznego	Kategoria ta ocenia wpływ rozpuszczalnika na działanie obiektu oczyszczalni biologicznej. Ocenie podlega oddziaływanie ładunku (zarówno węglowego jak i azotowego), skutki odpędzania powietrza z zakładu oraz, w przypadku procesów zachodzących w obecności wody, większy wpływ rozpuszczalników ze względu na rozpuszczalność tych ładunków w wodzie. Jeśli jest to mało prawdopodobne, aby proces zawierał jakiegokolwiek źródła podatne do obróbki biologicznej, kategoria ta może zostać pominięta.
	Recykling	Kategoria ta ocenia potencjalną łatwość regeneracji rozpuszczalnika. Wśród elementów używanych do oceny jest liczba innych rozpuszczalników w poradniku z punktem wrzenia w zakresie 10 °C, punkt wrzenia, ryzyko powstawania nadtlenków podczas destylacji oraz rozpuszczalność w wodzie (wpływająca na potencjalny ubytek w strumieniach wodnych).
	Spalanie	Kluczowe właściwości rozpuszczalników ze względu na spalania to ciepło spalania, rozpuszczalność w wodzie, a także zawartość fluorowcowa, azotowa i siarkowa. Niektóre z tych problemów mogą być ograniczone poprzez zmieszanie z innymi rozpuszczalnikami odpadkowymi przez operatora pieca do spopielenia. Jednakże w systemie oceniania nie uwzględniono takiej okoliczności.
<p>¹ Względy bezpieczeństwa przedstawione w poradniku ograniczają się do niebezpieczeństw eksploatacyjnych, np. zagrożeń związanych z pożarem lub wybuchem.</p> <p>² Wiele podkategorii tego rozdziału przyjmuje, że rozpuszczalniki używane są w procesie wodnym. Ważne jest, aby podejmować rozsądne decyzje stosując punktację do procesów z udziałem tylko rozpuszczalnika.</p>		

Tabela 43. Właściwości przeanalizowane i ocenione punktowo w poradniku doboru rozpuszczalnika z zakładu *016A,I*

4.1.4 Przykłady alternatywnej syntezy i warunki reakcji

4.1.4.1 Sulfonowanie za pomocą SO₃ w reakcji gazu z cieczą

Opis

Sulfonowanie alkoholanów etoksylianów tłuszczowych można przeprowadzić z udziałem SO₃ w reakcji gazu z cieczą. Aby zapoznać się z opisem tej reakcji, zobacz rozdział 2.5.13.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- brak wodnych roztworów macierzystych
- brak wód płuczkowych z mycia produktu
- ścieki powstają wyłącznie z alkalicznego przemywania gazów odpadowych i > 95% płynu płuczącego ulega recyklingowi.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak skutków uznanych za prawdopodobne.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Stosowalność zależy od konkretnego przypadku. Wytwarzanie każdego związku jest więc rozpatrywane indywidualnie, oceniając czynniki chemiczne, techniczne i ekonomiczne.

Ekonomika

Brak dostępnych danych, ale można założyć, że korzyści ekonomiczne stanowiły cel wdrożenia tej procedury.

Cel wdrożenia

Optymalizacja procesów, ekonomika.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[51, UBA, 2004], *061X*

4.1.4.2 Acetylowanie na sucho kwasu sulfonowego naftyloaminy

Opis

Zamiast acetylowania w środowisku wodnym i wysalania produktu siarczanem amoniaku, acetylowaniu można poddać kwas 2-naftyloaminy-8-sulfonowy w bezwodniku octowym nie wytwarzając przy tym strumieni ścieków. Wytworzony kwas octowy może być łatwiej odzyskany i ponownie wprowadzony do innych procesów.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- strumienie ścieków: - 100%
- sól do wysalania: - 100%
- odzysk 270 kg kwasu octowego na 1000 kg produktu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Przejście od ścieków do wylotowych gazów.

Dane operacyjne

Wymagane jest płaskodenne naczynie z urządzeniem mieszającym i ogrzewaniem parowym.

Stosowalność

Na ogół, zastosowanie nie ogranicza się do acetylowania, ale zależy od konkretnego przypadku. Produkcja każdego związku jest zatem traktowana indywidualnie, dokonując oceny czynników chemicznych, technicznych i ekonomicznych.

Ekonomika

Porównanie konwencjonalnego i nowego procesu nie było możliwe z powodu braku danych, ale korzyści ekonomiczne uznawane są za główny cel wdrożenia tej metody.

Cel wdrożenia

Optymalizacja procesów, ekonomika.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[9, Christ, 1999], *010A, B, D, I, X*

4.1.4.3 Recykling zamiast obróbki/utylizacji TPPO

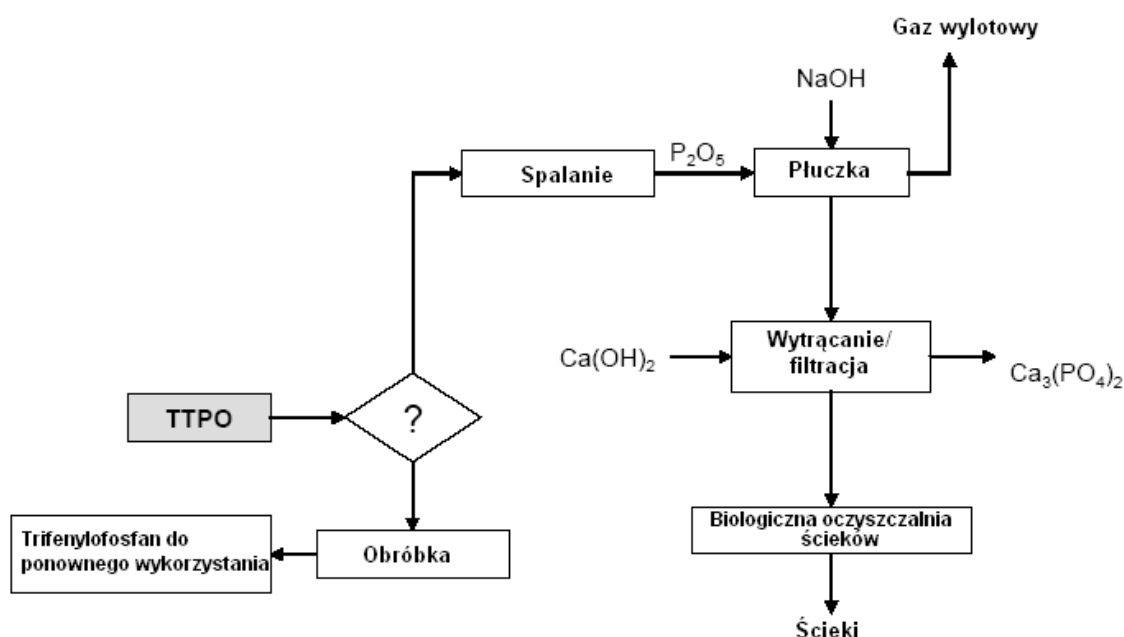
Opis

TPPO stanowi pozostałość powstałą w procesach Wittig'a w ilościach stechiometrycznych (zobacz dla przykładu Tabelę 44). TPPO nie ulega łatwo rozkładowi, a obecny w niej fosfor może być krytycznym parametrem dla biologicznej oczyszczalni ścieków. Jednakże opisane etapy unieszkodliwiania TPPO nadal prowadzą do powstawania pozostałości stałych i powstały P_2O_5 może mieć trujący wpływ na katalizatory DeNOx i doprowadzać do zatykania filtrów.

Obróbka jednostki C ₁₅ dla syntezy retinoidu [6, Ullmann, 2001]			
300 kg materiału początkowego			
Osad stały	TPPO	380 kg	

Tabela 44. Przykład utworzenia TPPO z procesu Wittig'a

Zamiast przerobu i utylizacji (rysunek 56), TPPO może być poddane recyklingowi poprzez konwersję do TPP zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 57 i wykorzystane ponownie do dalszej obróbki.



Rysunek 56. Etapy utylizacji TPPO

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Rysunek 58 przedstawia porównanie całkowitych bilansów dla reakcji Wittiga w konfiguracji z recyklingiem TPPO oraz w konfiguracji bez recyklingu TPPO (uwaga: inne surowce wejściowe lub wyjściowe samej reakcji Wittiga nie pojawiają się w bilansie). Emisje obniżone są w następujący sposób:

- Związki fosforowe: - 100%
- Chlorek w ściekach: - 66%
- CO₂⁻: - 95%.

Otrzymany Al(OH)₃ może być wykorzystany w miejscowej oczyszczalni ścieków jako środek flokulacji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Strumienie ścieków z drugiej ekstrakcji konwersji TPPO.

Dane operacyjne

- Wytworzony fosfor podaje się bezpośrednio do reaktora, fosgen i chlor obsługuje się w szczelnej komorze gazowej, a
- Poszczególne etapy obróbki przeprowadza się w reaktorach zbiornikowych z mieszadłem.

Stosowalność

Recykling stosowany jest jeśli ilość wytworzonego TPPO uzasadnia nakłady związane z tym procesem. Dodatkowo, możliwy jest recykling pozamiejscowy.

Miejscowy recykling TPPO jest prawdopodobnie ekonomicznie niewykonalny w procesie syntezy niestandardowej produkcji, gdzie wykorzystuje się ograniczone ilości TPPO [62, komentarze D1, 2004].

Ekonomika

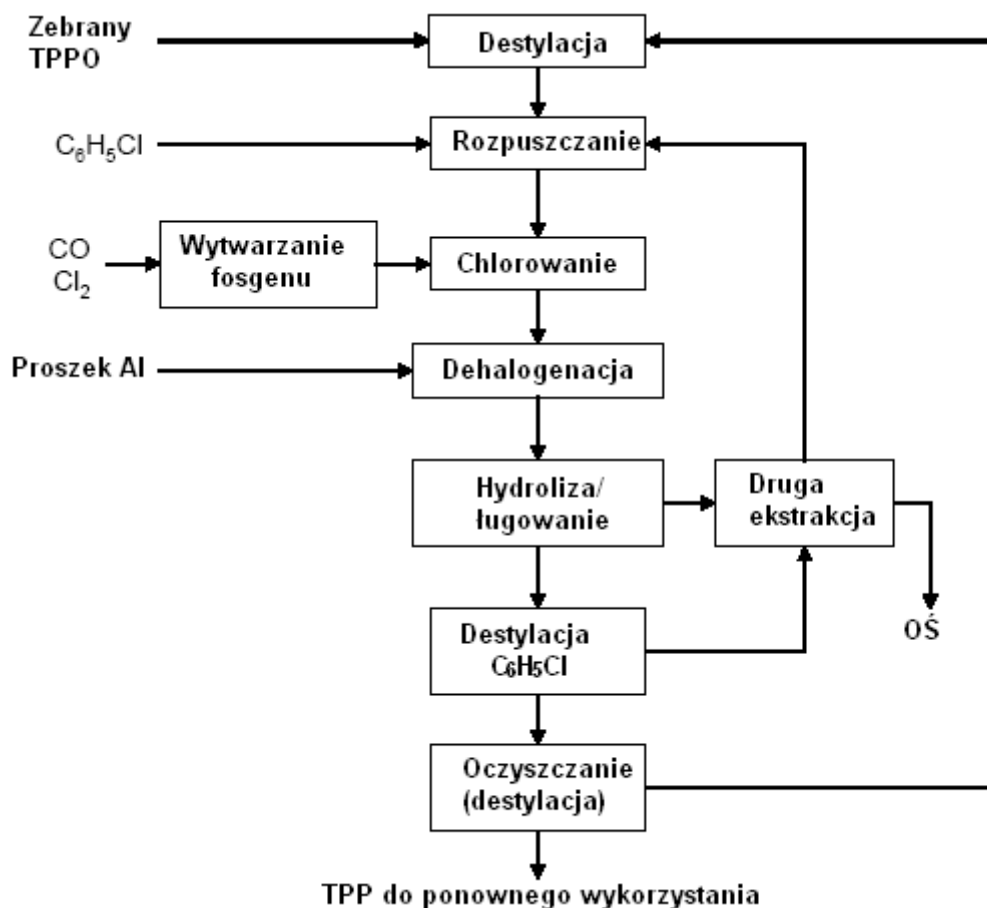
- nie udało się uzyskać porównania kosztów obróbki/utylizacji konwencjonalnej z procesem recyklingu, ale korzyści ekonomiczne mogą być uznane za cel wdrożenia tej metody
- wyższe koszty jeśli konieczne jest zainstalowanie sprzętu do wytwarzania fosgenu na obszarze zakładu.

Cel wdrożenia

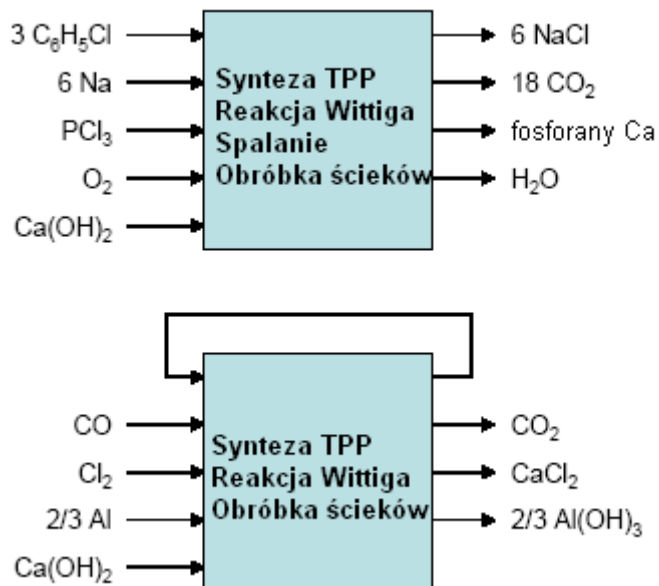
Optymalizacja procesów, ekonomika.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

036L, [9, Christ, 1999]



Rysunek 57. Etapy konwersji TPPO na TPP



Rysunek 58. Bilanse całkowite dla reakcji Wittiga kolejno w konfiguracji z zastosowaniem i bez zastosowania recyklingu TPPO

4.1.4.4 Procesy enzymatyczne w porównaniu do procesów chemicznych

Opis

Używanie procesów enzymatycznych zamiast procesów chemicznych jest korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska. Mniej etapów syntezy (bez dodatkowej modyfikacji lub ochrony grup funkcyjnych) i niskie zużycie rozpuszczalnika stanowią główne korzyści procesów enzymatycznych. Ponadto, oszczędność energii, mniej problemów związanych z bezpieczeństwem i utylizacją i poprawa jakości produktów prowadzą do korzyści kosztowych. Enzym może być użyty w roztworze, zawiązany na podłożu, lub jako część wielofunkcyjnego systemu enzymatycznego, na przykład w żywych komórkach, jako wolny enzym w środowisku reakcji lub zawiązany na podłożu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Tabela 45 przedstawia przykład wytwarzania kwasu 6-aminopenicylanowego.

Metoda chemiczna	Metoda enzymatyczna
<i>Zużycie reagentów</i>	
1000 t penicyliny G, sól potasowa	1000 t penicyliny G, sól potasowa
800 t aniliny N,N-dimetylu	
600 t pentachlorku fosforu	
300 t dichlorosilanu dimetylu	
	45 t amoniaku
	0,5 – 1 t biokatalizatora
<i>Zużycie rozpuszczalników (odnawialnych, częściowo przeznaczonych do utylizacji)</i>	
	10000 m ³ wody
4200 m ³ dichlorometanu	
4200 m ³ butanolu	

Tabela 45. Porównanie procesów chemicznych i enzymatycznych
Poziomy użycia dla konwersji 1000 t penicyliny G

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Większe zużycie wody.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Wykonalność techniczna musi być rozpatrywana indywidualnie.

Inne przykłady korzyści dla środowiska to [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]:

- Aspartam
- Kwas 7-amino cefalosporynowy
- Środek przeciwdrgawkowy LY300164.

W zakładach, w których miejscowa produkcja API wymaga przestrzegania zasad aktualnych dobrych praktyk wytwarzania (cGMP) lub zatwierdzenia przez organizację Federal Drug Administration (FDA), modyfikacje procesu mogą być przeprowadzane tylko przy spełnieniu wymaganej procedury odchyień. Stanowi to poważną przeszkodę dla przebudowy istniejących procesów.

Ekonomika

Korzyści kosztowe.

Cel wdrożenia

Korzyści kosztowe.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[9, Christ, 1999, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

4.1.4.5 Redukcja katalityczna

Opis

Procesy redukcji przeprowadzone na skalę przemysłową mogą być w większości przeprowadzane za pomocą katalitycznego uwodorniania. W ten sposób unika się wykorzystania stechiometrycznych ilości innych środków redukcji, które prowadzą do powstawania dużych ilości odpadów w, np. w przypadku redukcji żelazem.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Uniknięcie powstawania odpadów, zobacz Tabela 71.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Uwodornienie może wymagać użycia związków metali ciężkich, takich jak katalizatory, które wymagają regeneracji/recyklingu.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Metoda ta znajduje zastosowanie dla większości procesów redukcji wykonywanych na skalę przemysłową [6, Ullmann 2001], jednak wciąż w dziedzinie chemii organicznej wysokowartościowej istotne specyficzne korzyści mogą być osiągnięte dzięki innym środkom redukującym [62, komentarze D1, 2004]. Selektywne procesy katalityczne są na ogół lepsze niż reakcje stechiometryczne [10, Anastas, 1996, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

Przykład etapu od redukcji żelaza redukcji katalitycznej można znaleźć w: [9 Christ, 1999].

W niektórych przypadkach tlenku żelaza powstałego z procesów redukcji używa się w formie pigmentów [62, komentarze D1, 2004].

Ekonomika

- wyższe wydatki inwestycyjne na sprzęt do uwodorniania w porównaniu z kosztami reaktora konwencjonalnego
- mniejsze koszty utylizacji pozostałości
- koszt odzysku katalizatora
- zwiększone wymagania w zakresie bezpieczeństwa [99, komentarze D2, 2005].

Cel wdrożenia

- selektywność reakcji
- wyższa wydajność w odniesieniu do produktów o większej wielkości produkcji
- koszty utylizacji pozostałości.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[6, Ullmann, 2001, 10, Anastas, 1996, 16, i Kuechler Winnacker, 1982, 46, de Ministerio Medio Ambiente, 2003], *067D, I*

4.1.4.6 Systemy mikrostrukturalnych reaktorów

Opis

W ostatnich latach, technologia mikroreakcji w inżynierii reakcji chemicznych przechodzi przez fazę spektakularnego rozwoju, a obecnie jest również wykonywana na skalę przemysłową.

Mikroreaktory charakteryzują się budową trójwymiarową w zakresie submilimetrycznym, której parametry to:

- głównie reaktory wielokanałowe
- średnice od 10 do kilkuset mikrometrów
- specyficzna powierzchnia od 10000 do 50000 m²/m³
- wysoka wydajność wymiany ciepła
- krótkie czasy dyfuzji, niski wpływ przenikania masy na szybkość reakcji
- możliwe warunki izotermiczne.

Rysunek 59 przedstawia pięciopłytkowy mikroreaktor dla syntezy prekursora witaminy w układzie ze stali nierdzewnej z jednoczesnym mieszaniem, przenikaniem odczynu i ciepła [6, Ullmann, 2001]. W celu uzyskania żądanej ilości produktu, pewna liczba mikroreaktorów musi pracować równolegle w układach.



Rysunek 59. Mikroreaktor pięciopłytkowy dla syntezy prekursora witaminy

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- możliwość uzyskania mniejszej ilości odpadów poprzez większą wydajność (intensyfikację procesu)
- nieodłączne bezpieczeństwo reaktorów
- wyższa wydajność i mniejsza ilość produktów ubocznych.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak potencjalnych skutków.

Dane operacyjne

- komora o typowej pojemności 2 ml
- stały przepływ 1 - 10 ml/min
- przerób materiału do 140 g/godz.

Stosowalność

[6, Ullmann, 2001]: Wiele reakcji, w tym reakcje wysokotemperaturowe, reakcje katalizowane i reakcje fotochemiczne, zostało pomyślnie przebadanych w mikroreaktorach.

Przykłady produkcji [69, Wuthe, 2004]:

- Zdolność produkcyjna dla chemikaliów specjalistycznych 80 ton/rok
- Produkcja pigmentu organicznego (20 ton/rok).

Inne przykłady:

- *094I*: zastąpienie procesów wsadowych niekonwencjonalną lub trudną chemią klasyczną
- *095A, I*: rozwój i produkcja wykonawcza produktów pośrednich i API.

Ekonomia

Tabela 46 przedstawia porównanie kosztów produkcji pilotażowej w naczyniu okresowym oraz w mikroreaktorze. Najważniejszy jest wpływ na koszty wyprowadzenia produktu z laboratorium do produkcji, ponieważ zamiast zwykłego zwiększenia skali stosuje się zwiększenie ilości produktu.

	Zbiornik okresowy o pojemności 50 litrów	Układ mikroreaktora
Nakłady inwestycyjne	96632 euro	430782 euro
Zwiększenie skali	10 roboczodni	0 roboczodni
Średnia wydajność	90%	93%
Wymagany personel na pojedynczy zakład	2 pracowników	1 pracownik
Wskaźnik produkcji	427 kg/rok	536 kg/rok
Jednostkowy koszt produkcyjny	7227 euro/kg	2917 euro/kg
Przewaga kosztowa układu mikroreaktora		2308529 euro/rok
Zwrot na inwestycji		0,14 lat

Tabela 46. Porównanie kosztów dla produkcji pilotażowej w naczyniu okresowym oraz w mikroreaktorze

Cel wdrożenia

Wyższa wydajność, intensyfikacja procesu.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

094I, *095A,I*, [6, Ullmann, 2001, 40, Schwalbe, 2002, SW, 2002 #70, 69, Wuthe, 2004], [78, Boswell, 2004], [94, O'Driscoll, 2004], [70, SW, 2002] oraz odniesienia zawarte w tych pozycjach.

4.1.4.7 Reakcje w cieczach jonowych

Opis

Reakcje można prowadzić w cieczach jonowych niemieszających się z organicznymi rozpuszczalnikami i niewykazującymi mierzalnego ciśnienia pary. W związku z tym poziomy LZO są mocno zredukowane. Strącanie oczyszczające kwasu dwufazowego z wykorzystaniem cieczy jonowych (BASIL) jest obecnie wykorzystywane na skalę przemysłową. Do zalet tej metody należą: brak emisji gazowego HCl, lepsza wymiana ciepła, łatwe oddzielenie cieczy od cieczy, wyższa selektywność, możliwość zastosowania w istniejących zakładach, łatwy recykling IL (98%) przez prostą obróbkę z udziałem sody kaustycznej.

Czym są ciecze jonowe (IL)?

Ciecze jonowe to sole organiczne z temperaturą topnienia poniżej 100 °C, a często nawet niższej niż temperatura pokojowa. Ostatnio ciecze jonowe są coraz częściej stosowane jako substytut tradycyjnych organicznych rozpuszczalników stosowanych w reakcjach chemicznych. Najczęściej występujące z nich to pochodne imidazoliomu i pirydynium, przy czym do tego celu można wykorzystać również związki fosfoniowe lub tetralkylamoniaku. Niedawno wprowadzono przyjazne dla środowiska bezhalogenowe ciecze jonowe.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- Poprawa szybkości reakcji, większa selektywność, podobnie jak i wydajność, co skutkuje mniejszą ilością odpadów
- zastąpienie LZO.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak skutków uważanych za prawdopodobne.

Dane operacyjne

W zależności od indywidualnego przypadku.

Stosowalność

Zakład *036L* używa cieczy jonowej w produkcji alkoksyfenylofosfinów, co stanowi zarazem pierwszy przypadek komercyjnego wykorzystania tych wszechstronnych materiałów w procesie organicznym. Produkcję tych związków prowadzi się na skalę wielotonową w reaktorze okresowym w warunkach podwyższonej temperatury. Podczas procesu, jonowa ciecz oddziela się od klarownej fazy cieczy z czystego produktu i zwraca z powrotem do obiegu, [65, Freemantle 2003].

Możliwe zastosowania obejmują [66, Riedel, 2004]:

- jako rozpuszczalnik dla celów syntetycznych i katalitycznych, np. reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera, arylowanie i alkiłowanie Friedel-Craft'a, reakcje uwodorniania i utleniania, a także reakcje Heck'a.
- w formie układu dwufazowego w połączeniu z wodą lub rozpuszczalnikiem organicznym w technologiach ekstrakcji i rozdzielania
- jako unieruchomienie katalizatora, bez potrzeby specjalnej funkcjonalizacji dla łatwego recyklingu katalizatorów jednorodnych
- jako elektrolity w elektrochemii.

Ekonomika

Brak informacji

Cel wdrożenia

Brak informacji

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[62, komentarze D1, 2004], [65, Freemantle, 2003], *036L*

4.1.4.8 Reakcje kriogeniczne

Opis

Reakcje chemiczne można przeprowadzać w okresowych reaktorach kriogenicznych, które działają w niskich temperaturach: od -50 do -100°C. Niską temperaturę wytwarza się przez pośrednie chłodzenie reaktora okresowego odpowiednią cieczą, która z kolei ulega chłodzeniu ciekłym azotem.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

W warunkach skrajnego zimna, można istotnie zwiększyć wydajność niektórych reakcji izomerycznych lub stereoizomerycznych z 50 do ponad 90%. Daje to znaczne oszczędności w zarówno na drogich półproduktach jak i na redukcji odpadów, co ma swój wpływ na wszystkie poprzednie etapy reakcji. Zwiększona wydajność reakcji zapobiega również generowaniu kolejnych odpadów i podejmowaniu działań w ramach innych etapów obróbki mających na celu oddzielenie zanieczyszczeń od API lub produktów pośrednich, które w przeciwnym razie byłyby konieczne.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wyższe zapotrzebowanie na energię przy użyciu ciekłego azotu.

Dane operacyjne

Wymagane są temperatury w zakresie od -50 do -100 °C.

Stosowalność

W zależności od danego zadania syntezy.

Ekonomia

Nie podano informacji.

Cel wdrożenia

Selektywność i wysoka wydajność reakcji.

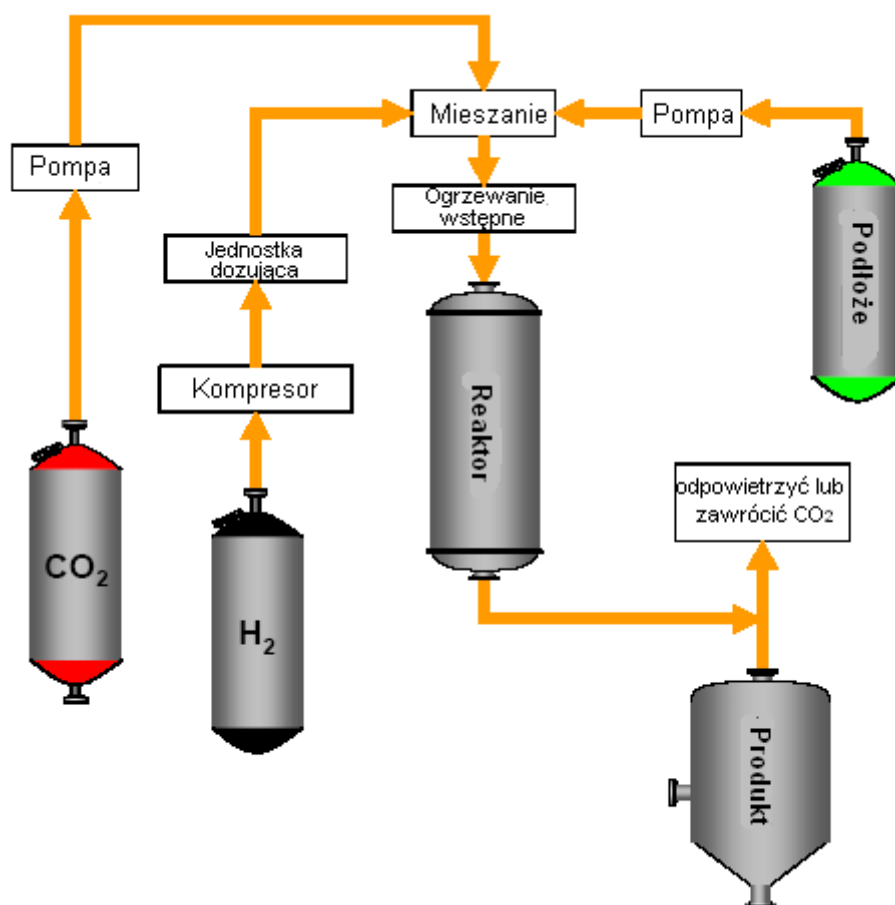
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[62, komentarze D1, 2004], *065A, I*, 083A, I*, *084A, I*

4.1.4.9 Reakcje w warunkach nadkrytycznego CO₂

Opis

Reakcje można prowadzić w warunkach nadkrytycznego CO₂ (punkt nadkrytyczny przy 73,8 bar/31°C) za pomocą nadkrytycznego układu reaktora zgodnie z rysunkiem 60 przedstawiających reakcje uwodorniania. Nadkrytyczny CO₂ zastępuje rozpuszczalnik i wykazuje podobne właściwości do n-heksanu. Reakcja ta nie przebiega już z kontrolowaniem przenikania masy, a wodór wykazuje nieskończoną rozpuszczalność. Warunki reakcji, takie jak ciśnienie, temperatura, czas przebywania oraz stężenie wodoru mogą być zmieniane w sposób niezależny. Po zakończeniu procesu, CO₂ odparowuje się przez zmniejszenie ciśnienia.



Rysunek 60. Układ reaktora nadkrytycznego

Osiągnięte korzyści środowiskowe

- niska zawartość/brak LZO
- mniej odpadów
- wyższa selektywność
- wyższa wydajność.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Powyżej 73,8 bar/31 °C.

Stosowność

Oprócz reakcji uwodornienia niektóre rodzaje reakcji w fazie rozwoju obejmują:

- alkilowanie
- reakcje katalizowane kwasem/reakcje eteryfikacji
- reakcje hydroformylowania.

Ekonomika

Wprowadzenie reakcje w warunkach nadkrytycznego CO₂ to kosztowne procesy, ale poniesione koszty są uzasadnione selektywnością, zmniejszeniem zużycia energii, oszczędnością na wydatkach na obróbkę produktów i utylizację rozpuszczalnika.

Cel wdrożenia

Selektywność poprzez wewnętrznie „przestrajalny” system.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

021B, I

4.1.4.10 Reakcja substytucji butylolitu

Opis

Butylolit wykorzystuje się w syntezie organicznej jako silną zasadę w procesach deprotonowania węglowodorów lub metalowania w chemii związków aromatycznym. Reakcja z udziałem butylolitu może tworzyć duże ilości wysoce lotnego butanu (temperatura wrzenia: 0,5°C), co można zwykle kontrolować jedynie poprzez termiczne utlenianie.

Butylolit można zastąpić innymi związkami akylitowymi o mniejszej lotności, np. heksylytem wytwarzając heksan o temperaturze wrzenia 68,7°C.

Korzyści dla środowiska

- redukcja emisji LZO
- w szczególnych przypadkach, możliwość uniknięcia zaawansowanych technik „końca rury”.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Możliwe wytwarzanie mniejszej ilości lotnych produktów ubocznych, np. dodekanu (w wyniku procesu dimeryzacji rodników), które mogą wymagać dalszego czyszczenia, a w związku z tym, dodatkowego zużycia zasobów.

Stosowalność

W jednym z przykładów reaktywność heksolitu jest podobna do reaktywności butylolitu i może w ten sposób być zasadniczo wykorzystywana do tych samych zastosowań [6, Ullmann, 2001].

Ekonomika

- potencjalnie wyższe koszty zakupu zastępczego alkilolitu
- ograniczona dostępność zastępczego alkilolitu na rynku
- niższe koszty ze względu na mniejsze potrzeby związane z metodami redukcji zanieczyszczeń.

Cel wdrożenia

Redukcja emisji LZO, ekonomika.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

025A, I

4.1.5 Ekstrakcja z naturalnych produktów

4.1.5.1 Ekstrakcja z naturalnych produktów z udziałem ciekłego CO₂

Zobacz również rozdział 4.1.4.9.

Opis

Nadkrytyczny CO₂ (punkt nadkrytyczny przy stosunku ciśnienia i temperatury 73,8 bar/31°C) może zastąpić rozpuszczalnik w procesie ekstrakcji wykazując właściwości zbliżone do heksanu. Z uwagi na to, że CO₂ jest łatwo zawracany do obiegu przez zastosowanie odpowiednich ciśnień, można uzyskać ekstrakty o wysokiej jakości i czystości bez typowego problemu eliminacji rozpuszczalnika do ekstrakcji.

Korzyści dla środowiska

- brak emisji LZO, brak konieczności regeneracji/eliminacji LZO
- wysoka wydajność
- mniej działań związanych z oczyszczaniem ekstraktu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak potencjalnych skutków.

Dane operacyjne

Wymagane jest ciśnienie powyżej 73,8 bar.

Stosowalność

Metoda ta nadaje się do zastosowania w procesach, w których właściwości nadkrytycznego CO₂ jako rozpuszczalnika umożliwiają efektywne wydobycie danego ekstraktu. Jest to preferowana metoda izolacji materiału wrażliwego na ciepło.

Przykład z [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]: ekstrakcja nisko lotnych zapachów z przypraw lub innych suchych surowców.

Ekonomika

Proces kapitałochłonny. Brak szczegółowych informacji, ale za cel wdrożenia tej metody można przyjąć korzyści ekonomiczne.

Cel wdrożenia

Brak szczegółowych informacji, ale za cel wdrożenia tej metody można przyjąć korzyści ekonomiczne.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

4.1.5.2 Ekstrakcja przeciwprądowa

Opis

Wydajność ekstrakcji w ekstrakcji materiałów roślinnych może wahać się w zakresie od 10 do 0,1%, a nawet mniejszym w zależności od techniki procesu, jakości materiału roślinnego i docelowych związków. Oznacza to dużą ilość odpadów w stosunku do ilości produktu końcowego. W celu zmniejszenia ilości odpadów, ważne jest, aby zwiększyć wydajność ekstrakcji, np. przez użycie ekstrakcji przeciwprądowej.

Korzyści dla środowiska

Większa wydajność ekstrakcji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak potencjalnych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Metoda powszechnie stosowana.

Ekonomika

Korzyści kosztowe dzięki większej wydajności i niższe koszty usuwania resztek materiału.

Cel wdrożenia

Poprawa efektywności.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[62, komentarze D1, 2004], *065A, I*

4.1.5.3 Umożliwienie ponownego wykorzystania pozostałego materiału roślinnego z ekstrakcji

Opis

„Idealny” rozpuszczalnik ekstrakcyjny powinien spełniać następujące wymagania:

- duża, selektywna zdolność rozpuszczania: rozpuszczeniu ulega tylko wymagany ekstrakt, nie zaś inne składniki materiału wsadowego
- małe ciepło właściwe, gęstość względna i ciepło parowania
- niepalny, nie tworzy wybuchowych mieszanin z powietrzem
- nietoksyczny
- niekorodujący wpływ na sprzęt ekstrakcji
- dobra zdolność do wnikania w materiał wsadowy, łatwo i całkowicie usuwalny z ekstraktu i pozostałości ekstrakcji bez oddziaływania na zapach lub smak materiału
- chemicznie jednorodny, stabilny, ze stałą temperaturą wrzenia, która nie jest zbyt wysoka.

Żaden z dostępnych rozpuszczalników nie spełnia wszystkich tych warunków i dla każdego procesu ekstrakcji należy znaleźć taki, który będzie optymalny.

Stosowanie rozpuszczalników łatwo ulegających rozkładowi umożliwia proste unieszkodliwianie i potencjalne ponowne wykorzystanie osadu ekstrakcji.

Korzyści dla środowiska

Umożliwienie ponownego wykorzystania materiału roślinnego pozostałego z procesu ekstrakcji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Metoda powszechnie stosowana.

Ekonomia

Niższe koszty usuwania pozostałości materiału.

Cel wdrożenia

Poprawa efektywności.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[62, komentarze D1, 2004], *065A, I*

4.1.6 Ocena bezpieczeństwa

Niniejszy dokument zawiera wprowadzenie do oceny bezpieczeństwa, ponieważ może ona przyczynić się do zapobiegania wypadkom przy potencjalnie istotnym wpływie zanieczyszczeń na środowisko. Jednakże, temat ten nie może być omówiony w niniejszym dokumencie w sposób wyczerpujący. Jako, że dziedzina bezpieczeństwa procesu jest znacznie szersza niż zostało to przedstawione poniżej, niniejszy rozdział powinien być traktowany jako wstępny przegląd oceny bezpieczeństwa. Rozdział 4.1.6.3 zawiera listę odniesień do dodatkowych informacji na ten temat.

4.1.6.1 Ocena fizykochemicznego bezpieczeństwa reakcji chemicznych

Opis

Strukturalna ocena bezpieczeństwa reakcji przebiegającej w określonym procesie danego zakładu można przeprowadzić zgodnie ze schematem podanym na rysunku 61. Ocena ta jest przeprowadzana dla normalnej eksploatacji (zobacz rysunek 62) i bierze pod uwagę skutki odchyłeń procesu chemicznego i odchyłeń w pracy zakładu (zobacz: tabela 47).

Wszystkie właściwe dane dotyczące fizykochemicznego bezpieczeństwa substancji i reakcji powinny być oceniane w odniesieniu do niezbędnego sprzętu uwzględniając również techniczne i organizacyjne środki bezpieczeństwa.

Ważnymi parametrami fizyko-chemicznymi wymagającymi uwzględnienia są, np.:

- entalpie reakcji (ΔH_R) zarówno dla danej reakcji jak i potencjalnych reakcji wtórnych (np. reakcji rozkładu)
- możliwość wydzielania gazu (M) i szybkość wydzielania gazu (dM/dt) lub odpowiednie parametry uzyskane z reakcji i ewentualnego rozkładu
- szybkość wytwarzania ciepła (dQ_R/dt), w razie potrzeby w zależności od temperatury
- całkowita zdolność do odprowadzania ciepła z układu (dQ_K/dt)
- temperatura graniczna (T_{exo}) dla stabilności termicznej substancji oraz mieszanin reakcyjnych w warunkach procesu
- tworzenie nowych niepożądanych produktów lub półproduktów (substancje Δn), które doprowadzają do wzrostu entalpii reakcji, większej ilości gazów lub obniżenia temperatury granicznej (T_{exo}).

Środki w celu zapewnienia, że proces może być kontrolowane odpowiednio obejmują (kolejność przypadkowa):

<u>Środki zapobiegawcze</u> (preferowane) - działania organizacyjne - pomysły obejmujące techniki regulacji - korki reakcji - chłodzenie awaryjne	<u>Środki konstrukcyjne</u> - konstrukcja odporna na ciśnienie - zawór ciśnieniowy z odpowiednią pojemnością łapania
---	---

Korzyści dla środowiska

Zapobieganie poważnym wypadkom i uwalnianiu substancji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Zakres stosowania podobny jak w reakcjach chemicznych, a także odpowiedni dla innych operacji, na przykład suszenia lub destylacji. Ważnymi przykładami kwestii bezpieczeństwa jest obsługa pyłów organicznych i oparów rozpuszczalników.

Ekonomika

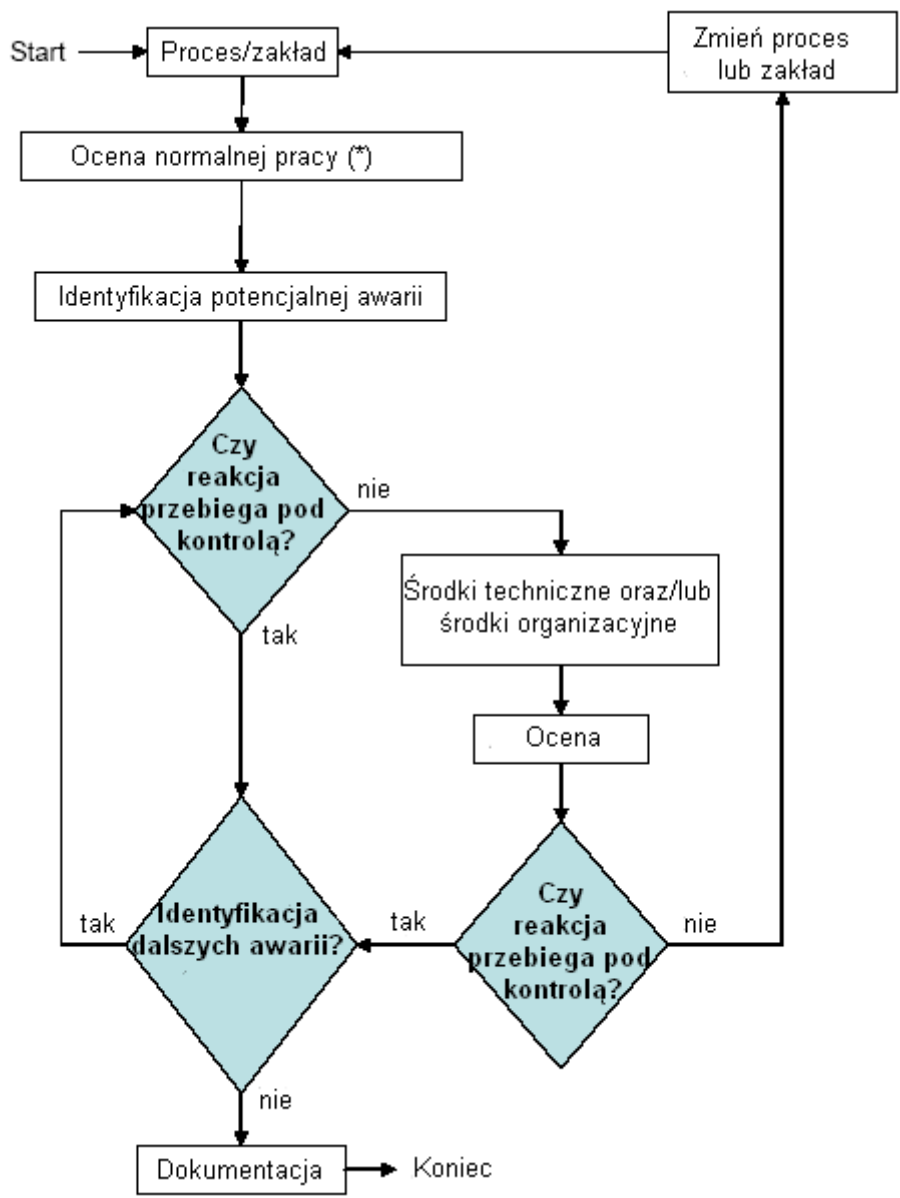
- dodatkowe koszty środków bezpieczeństwa
- wysokie koszty w przypadku konstrukcji odpornej na ciśnienie.

Cel wdrożenia

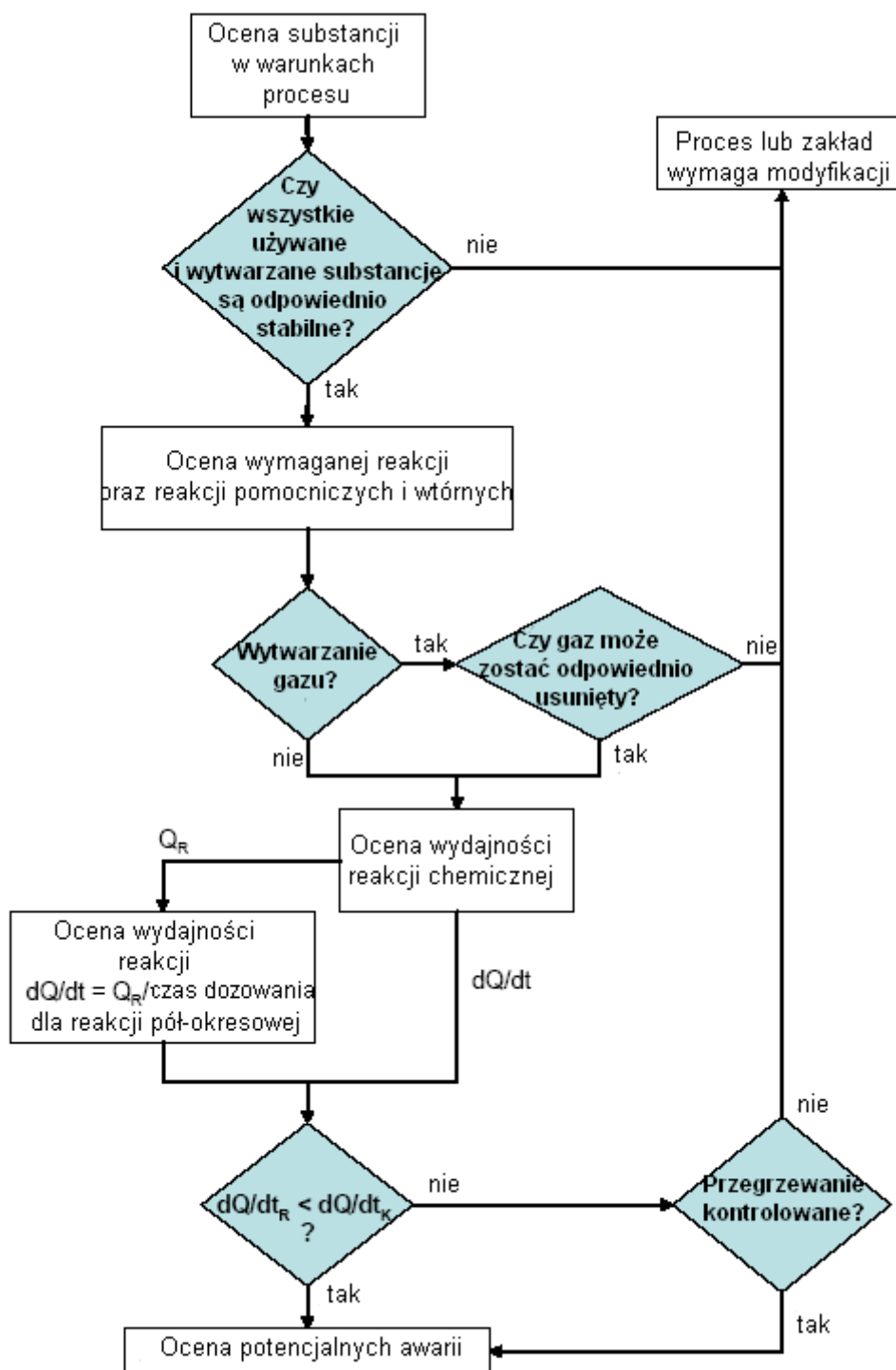
Bezpieczeństwo procesu.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[42, TAA, 1994], [100, TAA, 2000] i literatura zawarta w tych pozycjach.



Rysunek 61. Procedura oceny bezpieczeństwa
 Uwaga: (*) zobacz rysunek 4.7



Rysunek 62. Iteracyjna strategia oceny dla normalnych operacji

Przyczyna awarii	ΔH_R	dM/dt	$(dQ_r/dt) - (dQ_k/dt)$	T_{exo}	Substancja Δn
Skutki odchyień procesów chemicznych					
Surowce wejściowe (specyfikacja, charakterystyka, właściwości), np. <ul style="list-style-type: none"> • zanieczyszczenie z efektem katalitycznym • zwiększone/zmniejszone stężenie • osady z poprzedniego użycia • rozkład aktywatorów/inhibitorów (np. w wyniku 					

zbyt długiego przechowywania)					
Obecność surowców wejściowych/pomocniczych, np. <ul style="list-style-type: none"> • używany rozpuszczalnik • promotor roztworu • aktywator/inhibitor 					
Dozowanie, np. <ul style="list-style-type: none"> • niewłaściwa substancja, niewłaściwe ilości/stosunki substancji • zmieniona kolejność dozowania • niewłaściwe tempo dozowania 					
Warunki reakcji, np. <ul style="list-style-type: none"> • zmiana wartości pH • wzrost/spadek temperatury • czas reakcji/przebywania, opóźnione rozpoczęcie reakcji • większa ilość produktów ubocznych/osadów 					
Mieszanie, np. <ul style="list-style-type: none"> • niewłaściwe mieszanie • oddzielenie substancji stałych/katalizatorów 					
Skutki odchyień pracy zakładu					
Dostępność dodatkowej energii, np. <ul style="list-style-type: none"> • sprężone powietrze, azot • prąd elektryczny • czynnik grzewczy, czynnik chłodzący • wentylacja 					
Czynnik grzewczy/czynnik chłodzący (temperatura), np. <ul style="list-style-type: none"> • temperatura przewyższa/spada poniżej temperatury zdefiniowanej dla bezpiecznego przebiegu procesu 					
Sprzęt procesu, np. <ul style="list-style-type: none"> • awarie 					
Przepływy materiału, np. <ul style="list-style-type: none"> • awarie pomp/zaworów • niewłaściwa praca zaworów • blokada przewodów/zaworów/armatury (w szczególności rur odpowietrzających) • Przepływ zwrotny z innych części zakładu 					
Poziom napęnlwienia, np. <ul style="list-style-type: none"> • Nadmierne napęnlwienie • Zwiększona lepkość • Mechaniczne wprowadzenie ciepła 					
Mieszanie, np. <ul style="list-style-type: none"> • Awarie • Zwiększona lepkość • Mechaniczne wprowadzenie ciepła 					
Integralność komponentów <ul style="list-style-type: none"> • Korozja (w szczególności z przelewaniem otrzymanego materiału z/do układów wymiany ciepła) • Uszkodzenia mechaniczne 					

Tabela 47. Skutki odchyień procesów chemicznych lub pracy zakładu

4.1.6.2 Zapobieganie reakcjom niekontrolowanym

Opis

Konsekwencje reakcji niekontrolowanego wzrostu temperatury mogą być poważne. Dlatego też, zakłady muszą koncentrować się na zapobieganiu warunkom, które sprzyjają nagłemu skokowi mocy reaktora przez kontrolę projektu procesu, oprzyrządowanie i blokady przeznaczone do tego, aby zapobiec powtarzaniu się podobnych zdarzeń. Aby zapobiec niekontrolowanym reakcjom, zakłady powinny podjąć poniższe kroki:

- zmieniać procesy w celu poprawy wewnętrznego bezpieczeństwa. Rozważyć bezpieczniejsze wewnętrznie procesy w celu polegania w mniejszym stopniu na kontrolach administracyjnych
- zminimalizować możliwości błędu ludzkiego
- zrozumieć zdarzenia, które mogą prowadzić do powstawania nadmiernego ciśnienia, a ostatecznie do rozerwania zbiornika
- korzystać z doświadczeń. Wykraczać poza kwestie kontroli jakości i błędów operatora i zidentyfikować prawdziwe przyczyny
- ocenić standardowych procedury operacyjne (SOP)
- ocenić szkolenia i nadzór pracowników
- ocenić środki hamujące reakcje niekontrolowane (np. neutralizacja, hartowanie)
- ocenić skuteczność systemu pomocy doraźnej.

Korzyści dla środowiska

Zapobieganie reakcjom niekontrolowanym i ich skutkom.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie, zwłaszcza w przypadku reakcji egzotermicznych. Właściwa również dla przechowywanych towarów z potencjałem do autoreakcji (np. eksperymenty związane z ciepłym przechowywaniem akrylonitrylu).

Ekonomika

Brak informacji.

Cel wdrożenia

Zapobieganie wypadkom i związanym z nimi emisjom zanieczyszczeń do środowiska.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[72, EPA, 1999]

4.1.6.3 Przydatne odsyłacze i dalsze informacje

- Barton, J., R. Rogers (Eds.) (1993). "Chemical Reaction Hazards – a Guide", ICgemE, Rugby, GB
- Bretherick, L. (1990). "Handbook of Reactive Chemical Hazards", 4. ed., Butterworths, London
- Grewer, T. (1994). "Thermal Hazards of Chemical Reactions", Elsevier, Amsterdam
- Process Safety Progress (journal), accessible in <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jhome/107615864>
- Steinbach, J. (1995). "Chemische Sicherheitstechnik", VCH Weinheim
- Technische Regel für Anlagensicherheit - TRAS 410 Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen, Reihe 400 Sicherheitstechnische Konzepte und Vorgehensweisen, Fassung April 2000, (Bundesanzeiger Nr. 166a vom 05.09.2001); Technischer Ausschuss für Anlagensicherheit - Sicherheitstechnische Regel des TAA. Accessible in http://www.sfk-taa.de/Berichte_reports/TRAS/tras_neu.htm.

4.2 Minimalizacja wpływu na środowisko

4.2.1 Nowoczesny wielofunkcyjny zakład

Opis

Nowy zakład produkcyjny *037A,I* wytwarza farmaceutyki i przeprowadza takie reakcje jak synteza chiralna, biokataliza, reakcje Grignard'a, reakcje Friedel-Crafts, bromowanie, chlorowanie, reakcje podstawienia związków aromatycznych oraz reakcje redukcji wodorków metali.

Uwzględniono główne aspekty, takie jak:

- Stwierdzono zdolność kilku technik do kontrolowania emisji LZO, między innymi: dodatkowe kondensory, kondensacja kriogeniczna, płukanie, utlenianie termiczne. Wybrano utlenianie termiczne ze względu na fakt, iż wszystkie możliwe emisje zanieczyszczeń w zakładzie mogą być poddane obróbce za jednym razem. Ponadto, utleniacz termiczny może być wykorzystany jako dostarczyciel energii dla zakładu.
- Charakterystyczna wartość dla wytwarzania osadu to około 15 ton osadu na tonę produktu. Produkty wytwarza się w ilościach do 100 ton/rok/produkt. Pętle ponownego wprowadzenia produktu do obiegu są, w wielu przypadkach, niemożliwe ze względu na wymogi odnośnie jakości i czystości. Jedynie rozpuszczalniki zanieczyszczone, przykładowo związkami halogenowymi lub solami usuwane są do zakładu obróbki odpadów.
- Obecnie wykonywane są pomiary, aby zwiększyć selektywność procesów i, co za tym idzie, wytwarzać mniej szlamu w zakładzie oczyszczalni ścieków, mając na uwadze fakt, iż szlam musi być przetwarzany zewnętrznie
- Do innych środków ograniczania powstawania osadów należą: wykorzystywanie w procesach enzymów, przeprowadzanie reakcji w niskich temperaturach, racemizacja po zakończeniu reakcji
- Jeden proces niesie ze sobą **zagrożenie niekontrolowanego wzrostu temperatury**. Temperatura mierzona jest w reaktorze podczas uruchomienia procesu, aby sprawdzić czy reakcja przebiega zgodnie z instrukcjami. **Reakcja ulega schłodzeniu**, gdy temperatura przewyższa alarmową wartość zadaną.

Zakład zaprojektowany jest w sposób zapewniający ograniczenie emisji rozproszonych i optymalizację wydajności energii:

Na najwyższym piętrze (5. piętro), surowce wejściowe mogą być zważone i załadowane w zamkniętych pomieszczeniach. Produkty wpadają do reaktorów zawieszonych na 3. piętrze przy użyciu siły grawitacji, a nie pomp i/lub próżni. **Zapobiega to w dużym stopniu niekontrolowanym emisjom zanieczyszczeń, ponieważ pompy są ważnym źródłem niekontrolowanych emisji** i umożliwia to oszczędzenie energii. Na 4. piętrze (a zatem pomiędzy sprzętem ważącym a reaktorami) wiszą (podwójne) kondensory wykorzystujące olej termalny jako środek chłodzący. Rozpuszczalniki mogą zarówno powrócić do reaktorów lub dostarczone do zbiornika odbiorczego. **Wszystkie systemy są zamknięte**, aby zapobiec niekontrolowanym emisjom. Na niższych piętrach produkty spadają z reaktorów do zbiorników, gdzie łącznie przeprowadza się czynności odbioru i suszenia. W tym miejscu ponownie działa siła grawitacji zamiast pomp/próżni. Na każdym z pięter pompy prowadzą do kolektora. Aparatury mogą być podłączone wzajemnie w różnych konfiguracjach przy użyciu elastycznych przewodów, w zależności od wymaganych etapów procesu, co pozwala zapobiec konieczności zastosowania materiałów budowlanych. Opakowania zastępuje się w momencie zakończenia kampanii produkcyjnej (np. gdy produkcja została przestawiona na syntezę innego produktu), aby upewnić się, że bezpieczeństwo systemu zostaje utrzymane i nie występują niekontrolowane emisje zanieczyszczeń. Gdy konfiguracja sprzętu zostaje dostosowana do nowego procesu, opakowania są zmieniane i sprzęt poddaje się próbie ciśnieniowej, aby wykryć potencjalne przecieki. Podczas produkcji, występujące w reaktorze **lekkie nadciśnienie azotu, które nieco zmniejsza wyparowywanie LZO** (osłanianie). Budynek zamyka się i wietrzy w sposób mechaniczny. Ciśnienie wewnątrz budynku jest o 10% większe niż na zewnątrz. Budynek podzielony jest na ognioodporne komory, z których każda jest odpowiednio wietrzona. Wszystkie gazy uwalniane z tych komór są wprowadzane do ponownego obiegu lub, po regeneracji odpadowego ciepła, uwolnione do powietrza. Wszystkie kondensory i zawory ścieków komunalnych podłączone są do utleniacza termicznego, aby zapewnić oczyszczenie wszystkich miejscowych emisji. Do utleniacza termicznego podłączone są również zawory wód odpływowych.

Korzyści środowiskowe

- Większa wydajność energetyczna
- Ograniczenie emisji rozproszonych/uchodzących jako rezultat zastosowania metody
- Większa regeneracja i emisja zanieczyszczeń LZO.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Metoda powszechnie stosowana dla nowych instalacji (w tym budynków). Ograniczenia technologiczne mogą prowadzić do jednostkowych rozwiązań. Przykładowo, zastosowanie przepływu grawitacyjnego nie jest odpowiednie dla cieczy o dużej lepkości [99, komentarze D2, 2005].

Zamiennie do zastosowania przepływu grawitacyjnego można wykorzystać pompy hermetyczne, aby zapobiec uchodzącym emisjom [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

Można zakładać korzyści kosztowe dzięki wyższej efektywności.

Cel wdrożenia

Korzyści kosztowe i środowiskowe, oraz lepsza wydajność.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

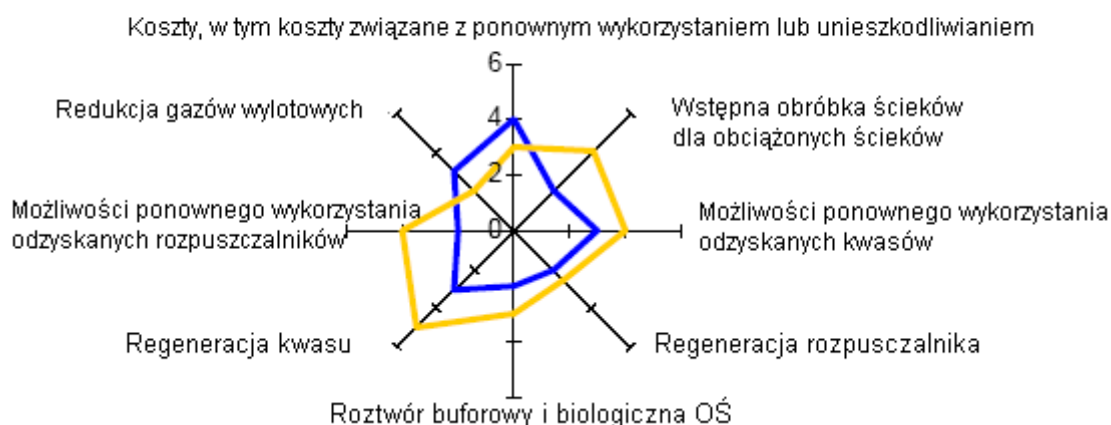
037A,I

4.2.2 Ocena lokalizacji zakładu przed uruchomieniem procesu

Opis

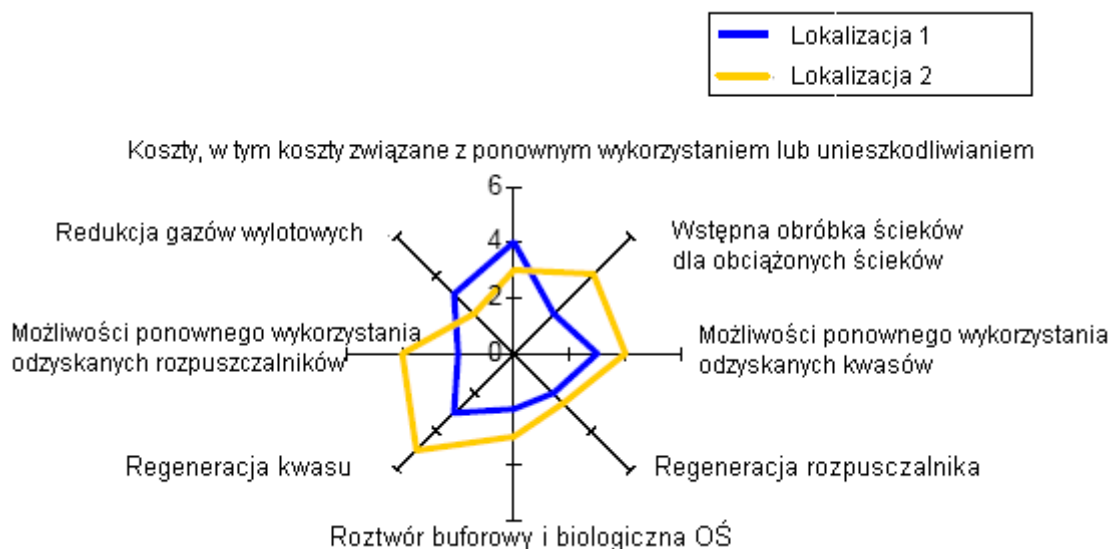
Ocena lokalizacji reaktora przed uruchomieniem procesu jest częścią procesu decyzyjnego. Najpóźniej po ostatecznym doborze wymaganych procesów i operacji do wytworzenia nowego produktu („zamrożenie procesu”) należy podjąć decyzję o lokalizacji, w której ma być uruchomiony proces produkcji. Zasadniczo, nowa produkcja może być uruchomiona w istniejących (własnych lub stanowiących własność innych osób) lokalizacjach lub zakładając nową lokalizację. Wiele czynników ma wpływ na podjęcie tej decyzji, między innymi koszty inwestycji/operacyjne, dostępność zasobów takich jak personel naukowy/techniczny czy też logistyka surowców i produktów.

Z punktu ochrony środowiska, głównymi problemami po etapie „zamrożenia procesu” są, np. zarządzanie odpadami (analiza możliwości regeneracji, ponownego wykorzystania, redukcji i usuwania zanieczyszczeń) oraz transport surowców i produktów/odpadów. Rysunek 63 przedstawia ocenę dwóch lokalizacji dla transportu, natomiast rysunek 64 ocenę dwóch lokalizacji dotyczących zarządzania odpadami wytwarzanymi z procesów/operacji, których uruchomienie jest planowane.



Rysunek 63. Ocena dwóch lokalizacji dotyczących transportu

Każdemu z kryteriów przypisano wartość oceny od 0 = pozytywna do 5 = negatywna



Rysunek 64. Ocena dwóch lokalizacji dotyczących odpadów powstałych z nowego procesu produkcji
Każdemu z kryteriów przypisano wartość oceny od 0 = pozytywna do 5 = negatywna

Korzyści środowiskowe

- Wczesna ocena stwarza bazę do znalezienia lokalizacji korzystnej dla środowiska
- Identyfikacja zakładu z największym potencjałem dla umożliwienia recyklingu/ponownego wykorzystania odzyskanego surowca.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Metoda powszechnie stosowana.

Ekonomika

Brak problemów.

Cel wdrożenia

Potrzeba stworzenia bazy do podejmowania decyzji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[62, komentarze D1, 2004], *066I*

4.2.3 Środki ostrożności w produkcji herbicydów

Opis

W lokalizacji zakładu *085B*, produkcja herbicydów wymaga przenoszenia toksycznych surowców i produktów. Podejmowane środki ostrożności opisano w tabeli 48.

Zaopatrzenie w surowce	Surowce wejściowe dostarczane są w zamkniętych zbiornikach, co umożliwia bezpieczne rozładowanie przy niskiej emisji zanieczyszczeń
Wyładowywanie	Wyładowywanie na betonowej odpowiednio zabezpieczonej powierzchni przy użyciu zbiornika dołowego, aby zebrać toksyczną ciecz w przypadku wycieku lub wypadku; wyładowywanie przeprowadza się za pomocą systemu wyrównawczego gazowego, aby ograniczyć emisję rozproszone.
Przenoszenie surowców, półproduktów i produktów	Wszelkie czynności związane z przenoszeniem materiałów wykonuje się w zamkniętych systemach wykluczając jakiegokolwiek operacje manualne.
Automatyzacja	Cały zakład obsługiwany jest za pomocą systemu kontroli procesu, który umożliwia sprawne i stabilne działanie zakładu, jak również stałą jakość produktu.
Szczelne zamknięcie zakładu	Zakład jest szczelnie zamknięty i poddany niewielkiemu nadmiernemu ciśnieniu 25 mbar (płaszcz N ₂) w celu natychmiastowej identyfikacji nawet najmniejszych wycieków. Nadmierne ciśnienie utrzymuje się za pomocą specjalnych zaworów i systemów kontroli, aby uniknąć zasysania i umożliwić wtrysk N ₂ , gdy jest to wymagane.
Rozmieszczenie produktu końcowego	Produkty w formie stałej są granulowane (bez łusek!), aby ograniczyć ilość wytwarzanego kurzu.
Wody burzowe oraz wody z płukania/czyszczenia	Przed obróbką biologiczną, woda pochodząca z operacji czyszczenia poddawana jest obróbce w specjalnym ruchomym powierzchniowym aparacie absorpcyjnym aktywnego węgla. Cała ilość wody burzowej zbierana jest za pomocą drenażu pierścieniowego (cała wokół jednostki produkcyjnej) w czterech przykrytych zbiornikach i analizowana ze względu na obecność herbicydów oraz AOX. Jeśli zawartość AOX jest mniejsza niż 1mg/l, a zawartość herbicydów mniejsza niż 5 mg/l, woda może zostać wyładowana, w przeciwnym razie, musi być poddana adsorpcji aktywnym węglem.

Tabela 48. Środki bezpieczeństwa podejmowane w omawianym zakładzie produkcji herbicydów

Korzyści środowiskowe

Ograniczenie problemów środowiskowych.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowność

Metoda powszechnie stosowana.

Ekonomika

Większe koszty na zakup sprzętu i konserwację. Większa wydajność dzięki automatyzacji.

Cel wdrożenia

Ograniczenie problemów środowiskowych, większa wydajność dzięki automatyzacji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[68, Anonymous, 2004], *085B*

4.2.4 Zwiększenie produkcji „kwasu listowego”

Opis

Kwasy naftaleniowe (nazywane także „kwasami listowymi”) są powszechnie używane jako półprodukty w produkcji barwników/pigmentów. Grupy sulfonowe dają cząsteczce wymaganą rozpuszczalność w wodzie dla zastosowania w roztworze wodnym. Poszczególne zastosowania stają się możliwe przez różnorodność form substytucji, które zazwyczaj uzyskuje się syntetycznie w drodze sulfonowania, nitracji, redukcji i stapiania z alkali. Problemem środowiskowym jest generowanie znacznej ilości odpadów, w tym dużej ilości produktów ubocznych. Tabela 49 ilustruje ten problem dla wytwarzania kwasu J (kwasu 1-hydroksy-6-aminonaftalino-3-siarkowego) zgodnie z przebiegiem procesu konwencjonalnego.

Surowce wejściowe (w tonach)	Odpady i produkt (w tonach)		
13,3	7,0	Sole nieorganiczne	68 m ³ strumieni ścieków
	1,0	Uboczne produkty organiczne, nierozkładalne	
	4,0	Osady stałe	
	0,3	SO _x , NO _x	Gaz odpadowy
	1,0	Produkt	

Tabela 49. Bilans masy dla wytwarzania kwasu J (proces konwencjonalny)

Z uwagi na ten problem, przeanalizowano konwencjonalny proces produkcji, jak również obróbkę pozostałych odpadów. Tabela 50 przedstawia przykładowy przegląd wytwarzania kwasu H. Ulepszony proces przeprowadzono w lokalizacji zakładu *067D,I*.

Zadanie	Ulepszenie	Korzyści środowiskowe
Większa wydajność	Nowoczesny system kontroli procesu, mniejsze zróżnicowanie parametrów procesu	Zużycie surowców wejściowych - 20% (naftalina, H ₂ SO ₄ , CaCO ₃ , HNO ₃)
	Zastąpienie kilku etapów pośrednich systemem ciągłym	
Uniknięcie lub ponowne wykorzystanie osadu Fe ₃ O ₄ powstałego reakcji redukcji	Ponowne wykorzystanie do produkcji pigmentu tlenku żelaza	Nie wykonane
	Redukcja katalityczna z udziałem H ₂	
Ograniczenie objętości strumieni ścieków	Pominięcie etapów pośredniej izolacji	-70% strumieni ścieków
	Zastąpienie kilku etapów pośrednich systemem ciągłym	

	Wprowadzenie pośredniego etapu odparowywania	
Ładunki organiczne w strumieniach ścieków	Zastosowanie utleniania na mokro z użyciem wysokiego ciśnienia	Eliminacja ChZT 98%
Zawartość soli w strumieniach ścieków	Uniknięcie procesu wysalania poprzez ograniczenie objętości wody	Zużycie NaCl – 100%
	Pominięcie etapów pośredniej izolacji	
Bezpieczna redukcja LZO, NOx (oraz H ₂)	Zastosowanie utleniania termicznego	Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń

Tabela 50. Przegląd procesu wytwarzania kwasu H

W wyniku pominięcia kilku etapów izolacji w omawianym procesie, otrzymany ług macierzysty z procesu separacji kwasu H wykazuje następujące właściwości:

- ChZT: 45 kg/m³
- ChZT: 1,17 ton/tonę kwasu H
- Objętość: 26 m³/tonę kwasu H
- Biodegradalność: nie podlega biodegradacji

Utlenianie na mokro przeprowadza się pod ciśnieniem 120 –150 barów i w temperaturze 240 – 300°C.

Korzyści środowiskowe

Zobacz tabelę 50.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

- Zasadniczo, zbudowano nowy zakład
- Skutki zastosowania dodanych technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Stosowalność

Przykład z zakładu *067D,I* przedstawia zasadniczo budowę nowego zakładu. Punkt początkowy to trwający 100 lat proces zdalny do przeprowadzenia w starym zakładzie ze słabą infrastrukturą.

Ekonomika

Brak szczegółowych informacji, ale z uwagi na fakt, iż zbudowano nowy zakład z nową infrastrukturą utleniaczem termicznym i obiektem do utleniania na mokro, można założyć przeprowadzenie dużej inwestycji.

Cel wdrożenia

Między innymi czynniki takie jak: przestarzałość i słaba infrastruktura starego zakładu, a także wysokie poziomy emisji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

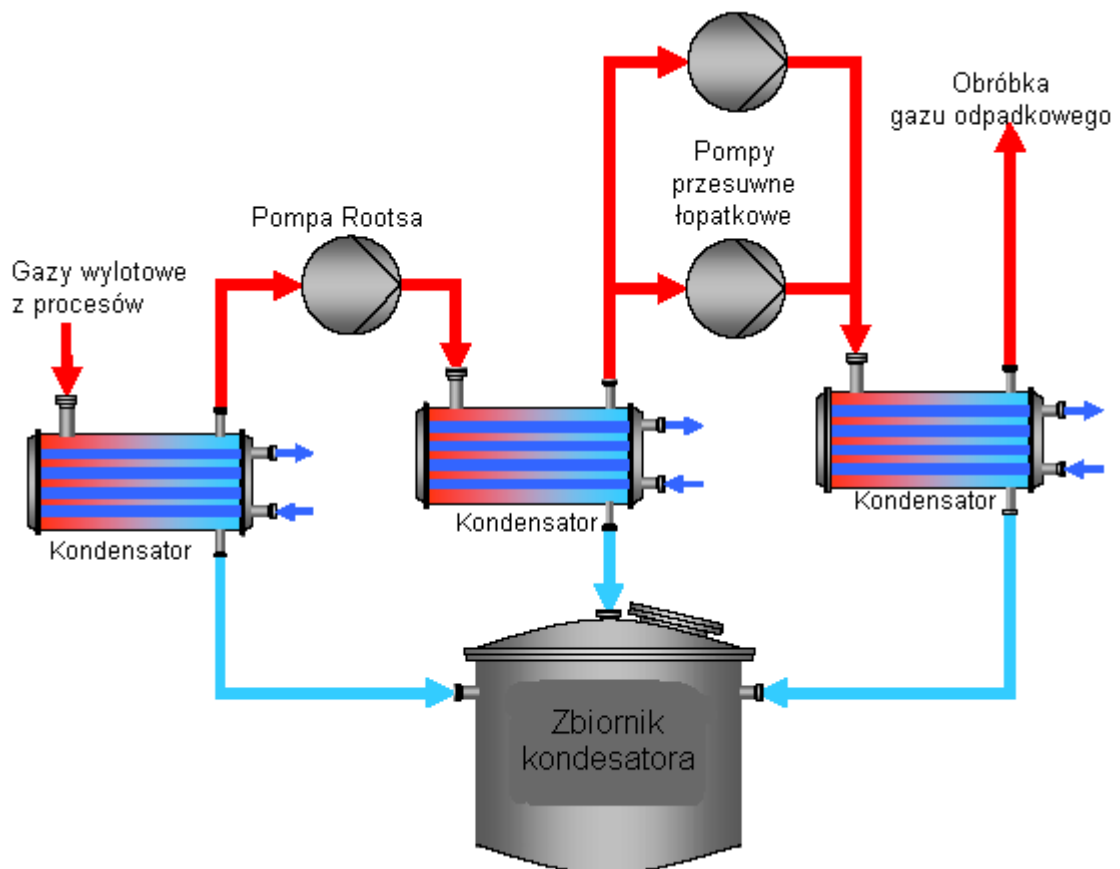
[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 16, Winnacker and Kuechler, 1982, 68, Anonymous, 2004, 76, Rathi, 1995], [86, Oza, 1998], *067D,I*, *091D,I*.

4.2.5 Wytwarzanie bezwodnej próżni

Opis

Wytwarzanie bezwodnej próżni uzyskuje się za pomocą systemów pompowania mechanicznego w drodze procedury zamkniętego obiegu lub za pomocą pomp sucho bieżnych.

Przykładowo, przesuwne, obrotowe pompy próżniowe (z lub bez oleju smarowniczego) mogą być użyte, aby uniknąć zanieczyszczenia wody wpompowywanymi substancjami (rysunek 65). Za pomocą tych pomp opary wciągane są pod obniżonym ciśnieniem przez wstępną chłodnicę do pompy próżniowej Rootsa, a następnie przekazywane przez dwie przesuwne obrotowe pompy łopatkowe ustawione równoległe do kolejnych chłodnic do systemu obróbki gazu odlotowego (utleniacza termicznego). Pompy wymagają chłodzenia wody.



Rysunek 65. Przykład wytwarzania próżni nie pociągającego za sobą zanieczyszczenia wody

Korzyści środowiskowe

Uniknięcie zanieczyszczenia wody w procesie wytwarzania próżni.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Szerokie zastosowanie.

Warunkiem wstępnym jest, aby zapobiec kondensacji gazów w pompie, np. poprzez wysoką temperaturę gazu wylotowego. Nie można do tego celu używać pomp suchobieżnych, zwłaszcza jeśli w strumieniu gazu obecne są duże ilości substancji kondensujących się (np. para wodna), substancji wytwarzających kurz lub powłoki lub substancji polimeryzujących [62, komentarze D1, 2004].

Użycie pomp suchobieżnych jest ograniczone na wypadek, gdy strumień gazu zawiera substancje korozyjne [99, komentarze D2, 2005].

W procesach, w których stosuje się olej smarowniczy, wpompowywane opary mogą zmniejszać smarowność oleju znajdującego się na przesuwnych łopatkowych pompach próżniowych [62, komentarze D1, 2004].

Pompy suchobieżne są zwykle ograniczone do klas temperatury Ex T3 i nie mogą być użyte w zastosowaniach, które wymagają spełnienia warunków Ex T4 (*010A,B,D,I,X*).

Dla porównania, zarówno strumieniowe wodne pompy próżniowe, jak i parowe strumieniowe pompy próżniowe, z uwagi na ich długą żywotność, niewielkie wymogi konserwacyjne i stosunkowo niskie koszty, mogą być używane uniwersalnie [62, komentarze D1, 2004].

Ponowne wykorzystanie rozpuszczalników może ograniczać się do produkcji API ze względu na obawy odnośnie nieczystości/kontaminacji krzyżowej [62, komentarze D1, 2004]. Regeneracja każdego rozpuszczalnika organicznego może ograniczać się do produkcji materiałów wybuchowych ze względu na obawy dotyczące zagrożeń bezpieczeństwa [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

Inwestycja w suchobieżną pompę próżniową jest znacznie kosztowniejsza niż koszt zakupu pompy próżniowej z pierścieniem wodnym, jednak na dłuższą metę, całkowity koszt może zrównoważyć się ze względu na wydatki związane z obróbką wody z pierścienia wodnego.

Zakład *113I,X* jest przykładem instalacji, w której trzy pompy o pierścieniu wodnym zastąpiono dwoma nowymi suchobieżnymi pompami próżniowymi. W tabeli 51, porównano koszty starej i nowej instalacji. Koszty inwestycji w nową technikę wytwarzania próżni, w tym wydatki na sprzęt zabezpieczający i instalację wyniosły 89500 euro (175000 DEM) netto (wartość na rok 1999). W ten sposób, inwestycja miałaby zwrócić się po upływie jednego roku.

		Ilość/rok	Koszty w euro/rok
Stara instalacja z pompami o pierścieniu wodnym:			
Wymóg energetyczny	27 kW x 8000 godz.	216000 kWh	13250
Wymóg wodny (1,12 euro/m ³)	2,8 m ³ /godz. x 8000 godz.	22400 m ³	25100
Wytworzone strumienie ścieków (3,07 euro/m ³)	2,8 m ³ /godz. x 8000 godz. (ChZT: 1200 mg/l)	22400 m ³	68770
Wartość całkowita			107120

Nowa instalacja z suchobieżnymi pompami próżniowymi (wycieki nie uwzględnione):			
Wymóg energetyczny	35 kW x 8000 godz.	280000 kWh	17180
Wartość całkowita			17180
Oszczędności na kosztach operacyjnych			89940

Tabela 51. Porównanie kosztów eksploatacji dwóch technik wytwarzania próżni
Waluta została przeliczona z DEM na EUR używając mnożnika przeliczeniowego 1 EUR = 1,95583 DEM

Cel wdrożenia

Redukcja ładunków strumieni ścieków i ekonomika.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

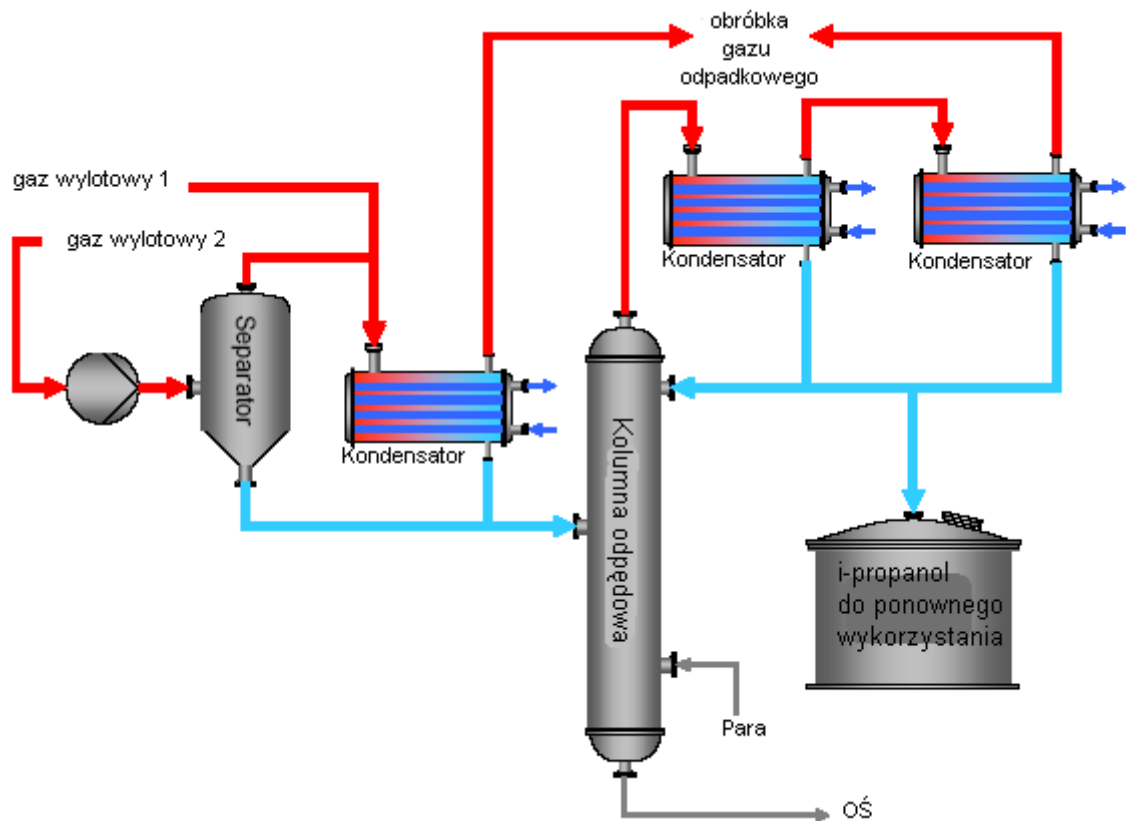
[9, Christ, 1999], [106, Koppke, 2000], *010A,B,D,I,X*

4.2.6 Pompy próżniowe o pierścieniu cieczowym używające rozpuszczalników jako czynnika pierścienia

Opis

Jeśli pojedynczy (i nie wysoce lotny) rozpuszczalnik jest pompowany, to można zastosować pompę o pierścieniu cieczowym używającą tego samego rozpuszczalnika jako czynnika w połączeniu z systemem regeneracji rozpuszczalnika, co przedstawia rysunek 66. Ponadto, uniknięcie potencjalnego skażenia wody oraz wykorzystanie rozpuszczalników jako czynnika pierścieniowego ma inne zalety:

- Próżnia utrzymywana jest przez chłodzenie, co ogranicza się do wód o temperaturze większej niż 0°C, ale bardziej elastycznych wartościach w przypadku wyboru rozpuszczalnika z niską temperaturą topnienia
- Lepszą próżnię można osiągnąć używając rozpuszczalników z mniejszym ciśnieniem pary niż woda.



Rysunek 66. Układ pompy o pierścieniu cieczowym używającej i-propanolu jako cieczy pierścieniowej

Korzyści środowiskowe

Uniknięcie zanieczyszczenia wody w procesie wytwarzania próżni.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Przykład z zakładu o oznaczeniu *010A,B,D,I,X*:

- Użycie toluenu jako cieczy pierścieniowej
- Gazy wylotowe z kondensatorów poddawane są obróbce utleniania termicznego.

Użycie energii w celu chłodzenia i wytwarzania próżni. W porównaniu do zwykłej suchobieżnej pompy próżniowej, może być wymagane przeprowadzenie dodatkowej obróbki gazu wylotowego.

Stosowność

Metoda powszechnie stosowana.

Ponowne wykorzystanie odzyskanych rozpuszczalników może mieć charakter ograniczony w przypadku wytwarzania API [62, komentarze D1, 2004] oraz materiałów wybuchowych [99, komentarze D2, 2005].

W przedstawionym przykładzie, woda wypływająca z kolumny odpędowej kierowana jest do OŚ. W innych przypadkach charakterystyka tej wody może prowadzić do innych możliwych rozwiązań.

W oparciu o doświadczenie, proces odpędzania jest ekonomicznie wykonalny tylko dla większej dziennej ilości rozpuszczalnika niż 1000 kg [62, komentarze D1, 2004].

Ekonomika

Wprawdzie w porównaniu konwencjonalnej pompy pierścieniowej z pompą o pierścieniu rozpuszczalnika nie udało się zestawić kosztów tych dwóch inwestycji z uwagi na brak danych, to za cel wdrożenia tych metod uznano korzyści ekonomiczne.

W instalacjach, w których rozpuszczalniki nie mogą być ponownie wykorzystane, korzyści ekonomiczne będą ograniczone [62, komentarze D1, 2004].

Cel wdrożenia

Ograniczenie ładunków odpadów oraz względy ekonomiczne.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[9, Christ, 1999], *010A,B,D,I,X*

4.2.7 Pompy próżniowe o pierścieniu cieczowym z zamkniętym obiegiem

Opis

Pompy próżniowe o pierścieniu cieczowym mogą być zaprojektowane dla całkowitej recyrkulacji cieczy uszczelniającej. System normalnie zawiera chłodnicę ssącą pompy wraz ze zbiornikiem regeneracji chłodnicy oraz chłodnicą wtórną do kondensacji gazu szczątkowego. Materiały konstrukcyjne to zazwyczaj nierdzewna stal CrNiMO, a wszystkie uszczelnienia boczne związane z procesem wykonane są z PTFE.

Korzyści środowiskowe

- O wiele mniejsza ilość skażonej cieczy uszczelniającej (np. wody)
- Całkowicie zamknięty system, brak kontaktu cieczy chłodzącej z cieczą uszczelniającą
- Regeneracja przenoszonych gazów/oparów (np. rozpuszczalniki)

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Po pewnym czasie należy uwzględnić utylizację ponownie wykorzystanej cieczy uszczelniającej.

Stosowność

Rozwiązanie powszechnie stosowane.

Ponowne wykorzystanie odzyskanych rozpuszczalników może być ograniczone w przypadku wytwarzania API [62, komentarze D1, 2004]. Z uwagi na obawy odnośnie bezpieczeństwa,

rozwiązania tego nie stosuje się dla wytwarzania materiałów wybuchowych [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

Brak informacji.

Cel wdrożenia

Ograniczenie ładunków odpadów oraz względy ekonomiczne.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

042A,I, *010A,B,D,I,X*

4.2.8 Systemy czyszczenia przez przepuszczenie tłoka

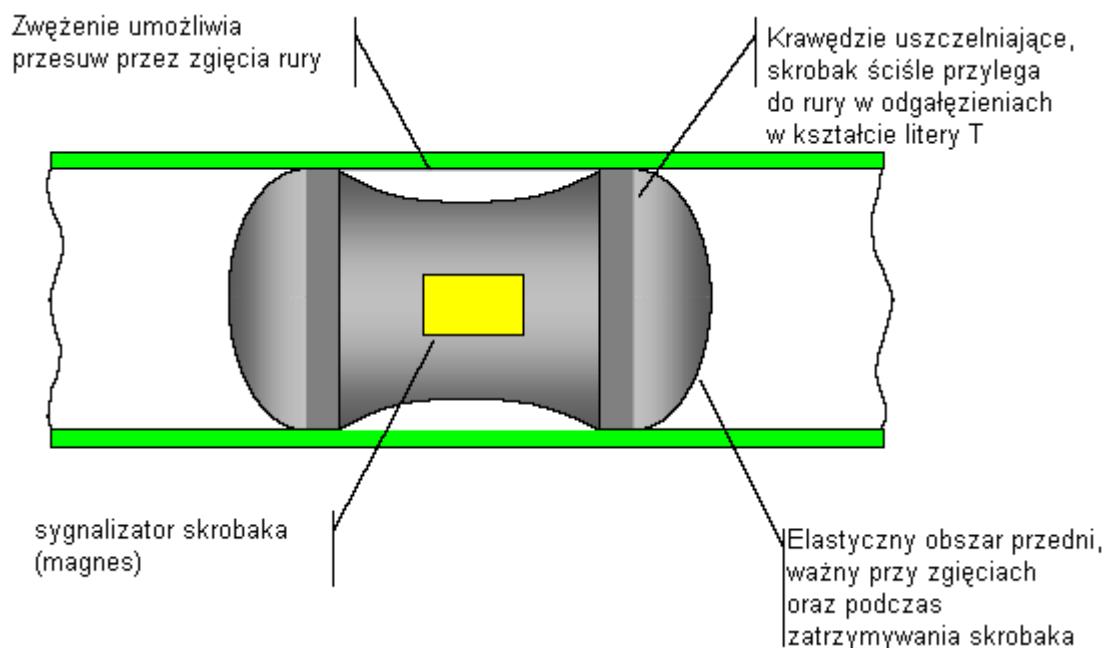
Opis

Technologia czyszczenia przez przepuszczenie tłoka jest podkategorią transportu materiałów i technologii czyszczenia. W procesie czyszczenia przez przepuszczenie tłoka, zawartość rury wypychana jest przez ściśle przylegający korek (skrobak) celem niemal całkowitego wypchnięcia produktu z rury. Skrobak jest najczęściej doprowadzany za pomocą gazu pędnego (np. sprężonego powietrza). Do głównych komponentów przemysłowej jednostki czyszczącej przez przepuszczenie tłoka należą:

- Skrobak
- Rura podlegająca skrobaniu z zaworami
- Stacja załadownicza i wyładownicza skrobaka
- Dopływ gazu pędnego
- System kontroli.

Rysunek 67 przedstawia typową charakterystykę skrobaka używanego do procesów przemysłowych. Czyszczenie przez przepuszczenie tłoka może być stosowane w różnych lokalizacjach, np.:

- Pomiędzy zbiornikami w zakładzie produkcyjnym
- Zakład przemysłowy – pole zbiornikowe
- Pole zbiornikowe – obiekty napełniające.



Rysunek 67. Typowa charakterystyka skrobaka w rurze dla zastosowań przemysłowych

Korzyści środowiskowe

- Brak konieczności stosowania procedur przemywania lub znacznie mniejsze ilości wymaganych środków czyszczących
- Mniejszy ładunek w wodach płuczkowych
- Mniejszy ubytek wartościowego produktu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

W zależności od danego zadania.

Stosowalność

Duży zakres zastosowań. Metoda szczególnie atrakcyjna dla długich rurociągów, zakładów wielofunkcyjnych oraz procesów okresowych.

Metoda stosowana również w sterylnych obszarach zakładu zgodnie z warunkami dobrych praktyk wytwarzania [41, Hiltcher, 2003]. Jednakże zgodnie z warunkami dobrych praktyk wytwarzania zakłada się ograniczoną stosowalność tego rozwiązania [99, komentarze D2, 2005].

Wymiana części może powodować duże przeszkody z uwagi na wymogi odnośnie rur podlegających czyszczeniu przez przepuszczenie tłoka [62, komentarze D1, 2004].

Tabela 52 podaje przykłady zastosowania systemów czyszczenia przez przepuszczenie tłoka

015D,I,O,B	Barwniki
042A,I	Opróżnianie rur po okresach, lepkie i niestabilne półprodukty, brak aktualnych praktyk dobrego wytwarzania

070X	Specjalne środki powierzchniowo czynne
036L	Barwniki, glikole, inne substancje
071I,X	Środki powierzchniowo czynne, produkty i półprodukty w roztworach
072X,I	Dodatki
073F	Smaki, zapachy
074F	Smaki, zapachy
075X,I	Rozpuszczalniki
076X	Specjalne środki powierzchniowo czynne
077X	Specjalne środki powierzchniowo czynne, 80 surowców i produktów
078X,I	Aminy

Tabela 52. Przykłady zastosowania systemów czyszczenia przez przepuszczenie tłoka

Ekonomika

Tabela 53 przedstawia przykładowe porównanie kosztów konwencjonalnego i czyszczonego tłokowo systemu rurociągów. Podane dane wskazują na zwrot inwestycji po upływie 3,7 lat.

Rurociąg 100 m, 3 cale				
System konwencjonalny	EUR		System czyszczenia przez przepuszczanie tłoka	EUR
Koszty inwestycji (10 lat eksploatacji)				
Materiał rury Konstrukcja Zawory, kołnierze			Materiał rury Konstrukcja Zawory, kołnierze, zawór nadmiarowy ciśnienia	
Koszt całkowity	65000		Koszt całkowity	105000
Roczne koszty eksploatacji				
Środek czyszczący Jednokrotne przemywanie Ubytek produktu Utylizacja utraconego produktu i środka czyszczącego			3 skrobaki, każdy o wartości 250 euro Konserwacja (brak przemywania)	
Koszt całkowity	14000			3250

Tabela 53. Porównanie kosztów konwencjonalnego i czyszczonego tłokowo systemu rurociągów

Cel wdrożenia

- Możliwa automatyzacja, oszczędność czasu w porównaniu do opróżniania manualnego
- Niższe koszty.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[41, Hiltsher, 2003], w celu informacji na temat zakładów odniesienia zobacz część **Stosowalność**.

4.2.9 Chłodzenie pośrednie

Opis

Chłodzenie może być wykonywane bezpośrednio lub pośrednio. Zamiast chłodzenia faz gazowych poprzez wtrysk (rozpylanie) wody, efekt chłodzenia można osiągnąć w sposób skuteczny za pomocą powierzchniowych wymienników ciepła, gdzie czynnik chłodzący (np. woda, solanki, olej) pompuje się w oddzielnym obiegu.

Korzyści dla środowiska

- Objętościowe ograniczenie strumieni ścieków
- Uniknięcie dodatkowych strumieni ścieków

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

W zależności od danego przypadku.

Stosowalność

Rozwiązanie stosowane powszechnie.

W instalacjach, w których procesy wymagają dodatku wody lub lodu, aby umożliwić bezpieczną kontrolę temperatury, niemożliwe jest wystąpienie skoków temperatury, szoku temperaturowego i pośredniego chłodzenia. Za przykład może posłużyć dodanie lodu w standardowym procesie dla diazowania amin (*004D,O*). Może być również wymagane zastosowanie chłodzenia bezpośredniego w celu kontroli sytuacji „niekontrolowanych” [62, komentarze D1, 2004].

Rozwiązanie to nie daje się również zastosować tam, gdzie istnieją uzasadnione obawy odnośnie zablokowania wymienników ciepła [62, komentarze D1, 2004].

Ekonomika

Brak informacji.

Cel wdrożenia

Uniknięcie dodatkowych strumieni ścieków oraz względy legislacyjne.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

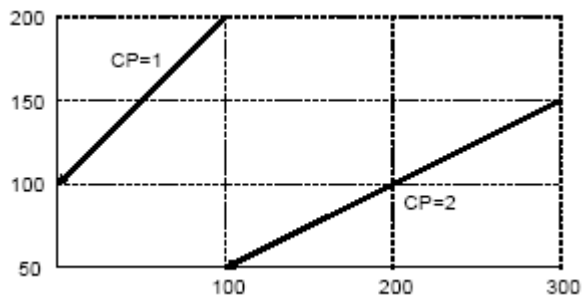
[49, Anhang 22, 2002], *001A,I*, *014V,I*, *015D,I,O,B*

4.2.10 Metody pinczu

Opis

Na wszystkie procesy składają się strumienie gorące i zimne. Gorącym strumieniem określa się taki strumień, który wymaga chłodzenia, natomiast zimnym strumieniem, taki strumień, który wymaga ogrzania. Dla dowolnego procesu można nakreślić pojedynczą linię na wykresie temperatury-entalpii, która przedstawia wszystkie gorące strumienie lub wszystkie zimne strumienie procesu. Pojedyncza linia przedstawiająca wszystkie gorące lub wszystkie zimne strumienie nazywana jest odpowiednio zimną lub gorącą krzywą złożoną. Rysunek 68 przedstawia budowę takiej krzywej złożonej. Na wykresie temperatury-entalpii przedstawiono dwa gorące strumienie.

Strumień 1 schładza się z temperatury 200 do 100°C. Ma $CP = 1$ (tj. przepływ masy x pojemność ciepła właściwego), a zatem traci on 100 kW ciepła. Strumień 2 schładza się z temperatury 150 do 50°C. Ma on $CP = 2$, a zatem traci 200 kW ciepła.

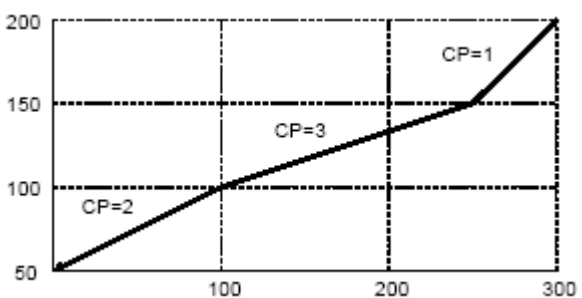


Pionowo temperatura w °C, poziomo: entalpia w kW

Rysunek 68. Dwa gorące strumienie

Gorącą krzywą złożoną tworzy się przez zwyczajne dodanie entalpii do poszczególnych zakresów temperatury.

W zakresie temperaturowym od 200 do 150 °C istnieje tylko jeden strumień i ma $CP = 1$. W ten sposób, utrata ciepła w tym zakresie wynosi 50 kW. W zakresie pomiędzy 150 a 100 °C istnieją dwa strumienie gorące z całkowitym $CP = 3$. Całkowita utrata ciepła w przedziale temperatury od 150 do 100 °C wynosi 150 kW. Ponieważ całkowite CP z przedziału od 150 do 100 °C jest większe niż CP z przedziału od 200 do 150 °C, ta część krzywej złożonej ulega spłaszczeniu w drugim zakresie temperaturowym od 150 do 100 °C.



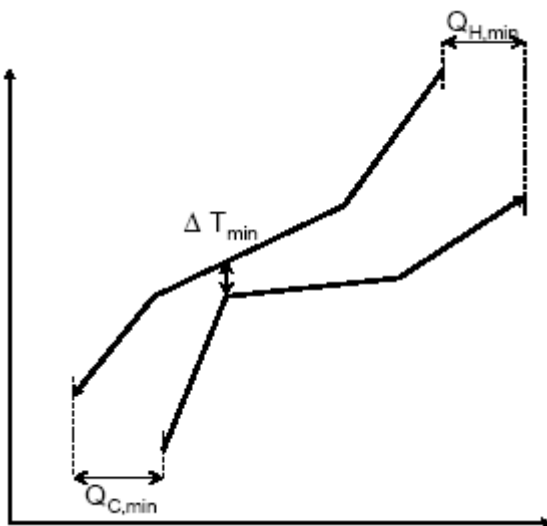
Pionowo temperatura w °C, poziomo: entalpia w kW

Rysunek 69. Gorąca krzywa złożona

W zakresie od 100 do 50 °C istnieje tylko jedno źródło z $CP = 2$. Zatem, całkowita utrata ciepła to 100 kW.

Rysunek 69 przedstawia gorącą krzywą złożoną.

Zimną krzywą złożoną tworzoną jest w ten sam sposób. W praktycznych zastosowaniach, liczba strumieni jest na ogół znacznie większa, jednak strumienie te tworzone są w dokładnie taki sam sposób.

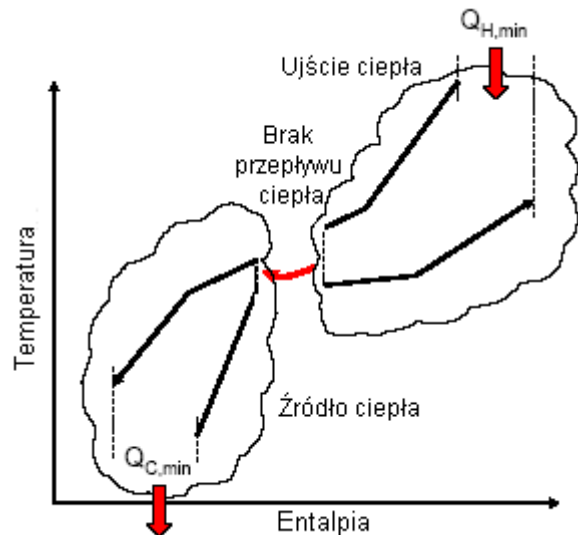


Pionowo temperatura, poziomo: entalpia

Rysunek 70. Krzywe złożone przedstawiające cele pinczu i energii

Rysunek 70 przedstawia gorącą i zimną krzywą złożoną nakreślona na tym samym wykresie temperatury-entalpii. Wykres ten przedstawia całkowite wymagania związane z ogrzewaniem i chłodzeniem procesu.

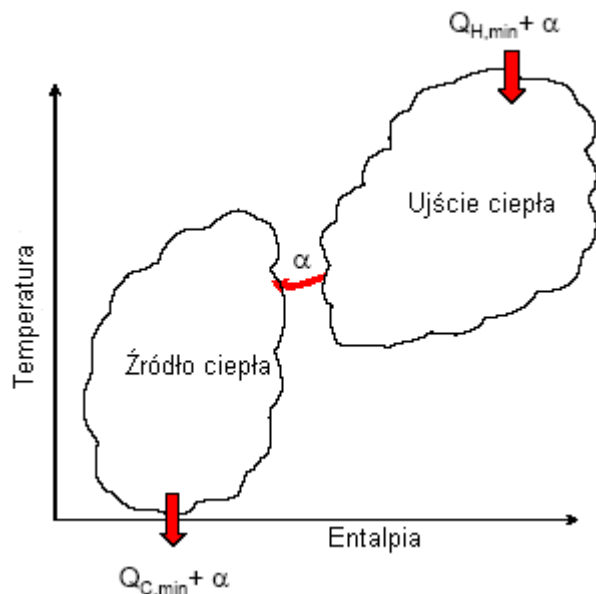
Krzywe nakładają się na siebie wzdłuż osi entalpii. Gorąca krzywa złożona może być wykorzystana do podgrzania zimnej krzywej złożonej za pomocą międzyprocesowej wymiany ciepła. Jednakże po obu końcach znajduje się część wysunięta, która sprawia, że górna część zimnej krzywej złożonej potrzebuje źródła ciepła zewnętrznego ($Q_{H,min}$), a dolna część gorącej krzywej złożonej wymaga chłodzenia zewnętrznego ($Q_{C,min}$). Punkty te znane są jako gorące i zimne docelowe wartości instalacji.



Rysunek 71. Schematyczne przedstawienie układów powyżej i poniżej pinczu

Punkt, w którym krzywe są najbliżej styku znany jest jako pincz. W przypadku pinczu, krzywe oddzielone są przez minimalną temperaturę podejścia ΔT_{min} . Dla tej wartości ΔT_{mi} , obszar nałożenia się krzywych wskazuje maksymalny możliwy stopień międzyprocesowej wymiany ciepła. Ponadto, $Q_{H,min}$ oraz $Q_{C,min}$ stanowią minimalne wymogi użytkowe.

Gdy tylko ustalone zostaną cele pinczu i użyteczności procesu, można zastosować trzy „złote reguły” metod pinczu. Taki proces może być rozpatrywany w formie dwóch oddzielnych układów (zobacz rysunek 71), tj. układu powyżej pinczu i układu poniżej pinczu. Układ powyżej pinczu wymaga jedynie szczątkowej ilości ciepła i w ten sposób stanowi ujście ciepła, podczas gdy układ poniżej pinczu ma ciepło do odrzucenia, a zatem stanowi źródło ciepła.



Rysunek 72. Wymiana ciepła przez pincz z ujścia do źródła ciepła

Wspomniane trzy reguły są następujące:

- Ciepło nie może być przenoszone przez pincz
- Nie można stosować chłodzenia zewnętrznego powyżej pinczu
- Nie można stosować chłodzenia zewnętrznego poniżej pinczu.

Jeśli ilość ciepła przenoszonego przez pincz wynosi α , to należy doprowadzić dodatkową ilość (α) gorącej instalacji, a także wymagana jest dodatkowa ilość zimnej instalacji α (zobacz rysunek 72). W podobny sposób, każda zewnętrzna instalacja chłodząca ujścia ciepła i każda zewnętrzna instalacja grzewcza źródła ciepła zwiększa wymagania energetyczne procesu.

W ten sposób:

$$T = A - \alpha$$

Gdzie: T = docelowe zużycie energii
A = faktyczne zużycie energii
A = przepływ ciepła między pinczami

Aby osiągnąć docelowe wartości energii, należy wyeliminować przepływy ciepła między pinczami.

Korzyści dla środowiska

Optymalizacja bilansu energetycznego w zakładzie produkcyjnym.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Kluczem do zastosowania metodologii pinczu w procesach nieciągłych jest ekstrakcja danych. Nie ma dróg na skróty, gdyż dla znalezienia możliwości zaoszczędzenia na kosztach (oszczędności w zużyciu energii) niezbędne są szczegółowe pomiary oraz czasowania wszystkich strumieni procesowych.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. [6, Ullmann, 2001] opisuje przykład, w którym metodologia pinczu została zastosowana w procesach okresowych zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych wytwarzającego ponad 300 produktów, z wykorzystaniem 30 reaktorów .

Ekonomia

Korzyści kosztowe. Dla przykładu z [6, Ullmann, 2001] podano oszczędności rzędu 502500 euro (450000 USD) z okresem zwrotu kosztów inwestycji od 3 miesięcy do 3 lat.

Cel wdrożenia

Korzyści kosztowe.

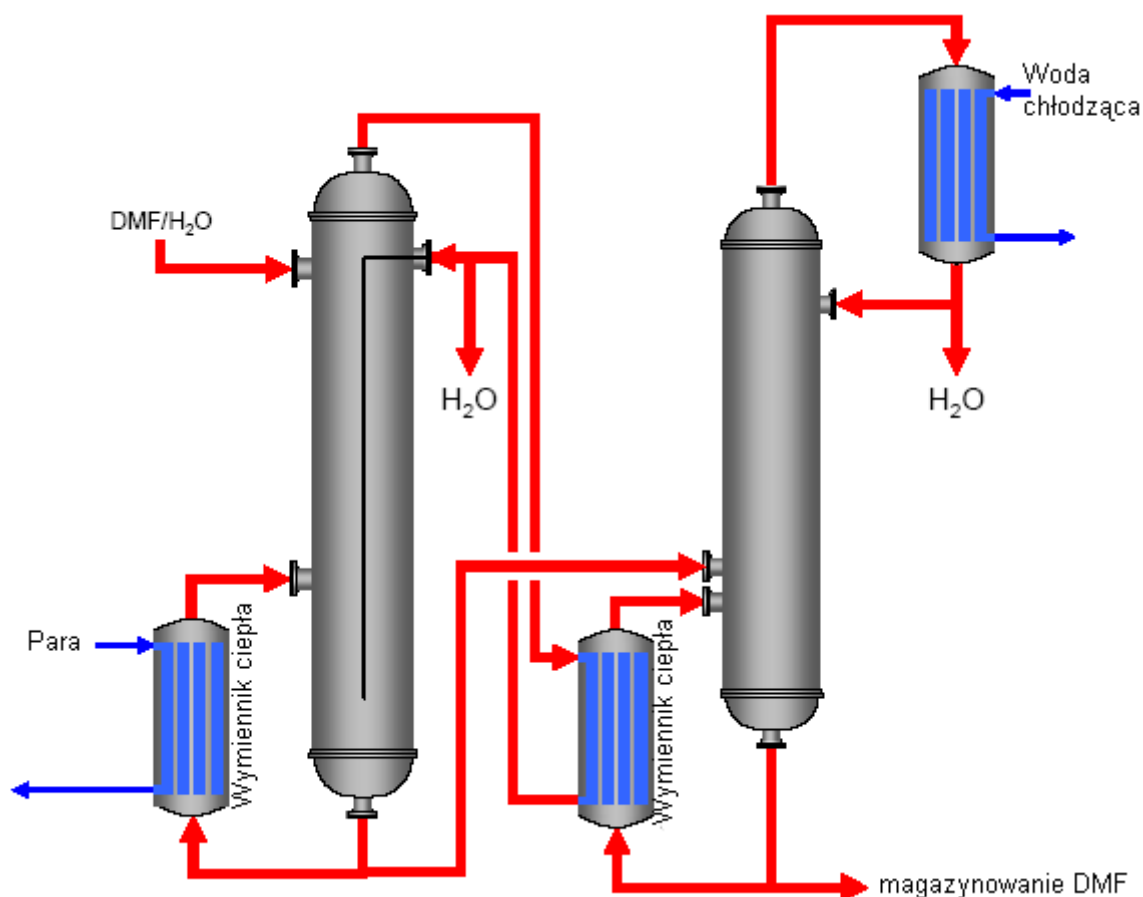
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[6, Ullmann, 2001], [79, Linnhoff, 1987]

4.2.11 Destylacja sprzężona energetycznie

Opis

Jeśli destylację przeprowadza się w dwóch etapach (z wykorzystaniem dwóch kolumn), energia przepływająca w obu kolumnach może zostać sprzężona. W poniższym przykładzie (oczyszczanie DMF, zobacz rysunek 73), para z górnej części pierwszej kolumny doprowadzana jest do wymiennika ciepła znajdującego się u podstawy drugiej kolumny. Wykorzystanie pary zostało ograniczone o około 50%. Ta redukcja doprowadziła do oszczędności kosztowych. Wadą takiej instalacji jest to, że sprzężenie energii pomiędzy dwoma kolumnami wiąże się z tym, że wahania w pierwszej kolumnie nie pozostają bez wpływu na proces w drugiej kolumnie, z czym można poradzić sobie tylko przez zwiększoną kontrolę procesu.



Rysunek 73. Energetycznie sprzężona destylacja DMF

Korzyści dla środowiska

Ograniczenie zużycia pary o około 50%.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Zależnie od danego przypadku.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Korzyści kosztowe.

Cel wdrożenia

Korzyści kosztowe

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[9, Christ, 1999]

4.2.12 Zoptymalizowane czyszczenie sprzętu (1)

Opis

Procedury czyszczenia w zakładzie produkcyjnym mogą być zoptymalizowane celem zmniejszenia generowanych ładunków strumieni ścieków. Wprowadzenie, w szczególności dodatkowego etapu czyszczenia (płukania wstępnego) umożliwia oddzielenie dużych ilości rozpuszczalnika od wód płuczkowych. Wysoce obciążony strumień płukania wstępnego może następnie zostać poddany obróbce odpędzania lub spalania.

Korzyści dla środowiska

Uniknięcie rozpuszczania umożliwia oddzielną i skuteczną regenerację/utylizację (spalanie).

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Zależnie od danego przypadku.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. Inne warianty zoptymalizowanego czyszczenia obejmują [99, komentarze D2, 2005]:

- Zoptymalizowaną kolejność produkcji
- Wykorzystanie tych samych środków/rozsuszczałników czyszczących w celu umożliwienia regeneracji
- Wytwarzania produktów o dużej objętości w specjalnie wydzielonym sprzęcie
- Ponownego wykorzystanie cieczy rozpuszczających i czyszczących.

Ekonomika

- Większa wydajność regeneracji i utylizacji
- Niższe koszty obróbki ścieków.

Cel wdrożenia

Optymalizacja kosztów.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[43, Chimia, 2000]

4.2.13 Zoptymalizowane czyszczenie sprzętu (2)

Opis

Często czyszczenie sprzętu (np. reaktorów) kończy się ostatnim obmyciem rozpuszczalnikiem. Po dodaniu rozpuszczalnika (zobacz rozdział 4.2.18 „Dodawanie cieczy do zbiorników”) zbiornik czyszczony jest przez mieszanie i/lub ogrzewanie. Pozostałe ilości rozpuszczalnika usuwa się stosując próżnię i/lub nieznaczne ogrzewanie po opróżnieniu zbiornika.

Korzyści dla środowiska

Zapobieganie bezpośrednim emisjom LZO przez otwory.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak informacji.

Cel wdrożenia

Brak informacji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.2.14 Minimalizacja emisji LZO (1)

Opis

- Obudowanie i odgradzenie źródeł
- Eliminacja otworów
- Wykorzystanie wyważenia oparów
- Ograniczenie użycia związków lotnych
- Wykorzystanie produktów o mniejszej lotności
- Zmniejszenie temperatury eksploatacji
- Wykorzystanie zamkniętych obiegów w atmosferze azotu dla operacji przeprowadzanych na sucho, w tym kondensatorów w celu regeneracji rozpuszczalnika
- Wykorzystanie zamkniętego sprzętu do czyszczenia
- Wdrożenie programu monitorowania i konserwacji.

Korzyści dla środowiska

- Ograniczenie emisji związków rozproszonych/uchodzących
- Ograniczenie przy źródle jest bardziej wydajne niż regeneracja lub redukcja zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Możliwe niekorzystne oddziaływania na wydajność produkcyjną lub energetyczną.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie, należy przeanalizować wpływ na wydajność produkcyjną i energetyczną.

Dla produkcji farmaceutyków, ograniczone wykorzystanie związków lotnych (o których mowa w części **Opis**) zależy od zatwierdzenia i kwalifikacji procesu [62, komentarze D1, 2004]. Niektóre z praktyk stosowanych w wykrywaniu wycieku w USA i programie naprawy TYTUŁ V Ustawy o czystym powietrzu [Clean Air Act] znalazłyby zastosowanie (np. spawane kołnierze zamiast kołnierzy gwintowych) [62, komentarze D1, 2004]. Wyniki analizy wykrywania wycieku często mogą być nie do odtworzenia [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

- Koszty inwestycji i konserwacji, zależne w dużym stopniu od lokalnej sytuacji
- Dodatkowe koszty zakupu świeżych rozpuszczalników i sprzętu do redukcji zanieczyszczeń
- Korzystny wpływ na niezawodność zakładu.

Cel wdrożenia

Ograniczenie emisji rozproszonych/uchodzących oraz względy ekonomiczne.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[37, ESIG, 2003]

4.2.15 Minimalizacja emisji LZO (2)

Opis

- Wykorzystanie pomp, które w zamyśle konstrukcyjnym mają być szczelne, między innymi zespołów silnik-pompa w jednej obudowie, pomp napędzanych magnetycznie, pomp z uszczelnieniami mechanicznymi o podwójnym działaniu oraz nośniku uszczelniającym lub blokującym, pompy wyposażone w uszczelnienia mechaniczne o podwójnym działaniu oraz uszczelnienia suszone do atmosfery, pompy przeponowe lub pompy mieszkowe.
- Wykorzystanie wielu systemów uszczelniania w przypadku kondensacji gazów lub oparów LZO. W przypadku użycia systemów uszczelniania na mokro, ciecz uszczelniająca nakładana na kompresor może nie ulec odpowietrzeniu. W instalacjach, w których używa się suchych systemów uszczelniania, np. podczas podawania gazu obojętnego lub wyczerpywania ilości materiałów doprowadzanych w postaci wycieku, należy zebrać wyprowadzone gazy odpadkowe i doprowadzić je do systemu kolektora gazowego.
- Złącza kołnierzowe powinny być używane tylko, gdy są one niezbędne z przyczyn odnoszących się do technologii procesu, bezpieczeństwa lub konserwacji. W takim wypadku należy użyć szczelnych złącz kołnierzowych (maksymalny stosunek właściwego wycieku o wartości $10 - 5 \text{ kPa} \cdot \text{l}/(\text{s} \cdot \text{m})$)
- W celu uszczelnienia prowadnic wrzecionowych urządzeń blokujących i kontrolnych, takich jak zawory lub wlewy, należy użyć metalowych mieszków z wysokogatunkowym uszczelnieniem i potokowym dławiku bezpieczeństwa lub systemów uszczelnień o podobnym działaniu (maksymalny stosunek właściwego wycieku $10 - 4 \text{ mbar} \cdot \text{l}/(\text{s} \cdot \text{m})$ przy temperaturach $< 250^\circ\text{C}$, przy temperaturach $\geq 250^\circ\text{C}$: $10 - 2 \text{ mbar} \cdot \text{l}/(\text{s} \cdot \text{m})$). (Właściwy stosunek wycieku wykrywa się zgodnie z [102, VDI, 2000].)
- Zastosowanie dennego ładowania lub podpowierzchniowego napełniania dla addycji cieczy
- Gazy odpadkowe występujące podczas inspekcji lub czyszczenia zbiorników, powinny być doprowadzane do układów wtórnego spalania, w przeciwnym razie należy podjąć podobne środki ograniczenia ich emisji
- O ile zbiorniki magazynujące są zainstalowane i obsługiwane nad ziemią, należy pokryć zewnętrzną ścianę i dach odpowiednią farbą, której całkowity wskaźnik odbicia ciepła zachowuje stałą wartość minimum 70%.
- Wykorzystanie technologicznie szczelnych układów mieszająco-uszczelniających, takich jak uszczelnienia mechaniczne o podwójnym działaniu oraz środki uszczelniające lub blokujące.

Korzyści dla środowiska

- Ograniczenie emisji związków rozproszonych/uchodzących
- Ograniczenie przy źródle jest bardziej wydajne niż regeneracja lub redukcja zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

- Koszty inwestycji i konserwacji, zależne w dużym stopniu od lokalnej sytuacji
- Korzystny wpływ na niezawodność zakładu.

Cel wdrożenia

Ograniczenie emisji rozproszonych/uchodzących.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[99, komentarze D2, 2005], [48, TA Luft, 2002]

4.2.16 Powietrznoszczelność zbiorników

Opis

Powietrznoszczelność zbiorników jest ważnym warunkiem wstępnym dla zapobiegania emisjom uchodzącym i redukcji objętości przepływu gazów odlotowych do obiektów zajmujących się regeneracją lub redukcją zanieczyszczeń.

Aby zapewnić powietrznoszczelność zbiornika sprawdza się wszystkie otwory (i uszczelnia te, które tego wymagają) do momentu aż zbiornik wytrzyma stosowane ciśnienie lub próżnię (np. około 100 mbar przez co najmniej 30 minut).

Test ciśnieniowy wykonuje się regularnie.

Korzyści dla środowiska

- Ograniczenie emisji związków uchodzących
- Techniki ograniczające objętość przepływów gazów odlotowych do obiektów regeneracji lub redukcji zanieczyszczeń
- Metoda ta umożliwia inertyzację falą uderzeniową.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie, w tym dla innych rodzajów sprzętu, np.. rur. Ponadto, metoda stosowalna w przypadku destylacji próżniowej.

Ekonomika

Niskie koszty wdrożenia metody. Pozytywny wpływ na koszty związane z zubożeniem lub regeneracją i redukcją zanieczyszczeń.

Cel wdrożenia

Ograniczenie emisji uchodzących i ograniczenie objętości przepływów gazów odlotowych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *042A,I*, *059B,I*

4.2.17 Inertyzacja zbiorników

Opis

Inertyzację zbiorników przeprowadza się, aby utrzymać stężenie tlenu na bezpiecznym poziomie poniżej określonych limitów.

Tlen (normalnie powietrze) dostaje się do zbiorników:

- W drodze addycji cieczy, ciał stałych, itp.
- Przez otwory podczas stosowania próżni
- Jako zawartość dodawanych cieczy
- Lub zwyczajnie w przypadku otwarcia zbiornika w celu czyszczenia lub konserwacji.

Inertyzacja wytwarza przepływ objętościowy odlotowego gazu i gaz inerty (azot) może pełnić funkcję nośnika dla zanieczyszczeń organicznych.

W przypadku inertyzacji falą uderzeniową przeprowadza się wymienione poniżej dwa etapy do momentu, gdy uzyska się żądaną zawartość tlenu:

- (1) Zastosowanie próżni
- (2) Napelnienie azotem.

Inertyzacja falą uderzeniową jest możliwa tylko w instalacjach, które zapewniają powietrznoszczelność sprzętu. Tabela 54 przedstawia poszczególne objętości otrzymywanego odlotowego gazu zestawiając inertyzację trwałą oraz inertyzację za pomocą fali uderzeniowej.

	Inertyzacja falą uderzeniową	Inertyzacja trwała
Objętość zbiornika	5 m ³	
Czas trwania okresu	30 godzin	
Wskaźnik wymiany dla inertyzacji trwałej		5 m ³ /godz.
Liczba cykli dla inertyzacji falą uderzeniową	3	
Objętość gazów odlotowych powstałych w wyniku inertyzacji	15 m ³	150 m ³

Tabela 54. Przykład ilustrujący objętości gazów odlotowych powstałych w wyniku inertyzacji

Korzyści dla środowiska

- Ograniczenie objętości przepływów gazów odlotowych do obiektów regeneracji lub redukcji zanieczyszczeń
- Mniejsze zużycie gazu inertnego.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie, jednak tylko, gdy zapewni się powietrznoszczelność sprzętu. Wymogi bezpieczeństwa mogą stać na przeszkodzie w zastosowaniu inertyzacji trwałej, np. w procesach, w których wytwarza się O₂.

Ekonomia

Pozytywny wpływ na koszty związane z zubożeniem lub regeneracją i redukcją zanieczyszczeń.

Cel wdrożenia

Ograniczenie objętości przepływów gazów odlotowych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.2.18 Addycja cieczy do zbiorników

Opis

Addycja cieczy do zbiornika prowadzi do wyparcia gazów i tym samym usprawnia techniki przepływu objętościowego gazów odlotowych do obiektów regeneracji i redukcji zanieczyszczeń. Addycja cieczy jest możliwa poprzez podawanie górne lub dolne, lub za pomocą rury zanurzeniowej. W przypadku cieczy organicznej, ładunek organiczny w wypartym gazie jest od około 10 do 100 razy większy jeśli dodaje się go podawaniem górnym.

Jeśli do zbiornika dodamy zarówno substancje stałe jak i ciecze organiczne, substancje stałe można użyć jako wieko dynamiczne podczas podawania dennego cieczy, co również ma pozytywny wpływ na ładunek organiczny wypartego gazu.

Korzyści dla środowiska

Mniejsze ładunki zanieczyszczeń w wypartych gazach powstałych w wyniku addycji cieczy.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie, jednak wiąże się z ograniczeniami ze względów bezpieczeństwa lub jakościowych. Zamiennie, lecz z podobnymi ograniczeniami, można użyć wyrównywania gazu [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomia

Niskie koszty wdrożenia. Pozytywny wpływ na koszty związane z zobojętnieniem lub regeneracją i redukcją zanieczyszczeń.

Cel wdrożenia

Niskie koszty związane z zobojętnieniem lub regeneracją i redukcją zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.2.19 Separacja ciała stałego i cieczy w systemach zamkniętych

Opis

Bardzo często spotykaną operacją w zakładzie związków organicznych głęboko przetworzonych jest separacja z cieczy (zazwyczaj rozpuszczalnika) produktu stałego lub produktu pośredniego w drodze filtracji. Emisje uchodzące LZO występują, gdy sprzęt otwiera się w celu rozładowania mokrego placka filtracyjnego do dalszej obróbki lub suszenia. Można tego uniknąć stosując np. jeden z poniższych wariantów:

Filtr ciśnieniowy typu Nutsche

Suszarka filtra typu Nutsche

<ul style="list-style-type: none">• usuwanie mokrego placka z filtra za pomocą układu hydraulicznego w sposób możliwie najbardziej wydajny• ponowne wprowadzenie w obieg pozostałego produktu z następnym okresem poprzez jego ponowne rozpuszczanie lub zwyczajne pozostawienie w filtrze• sprzęt pozostaje zamknięty.	<ul style="list-style-type: none">• Suszenie placka (sprzęt próżniowy i grzewczy)• Usuwanie suchego produktu za pomocą układu hydraulicznego• Wydmuchiwanie pozostałego produktu z użyciem N₂ i regeneracja produktu z udziałem cyklonu• sprzęt pozostaje zamknięty.
---	--

Korzyści dla środowiska

Ograniczenie emisji uchodzących.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. Filtry ciśnieniowe typu Nutsche są z powodzeniem wykorzystywane w przemyśle petrochemicznym, chemii nieorganicznej i organicznej, związków wysokowartościowych głęboko przetworzonych, a zwłaszcza w branżach farmaceutycznych, w tym w warunkach aktualnych dobrych praktyk wytwarzania. Dla niemal każdej procedury separacji cieczy i ciał stałych, zarówno dla procesu ciągłego, pół-ciągłego i nieciągłego dostępny jest odpowiedni sprzęt z wieloma wariantami konstrukcyjnymi.

Separacja ciała stałego i cieczy wykonywana jest za pomocą wirówek utrzymując zamknięty układ dla dalszych operacji [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

Niskie koszty modernizacji.

Cel wdrożenia

Ograniczenie emisji uchodzących.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

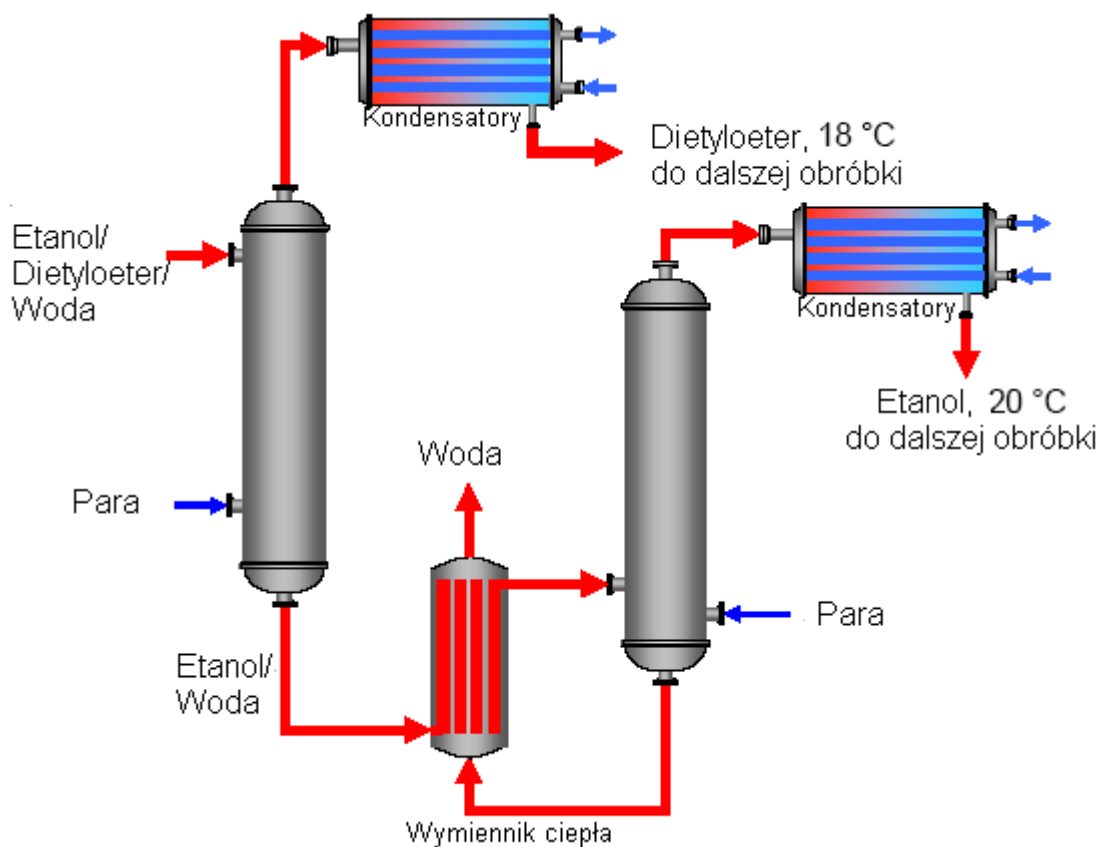
[89, 3V Green Eagle, 2004], [91, Serr, 2004], *088I,X*

4.2.20 Ograniczenie przepływów objętościowych gazu odpadkowego z destylacji

Opis

Przepływy objętościowe gazu odpadkowego powstałe w wyniku destylacji mogą być ograniczone do praktycznie zerowej ilości, jeśli układ kondensatora umożliwia odpowiednie usuwanie ciepła. Rysunek 74 przedstawia przykład oddzielenia mieszaniny etanolu, dietyloeteru i wody. Pierwsza z kolumn oddziela dietyloeter od wody i etanolu, podczas gdy druga prowadzi do frakcji szczytowej zawierającej około 94% etanolu i około 6% wody, oraz wody jako pozostałość poddestylacyjna. Kondensację przeprowadza się przy użyciu kondensatorów chłodzonych wodą (10-12 °C).

Zużycie energii optymalizuje się poprzez wymianę ciepła pomiędzy frakcją szczytową a poddestylacyjną pozostałością.



Rysunek 74. Przykład zamkniętego układu destylacyjnego

Korzyści dla środowiska

- Ograniczenie emisji LZO z destylacji
- Odciążenie układów redukcji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Przykład z zakładu *062E*.

- Ogrzewanie: parowe
- Materiał wsadowy: 460kg/godz.
- Sprzęt do dła awaryjnej dekompresji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

W przypadku rozpuszczenia niekondensujących się gazów w roztworze wsadowym do destylacji (np. gazów inertych), należy podjąć odpowiednie działania, aby poradzić sobie z dodatkową objętością gazów w początkowej fazie destylacji.

Metoda stosowana w podobny sposób w przypadku rekrytalizacji z rozpuszczalników organicznych (*064E*).

Ekonomika

Brak większych dodatkowych kosztów w porównaniu z układami wentylowanymi.

Cel wdrożenia

Korzyści kosztowe.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004], *062E*

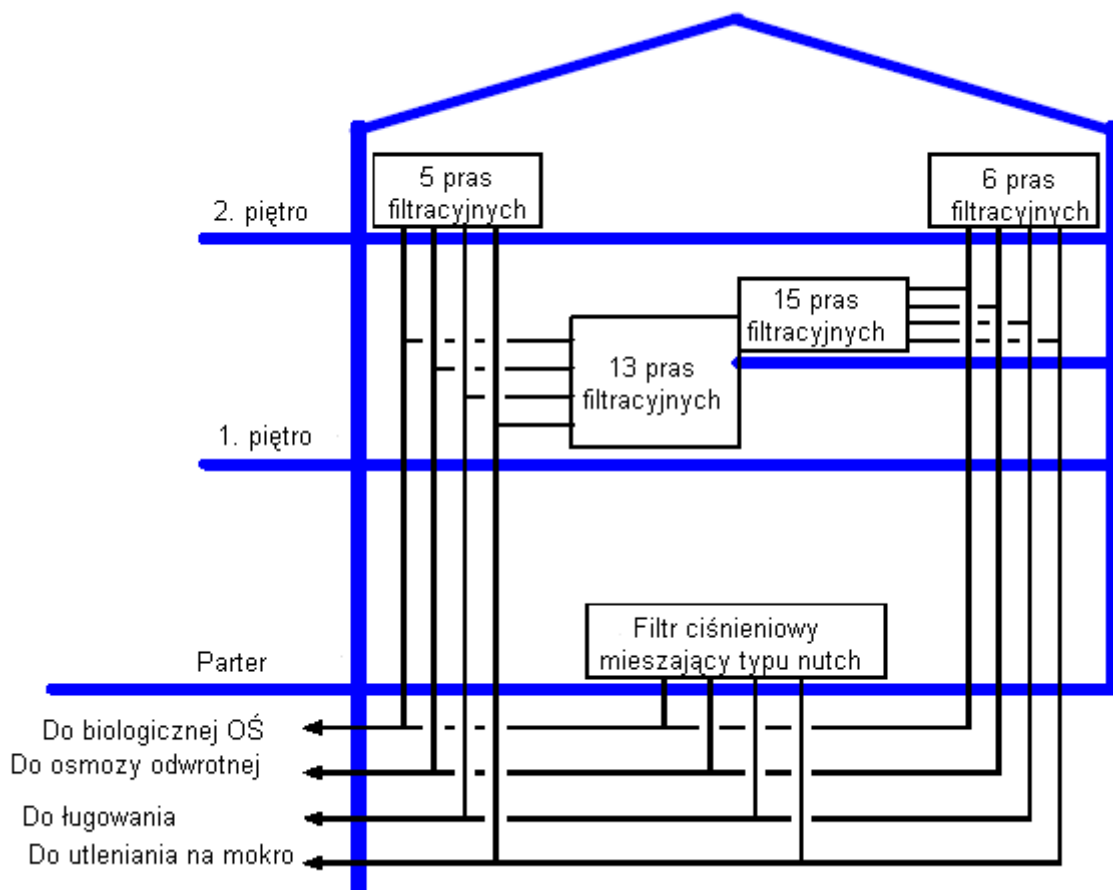
4.2.21 Segregacja strumieni ścieków

Opis

Strategie zarządzania strumieniami ścieków w zakładzie wielofunkcyjnym są nieskuteczne, jeśli nie można zapewnić przeprowadzenia segregacji strumieni ścieków do poszczególnych punktów przeznaczenia. W ramach procesu wytwarzania pojedynczego produktu, a w jeszcze większym stopniu biorąc pod uwagę poszczególne kampanie produkcyjne, punkt przeznaczenia utworzonego strumienia ścieków może podlegać częstym zmianom:

Produkt 1	Ług macierzysty 1. Woda płuczkowa 2. Woda płuczkowa	Utlenianie na mokro Biologiczna OŚ Biologiczna OŚ
Zakończenie kampanii	Woda przemylająca	Biologiczna OŚ
Produkt 2	Ług macierzysty 1 Ług macierzysty 2 Woda płuczkowa	Ługowanie Utlenianie na mokro Biologiczna OŚ

W zakładzie *015D,I,O,B* wszystkie typowe źródła strumieni ścieków stanowią komponenty przeznaczone do separacji cieczy i substancji stałej (prasy filtracyjne, inne filtry). Cały sprzęt tego typu jest podłączony do czterech głównych punktów przeznaczenia dla strumieni ścieków: biologicznej OŚ i obiektów obróbki wstępnej (Rysunek 75).



Rysunek 75. Segregacja strumieni ścieków z budynku produkcyjnego

Korzyści dla środowiska

Metoda umożliwia operatorom zarządzania strumieniami ścieków.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Podobny przykład: *068B,D,I*

Ekonomia

Koszty rur, oprzyrządowania, urządzeń kontrolnych, zautomatyzowanych zaworów, itp.

Cel wdrożenia

Realizacja strategii zarządzania odpadami.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[31, Komisja Europejska, 2003], *015D,I,O,B*

4.2.2 Przeciwprądowe mycie produktu

Opis

W ramach etapu polerowania, produkty organiczne często obmywa się w drodze fazy wodnej, aby usunąć nieczystości. Duże wydajności w połączeniu z niskim zużyciem wody (i wytworzeniem małej ilości ścieków) można uzyskać stosując mycie przeciwprądowe, które może być stosowane również wspólnie z innymi etapami oczyszczania. Rysunek 76 przedstawia mycie przeciwprądowe produktu dla wytwarzania trinitrotoluenu (TNT). Dodatkowy etap oczyszczania eliminuje niesymetryczne TNT poprzez dodanie siarczku sodu i usunięcie tak zwanej „czerwonej wody”.



Rysunek 76. Przeciwprądowe mycie produktu w procesie wytwarzania TNT

Korzyści dla środowiska

- Mniejsze zużycie wody
- Wytwarzanie mniejszej ilości ścieków
- Metoda pozwala na ponowne wprowadzenie do obiegu lub oddzielną obróbkę części określonych zawartości lub stężeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowność

Metoda stosowana powszechnie.

Stopień optymalizacji procesu obmywania zależy od poziomu i regularności produkcji. Dlatego też, mycie przeciwwądowe jest szczególnie ekonomicznym procesem w zakładach wielkoskalowych z uwagi na to, że może być dopasowane szczegółowo do procesu produkcyjnego. Procesów tych nie można wykorzystać dla niewielkich ilości, eksperymentalnych obliczeń produkcyjnych i krótkich lub rzadkich kampanii produkcyjnych [62, komentarze D1, 2004].

Ekonomika

Korzyści kosztowe.

Cel wdrożenia

Korzyści kosztowe i mniejsze zużycie wody.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *062E*, *064E*

4.2.23 Przykład kontroli reakcji: sprzęgania związków azowych

Opis

Okres sprzęgania związków azowych może być ukończony bezpośrednio po zmieszaniu komponentów lub po upływie kilku godzin. Aby sprawdzić roztwór reakcji ze względu potencjalną obecność nadmiaru związku diazoniowego, umieszcza się jego kroplę na papierku filtracyjnym wraz z komponentem, który zapewnia łatwe sprzęganie (np. słaby alkaliczny roztwór kwasu H). Jeśli nie wystąpi zabarwienie, proces sprzęgania zostaje ukończony. Obecność nieużytego komponentu sprzęgania można sprawdzić za pomocą analizy kroplowej roztworem soli diazoniowej.

Korzyści dla środowiska

- Ograniczenie ładunku ChZT otrzymanego ługu macierzystego
- Bardziej wydajne wykorzystanie surowców początkowych.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda w analogiczny sposób stosowalna dla szerokiego spektrum procesów, zwłaszcza w przypadkach, gdzie możliwa jest konwersja ilościowa (np. reakcje sprzęgania lub addycji).

Ekonomika

- Większa wydajność
- Niższe koszty obróbki ścieków.

Cel wdrożenia

Względy ekonomiczne.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

004D,O

4.2.24 Uniknięcie ługów macierzystych z wysoką zawartością soli

Opis

Należy unikać separacji produktu poprzez wysalanie lub neutralizację masową (np. addycja zasad lub „wapnowanie”, lub „kredowanie”) z uwagi na ograniczenie dalszej obróbki otrzymanych ługów macierzystych (często zawierających duże ładunki organiczne) zawartością soli. Dobrym przykładem są zużyte kwasy z reakcji sulfonowania lub nitracji, które można by poddać recyklingowi w zakładzie kwasu siarkowego, gdyby nie ich tak duża zawartość soli.

Do alternatywnych technik należą, np.

- Procesy membranowe (zobacz rozdział 4.2.26)
- Procesy na bazie rozpuszczalnika
- Ekstrakcja reaktywna (zobacz rozdział 4.2.25)
- Pominięcie izolacji pośredniej (zobacz rozdział 4.2.4).

Przykład zmiany procesu na bazie rozpuszczalnika podano w [9, Christ, 1999] i przedstawiono poniżej w tabeli 55.

[9, Christ, 1999]	Poprzedni proces	Nowy proces
	Reakcja w H ₂ SO ₄	Na bazie rozpuszczalnika
Wytrącanie wywołane przez	wysalanie	Regulację pH i chłodzenie próżniowe
Możliwość regeneracji H ₂ SO ₄	nie	tak
Ług macierzysty do biologicznej OS	Tak ChZT ton/rok Słabo degradowalny	Nie

Tabela 55. Modyfikacja procesu w celu uniknięcia wysalania

Korzyści dla środowiska

- Metoda umożliwia dalszą obróbkę ługów macierzystych, a zwłaszcza regenerację zużytego H₂SO₄.
- Mniejszy ładunek organiczny w ściekach.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Emisje LZO i zużycie dodatkowej energii/chemikaliów dla regeneracji/redukcji zanieczyszczeń w przypadku zmiany na proces na bazie rozpuszczalnika.

Dane operacyjne

W zależności od alternatywnej techniki separacji/alternatywnego procesu.

Stosowalność

W zależności od możliwych wariantów zmiany procesu wywołującego.

Ekonomika

W zależności od poszczególnych rozwiązań alternatywnych, np.

- Duże koszty w przypadku, gdy istnieje konieczność zastąpienia całych procesów lub założenia nowych technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń z uwagi na zmiany w procesie na bazie rozpuszczalnika
- Korzyści ekonomiczne w przypadku, gdy alternatywne techniki separacji zwiększają wydajność i optymalizują koszty utylizacji.

Cel wdrożenia

- Duże ładunki ścieków organicznych
- Dodatkowe koszty utylizacji ścieków.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[15, Köppke, 2000], [9, Christ, 1999]

4.2.25 Ekstrakcja z reakcją chemiczną

Opis

Kwasy organiczne podlegają selektywnej ekstrakcji z roztworów wodnych po regulacji pH za pomocą odpowiedniej zasady organicznej rozpuszczonej w węglowodorach. Zazwyczaj używaną zasadą jest amina trzeciorzędowa (np. ®Hostarex A327). Kwas i zasada tworzą stabilny związek złożony w fazie organicznej. Po separacji faz, związek ulega rozkładowi poprzez addycję wodnego NaOH, zaś kwas można uzyskać jako sól sodową. Zarówno zasada jak i węglowodory mogą być używane w obiegu zamkniętym.

Korzyści dla środowiska

- Regeneracja wartościowego surowca lub produktu.
- Mniejszy ładunek organiczny w ściekach.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

W zależności od zakładanego celu rozdziału.

Stosowalność

Ogólna procedura możliwa do zastosowania dla zasad organicznych.

Inne zastosowania [6, Ullmann, 2001]:

- Fenole i bifenole z 5% aminą trzeciorzędową w Shellsol AB
- Merkaptobenzotiazol z 20% aminą trzeciorzędową w Shellsol AB
- Kationy metali z klasycznymi czynnikami kompleksującymi/chelatującymi.

Ekonomika

- Metoda atrakcyjna, gdy odzyskany surowiec lub produkt jest wystarczająco czysty, aby nadawać się do dalszej obróbki
- Mniejsze koszty obróbki ścieków.

Cel wdrożenia

- Regeneracja surowca lub produktu
- Mniejsze koszty obróbki ścieków
- Mniejsze opłaty związane ze ściekami [62, komentarze D1, 2004].

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

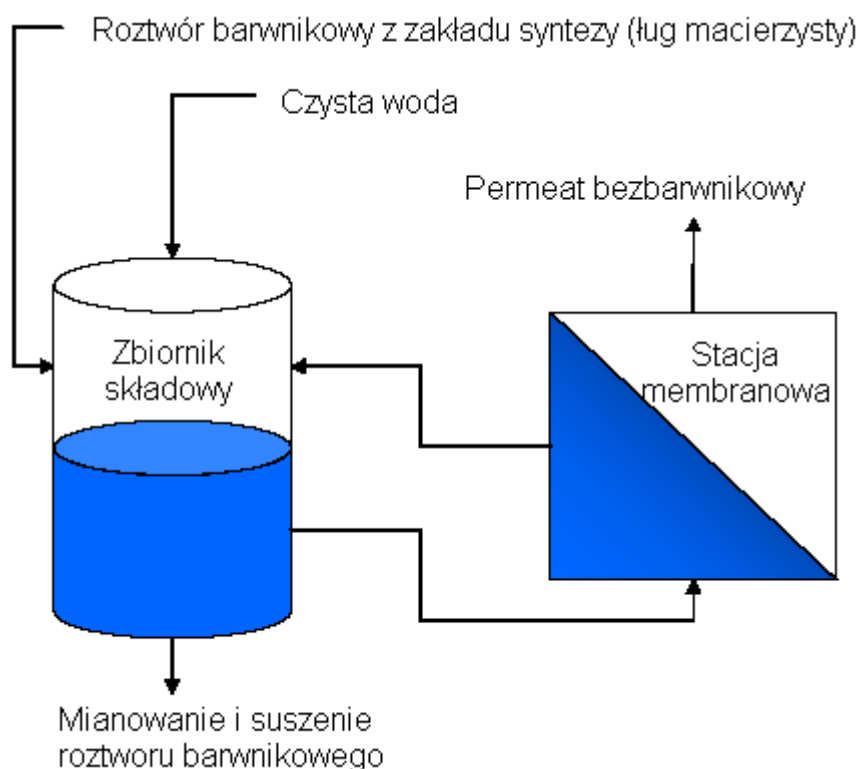
[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 33, DECHEMA, 1995] i odniesienia zawartej w tej pozycji.

4.2.26 Wykorzystanie przenikania ciśnienia w wytwarzaniu barwników

Opis

W procesie produkcji rozpuszczalnych w wodzie barwników, rozdziału produktu dokonuje się zazwyczaj przez wysalanie, filtrowanie, ponowne rozpuszczenie lub ponowne zawieszanie, a także ponowne filtrowanie i suszenie. W procesie tym wytwarza się ługi macierzyste z dużymi ładunkami ChZT i soli. Przenikanie ciśnienia (zobacz rysunek 77) może zastąpić te etapy i prowadzi do większej wydajności i mniejszej ilości odpadów.

Zakłady przenikania ciśnienia wykorzystują pół-przepuszczalne membrany, które wykazują przepuszczalność w stosunku do wody, soli nieorganicznych i małych cząsteczek organicznych, ale ilościowo utrzymują barwniki w roztworze. Roztwór syntetyczny zawierający sól przechodzi ze zbiornika reakcji do zbiornika składowego, a następnie przez membrany pod ciśnieniem. Tam ulega rozdziałowi na solny i prawie bezbarwny permeat i koncentrat barwnikowy. Koncentrat barwnikowy wprowadza się ponownie do zbiornika składowego.



Rysunek 77. Rozdział produktu przy użyciu przenikania ciśnienia

Korzyści dla środowiska

Tabela 56 przedstawia zestawienie głównych korzyści środowiskowych z konwencjonalną obróbką produktu.

		Proces konwencjonalny	Z wykorzystaniem przenikania ciśnienia
Wytworzony barwnik		1 tona	1 tona
Strumienie ścieków	Ilość	7,0 ton	- 90%
	Ładunek soli	1,5 tony	- 90%
	ChZT	50 kg	- 80%

Tabela 56. Korzyści środowiskowe rozdzielania produktu za pomocą przenikania ciepła

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie zgłoszono żadnych zmian do pozostałych czynników środowiskowych. Ze względu na zastąpienie konwencjonalnego procesu z kilkoma etapami procesem jednoetapowym, nie przewiduje się zwiększenia zużycia energii.

Dane operacyjne

Zgodnie z wymogami rozdziału, używa się instalacji mikrofiltracji, ultrafiltracji, nanofiltracji lub odwrótej osmozy. Powierzchnie membranowe mają kształt modułów spiralnie zwiniętych, płytkowych lub rurowych. Ciśnienie eksploatacyjne oraz przerób materiału zależy od charakterystyki membrany i operacji rozdzielania.

Stosowalność

Przenikanie ciśnienia nie ogranicza się do wytwarzania barwników rozpuszczalnych w wodzie, lecz z zasady ma zastosowanie do szerokiego spektrum operacji rozdziału. Ważnymi warunkami wstępnymi w poszczególnych przypadkach są:

- Konieczność dostępności zarówno odpowiednich jak i niezawodnych membran
- Możliwość uzyskania produktu o zadowalającej jakości.

Inne przykłady:

- Rozdział aminy trzeciorzędowej (produktu) ze strumieni ścieków za pomocą odwrotnej osmozy. Odzyskany produkt i mniejsze koszty obróbki ścieków prowadzą do bardzo szybkich zwrotów finansowych (*007I*).
- Rozdział produktów fermentacji za pomocą ultrafiltracji [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

Ekonomika

Korzyści ekonomiczne to:

- Mniejsze koszty obróbki ścieków
- Równa lub niekiedy ulepszona jakość produktu
- Większa wydajność o maksymalnie 5%
- Możliwość zaoszczędzenia na kosztach związanych z użyciem substancji pomocniczych do mianowania.

Cel wdrożenia

Ograniczenie ładunków ścieków, optymalizacja wydajności i korzyści kosztowe.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[9, Christ, 1999], [61, Martin, 2002], *060D,I*, *004D,O*, *007I* oraz zawarte w nich odniesienia.

4.2.27 Zabezpieczenie podłoża

Opis

Obiekty, w których obsługuje się substancje (zazwyczaj ciecze) wykazujące potencjalne ryzyko zanieczyszczenia podłoża i wód podziemnych, muszą być budowane, obsługiwane i zarządzane w taki sposób, aby ograniczyć ryzyko ich potencjalnego przecieku. Obiekty te wymagają uszczelnienia oraz zapewnienia stabilnej i wystarczającej odporności na możliwe naprężenia mechaniczne, cieplne i chemiczne. Wycieki wymagają szybkiego i sprawnego rozpoznania. Wyciekające substancje muszą być bezpiecznie zabezpieczone i poddane obróbce/utylizacji. Wykonuje się to z wykorzystaniem nieprzepuszczalnego i stabilnego obszaru retencji zaplanowanego zgodnie z ilością substancji, która może ulec wyciekowi, zanim będą mogły zadziałać inne środki zabezpieczające. Zamiennie, można użyć dwuściennego sprzętu z funkcją wykrywania wycieku.

Korzyści dla środowiska

Zapobieganie naziemnym, powierzchniowym i podpowierzchniowym zanieczyszczeniom.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Czynności mające na celu zabezpieczenie podłoża zależą od zagrożeń zanieczyszczeniem naziemnym, powierzchniowym i podpowierzchniowym wynikającym z przenoszenia substancji.

Czynności te obejmują:

- Zapewnienie wystarczających objętości retencyjnych w oparciu o największy zbiornik lub bęben, lub wydajność wielokrotnych zbiorników w przypadku połączenia ich na dnie układem rur
- Badanie i wykazanie niepodzielności i szczelności wszystkich obwałowanych struktur i ich odporność na przenikanie wody lub innych substancji
- Ładowanie i rozładowywanie materiałów wyłącznie na przeznaczonych do tego obszarach zabezpieczonych przed nagłym wyciekami
- Przechowywanie i zbieranie materiałów oczekujących na utylizację na przeznaczonych do tego obszarach zabezpieczonych przed nagłym wyciekami
- Konstruowanie obiektów w taki sposób, aby mogły być one kontrolowane wizualnie
- Wyposażenie wszystkich rurowych zbiorników ściekowych lub innych komór zakładu obróbki, z których może wystąpić wyciek, w urządzenia alarmujące o zbyt wysokim poziomie cieczy, lub zamiast tego, regularne sprawdzanie rurowych zbiorników ściekowych przez personel techniczny
- Wyposażenie zbiorników w urządzenia kontrolujące przepelnienie
- Programy badające i kontrolujące zbiorniki oraz rurociągi
- Kontrola ze względu na ewentualne wycieki na kołnierzach i zaworach rur używanych do transportu materiałów innych niż woda (np. kontrola wizualna lub badanie z użyciem wody). Prowadzenie dziennika kontroli.
- Wykorzystanie systemów zlewni w celu gromadzenia wycieków z kołnierzy i zaworów ur używanych do transportu materiałów innych niż woda.
- Dostarczenie wysięgników obudów bezpieczeństwa i odpowiedniego materiału pochłaniającego.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Przepisowe kontrole są zbędne w instalacjach, w których układ rurociągów przebiega na obwarowanym obszarze i emisja zanieczyszczeń nie stanowi zagrożenia [62, komentarze D1, 2004].

W celu zabezpieczenia podłoża dla obiektów przechowywania zobacz [64, Komisja Europejska, 2005].

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Zapobieganie zanieczyszczeniem naziemnym, powierzchniowym i podpowierzchniowym.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

019A,I, *020A,I*, *001A,I*, *014V,I*, *015D,I,O,B*.

4.2.28 Retencja wody przeciwpożarowej i zanieczyszczonej wody powierzchniowej

Opis

Wodę przeciwpożarową i zanieczyszczoną wodę powierzchniową gromadzi się z układu wód powierzchniowych i magazynuje w basenie skonstruowanym tak, aby pomieścić wyładowywaną wodę przeciwpożarową zakładu jednocześnie z pewną ilością wody deszczowej. Zgodnie z wymaganiami, nagromadzona ciecz może być pompowana do OŚ w kontrolowanym tempie.

Korzyści dla środowiska

Zapobieganie zanieczyszczeniem naziemnym, powierzchniowym i podpowierzchniowym.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Objętość retencyjna zależy od ilości i właściwości przechowywanych/obsługiwanych surowców, i uwzględnia, na przykład 50mm opad deszczu przez okres 24 godzin.

Zazwyczaj metodę stosuje się z bieżącym monitorowaniem, w tym z działaniem zaworów automatycznych CWO = 20 mg/l.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ograniczenie przestrzenne w istniejących zakładach mogą stanowić poważną przeszkodę [99, komentarze D2, 2005].

Jako objętość retencyjną można wykorzystać również układ rur ściekowych [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Zapobieganie zanieczyszczeniem naziemnym, powierzchniowym i podpowierzchniowym.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

017A,I, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*

4.2.29 Przykład: szkolenie operatorów fosgenowania

Opis

Przenoszenie toksycznych substancji wymaga dostatecznej i odpowiedniej wiedzy operatora na temat bezpiecznej pracy w normalnych warunkach działania i odpowiedniego reagowania w momencie wystąpienia odchyłeń od normalnych operacji. Dlatego też szkolenie operatora pracującego z fosgenem obejmuje:

Tło teoretyczne

- Informacje na temat fosgenu (np. toksykologia, właściwości fizyczne i chemiczne)
- Informacje na temat procesu fosgenowania
- Magazynowanie i przesyłanie płynów rurami
- Wiedza na temat pracy układów wykrywania wycieków i układów awaryjnych
- Redukcja zanieczyszczeń w płuczkach
- Transport i neutralizacja rozpuszczalników zawierających fosgen
- Pobieranie próbek
- Intoksykacja fosgenem
- Plan awaryjny
- Sprzęt ochrony osobistej.

Szkolenie praktyczne

- Obsługa i kontrola płuczek
- Sprawdzanie, uruchamianie i wyłączanie urządzeń bezpieczeństwa
- Sprawdzanie, uruchamianie i wyłączanie, a także napełnianie i opróżnianie kondensatorów
- Instalacja i demontaż butli fosgenowych, uruchamianie ogrzewania
- Wyrównywanie zużycia fosgenu
- Pobieranie próbek
- Kontrola fosgenowania
- Odgazowywanie i neutralizacja
- Układ chłodzący
- Badanie fosgenu
- Armatura do przenoszenia fosgenu
- Rury łączące
- Działania interwencyjne w razie wystąpienia odchyłeń.

Korzyści dla środowiska

Ograniczenie niebezpieczeństw związanych z przechowywaniem i przenoszeniem fosgenu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda powszechnie stosowana dla przenoszenia niebezpiecznych substancji lub wykonywania innych niebezpiecznych operacji [62, komentarze D1, 2004]. Poszczególne właściwości substancji i warunki zakładu mogą wymagać zmiany programu szkolenia.

Ekonomika

Dodatkowe koszty związane ze szkoleniem, np. czas, materiały.

Cel wdrożenia

Ograniczenie niebezpieczeństw związanych z przechowywaniem i przenoszeniem fosgenu.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

024A,I

4.2.30 Przykład: Transport fosgenu

Opis

Z uwagi na dużą toksyczność fosgenu należy podjąć odpowiednie środki bezpieczeństwa, aby ograniczyć niebezpieczeństwa związane z jego przechowywaniem i transportem. Środki te obejmują działania przedstawione w tabeli 57 (następna strona).

Korzyści dla środowiska

Ograniczenie niebezpieczeństw związanych z przechowywaniem i przenoszeniem fosgenu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie do transportu i przechowywania substancji toksycznych (np. Cl₂, amoniak gazowy, EtO, itd.) Poszczególne właściwości substancji i warunki zakładu mogą wymagać zmiany podejmowanych środków bezpieczeństwa.

Ekonomika

Większe koszty w porównaniu do konwencjonalnej instalacji/konwencjonalnego działania.

Cel wdrożenia

Ograniczenie niebezpieczeństw związanych z przechowywaniem i przenoszeniem fosgenu.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[116, Phosgene Panel, 2005], *024A,I*

Działanie	Uwagi [99, komentarze D2, 2005]
Stosowanie oddzielnych obszarów do magazynowania fosgenu, procesu fosgenowania i redukcji zanieczyszczeń	Wartość optymalna zależy od wielkości: im większa jednostka przechowywania, tym dłuższe drogi pomiędzy przekrojami i tym bardziej może być to stosowne, aby połączyć i zagęścić przekroje
Ograniczenie przechowywanej ilości	Zdecydowanie prawidłowe, chociaż może się tak zdarzyć, zwłaszcza podczas regeneracji fosgenu z procesu, że należy zwiększyć magazynowanie fosgenu, aby ograniczyć skład fosgenu dla całego układu.
Stosowanie podziałów w jednostkach przechowywania (tj. pięć butli gazowych na 48 kg fosgenu)	W zależności od wielkości butli (podany przykład niekoniecznie opisuje butle standardowe) i całkowitej ilości przegród/komór fosgenu, działanie to może być obciążone wadami (np. trudniejsze poszukiwanie wycieków).
Zapewnienie, że każdą jednostkę przechowywania można zważyć w celu wyważenia	Stosowane, gdy fosgen dostarczany jest butlami
Stosowanie rur dwuściennych do reaktorach wyposażonych w wykrywanie fosgenu	Pomimo intensywniejszych i trudniejszych działań konserwacyjnych, preferowaną metodą zabezpieczenia krytycznych obszarów w jednostkach fosgenowania mogą być konstrukcje dwuścienne
Używanie instalacji komory rękawicowej do przechowywania	Kolejną z metod uniknięcia styczności z fosgenem w razie wycieku byłoby wykorzystanie sprzętu maski ze świeżym powietrzem
Umieszczenie reaktorów w oddzielnej kabynie, a następnie otwarcie dostępu tylko z pełnym ubiorem i sprzętem zabezpieczającym	Należy unikać otwierania sprzętu zawierającego fosgen. Oddzielne kabiny mogą być częścią ogólnej strategii obudów konstrukcyjnych. Układ zależy od ilości fosgenu i/lub ogólnego systemu i strategii bezpieczeństwa fosgenu.
Wykorzystanie tylko zamkniętego sprzętu	
Stosowanie rezerwowych zaworów, w tym ich automatyzacja w oparciu o wykrycie fosgenu	Inne zakłady mają przykre doświadczenia z rezerwowaniem, które wydaje się ulegać awarii w sytuacjach awaryjnych: zwykle prowadzą więcej badań i kontroli, aby zapewnić właściwe działanie. Należy rozważyć podobne problemy dla zautomatyzowanego działania.
Stosowanie kontroli ciśnienia przy użyciu azotu przed rozpoczęciem procesu	
Stosowanie rezerwowych i niezależnych sieci wykrywalności	Zależy to od wielkości i złożoności jednostki: zbyt duże rezerwowanie może powodować problemy (automatyczne lub ludzkie) w ocenie sprzecznych informacji. Niektóre zakłady nie preferują rezerwowania w rozumieniu poszczególnych układów wykrywalności, a raczej pozostają przy jednym, który jest najlepiej znany i najbardziej niezawodny. Niektóre zakłady mają dobre doświadczenia z sieciami wykrywalności, większe zakłady często nie preferują zwiększonych czasów retencji, ale (krytyczne) wykrywanie kropłowe.
Usuwanie gazów z procesu, np. za pomocą kondensatorów (+5, -30 i -60 °C) i dwóch płuczek	Temperatury, które mają być zastosowane zależą od ciśnienia, w warunkach którego system jest obsługiwany.
Usuwanie gazów z pokoju za pomocą płuczki wieżowej	Nieodpowiednie do zastosowania dla zakładów o otwartej konstrukcji. Jeśli (w zależności, np. od wykorzystania sprzętu ochrony osobistej) ogólny system bezpieczeństwa dopuszcza emisję znacznych ilości fosgenu do powietrza pomieszczenia (zobacz, np. otwarcie reaktorów), to należy uwzględnić możliwość usuwania gazów z powietrza pokoju. W innych przypadkach, potrzeby należy ocenić indywidualnie.
Umożliwienie dopływu gazu amoniakowego w sytuacjach awaryjnych	Amoniak jest bardzo skutecznym środkiem neutralizującym dla fosgenu, jednak jego zastosowanie wymaga uważnego

	rozważenia sytuacji (np. w obudowach konstrukcyjnych)
Zastosowanie specjalnego szkolenia dla operatorów	
Egzekwowanie surowych procedur pracy	

Tabela 57. Działania ograniczające niebezpieczeństwa wynikające z przechowywania i przenoszenia fosgenu

4.3 Zarządzanie i obróbka odpadami

Interfejs do dokumentu referencyjnego BREF na temat powszechnych odpadów [31, Komisja Europejska, 2003]

Dokument referencyjny BREF na temat „Powszechnych systemów obróbki/zarządzania gazami odpadkowymi i odpadami w sektorze chemicznym” opisuje techniki stosowane powszechnie w całym spektrum przemysłu chemicznego. Wynikiem tego dokumentu, wyciągnięto jedynie ogólne wnioski, które de facto nie mogą uwzględniać specyficznych cech wytwarzania związków organicznych głęboko przetworzonych.

Wykorzystując wyniki dokumentu referencyjnego BREF na temat powszechnych odpadów jako źródło informacji, dokument referencyjny BREF na temat związków organicznych głęboko przetworzonych przedstawia dalszą ocenę takich technik w kontekście związków organicznych głęboko przetworzonych. Głównym aspektem tej oceny jest wpływ trybu eksploatacji (wytwarzanie okresowe, kampanie produkcyjne, częste zmiany produktu) na wybór i stosowalność technik obróbki, a także niezaprzeczalne wyzwania związane z zarządzaniem zakładem wielofunkcyjnym. Ponadto, oceniana jest wydajność, a wnioski zostają wyciągnięte na podstawie szczegółowych informacji i danych na temat związków organicznych głęboko przetworzonych.

Ponadto, w kolejnych rozdziałach nie przedstawiono w szczegółowy sposób technik regeneracji i redukcji zanieczyszczeń. W razie potrzeby uzyskania więcej informacji, zapoznaj się z dokumentem referencyjnym BREF na temat powszechnych odpadów [31, Komisja Europejska, 2003].

4.3.1 Bilanse i monitorowanie

4.3.1.1 Analiza odpadów procesu

Opis

Na terenie zakładu wielofunkcyjnego (zobacz rozdział 2.2), zapobieganie i kontrola zanieczyszczeń jest możliwa tylko, gdy odpady z każdego z procesów są najpierw rozpoznawane i charakteryzowane. Analiza odpadów procesu jest oparta o schematy przepływu przedstawiające operacje, surowce wejściowe i odpady. Drugi pomocniczy wykres dałby istotne dane dla każdego odpadu.

Tabela 58 i tabela 59 przedstawiają jedną z możliwych metod (przykład został zmodyfikowany ze względów zachowania poufności).

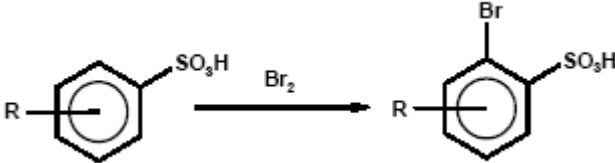
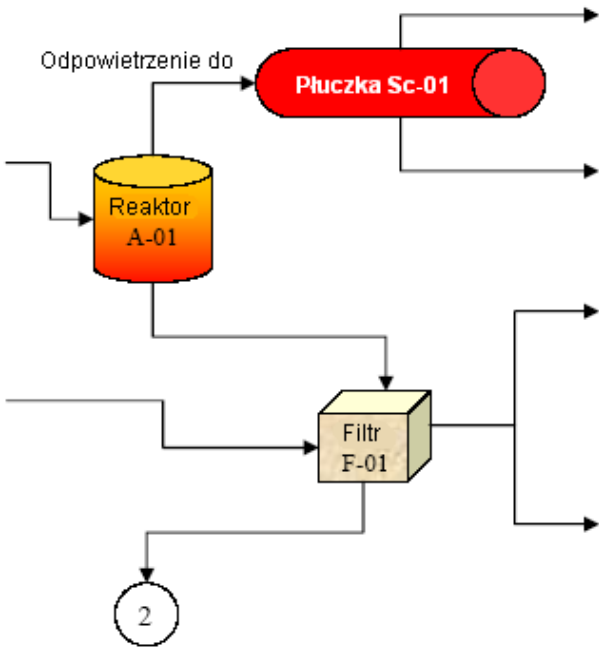
Analiza odpadów procesu:	Schemat przepływu	
	Bromowanie okresowe przykładowego kwasu	
		
Surowce wejściowe	Operacje	Odpad Nr identyfikacyjny odpadu <i>Przeznaczenie</i> Przykładowy nr identyfikacyjny
180 kg przykładowego kwasu 200 kg lodu 300 kg NaCl 65,5 kg Br ₂ 300 litrów HCl 2100 litrów wody 6300 litrów wody morskiej		Usuwanie gazów z Sc-01 Sc-01a <i>Do płuczki głównej</i> Brom w wodzie Sc-01b <i>Do regeneracji</i> 129 Ług macierzysty F-01a <i>Do utleniania na mokro pod niskim ciśnieniem</i> 181 Woda płuczkowa F-01b Do OŚ 198

Tabela 58. Analiza odpadu procesu, schemat przepływu

Analiza odpadów procesu				Strumienie wodne								
Okresowe bromowanie przykładowego kwasu												
Rodzaj odpadu	Nr ID odpadu	Przykładowy nr ID	Zawartość	Zdolność do rozkładu	Toksyczność do nityfikacji	Czynnik rozpuszczenia*	Ilość litrów na okres	Ilość okresów na rok	Ładunek na okres w kg			
				Redukcja ChzT					ChZT	BZT	A OX	
Brom w wodzie	Sc01a	129	15 kg bromu				1000					
Ług macierzysty	F01a	181	26 kg utraconych surowców wejściowych, NaCl, HCl, HBr	35 %		770	2600	130	35			
Woda płuczkowa	F01b	198	Utracony produkt	40 %		317	6300	130	1.5			
						* Stopień rozpuszczenia po zmieszaniu z wyciekami o całkowitej objętości 2000 m ³ .						

Tabela 59. Analiza odpadu procesowego, właściwości strumieni odpadów

Korzyści dla środowiska

Analiza odpadu procesu zapewnia:

- Wyraźną identyfikację i charakterystykę pojedynczego odpadu
- Podstawę dla decyzji na temat dalszego przeznaczenia odpadu
- Kluczowe informacje dla strategii udoskonalających

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Główna część projektu lub przeglądu procesu, a także część raportu na temat emisji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

006A,I, *017A,I*, *018A,I*

4.3.1.2 Analiza strumieni odpadów

Opis

Na terenie zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych generuje się strumień odpadów o dużej różnorodności. Wiedzę na temat podstawowego zestawu parametrów dotyczących takich strumieni odpadów tworzy się jednorazowo (zakładając, że wszystkie okresy tego samego etapu produkcji tworzą ciągle ten sam strumień odpadów) i stanowi ona podstawę dla strategii segregacji i obróbki wstępnej. Tabela 60 przedstawia przykład takiego podstawowego zestawu danych.

Strumień odpadów			
Liczba okresów na dzień	1	Objętość na okres	3100 litrów
Liczba okresów w roku 1999	47	Objętość w roku 1999	145700 litrów
Parametr	Poziom	Ładunek dzienny	Ładunek roczny
ChZT	20000 mg/l	62,0 kg	2,9 ton
BZT	4400 mg/l	13,6 kg	641 kg
OWO	1600 mg/l	5,0 kg	234 kg
AOX	217 mg/l	673 g	31 kg
Całkowity N	300 mg/l	0,8 kg	39 kg

Całkowity P	Brak		
Metale ciężkie	Cr	Brak	
	Ni	Brak	
	Cu	Brak	
	Zn	Brak	
Chlorek	27200 mg/l	84,3 kg	4,0 ton
Bromek	103000 mg/l	319 kg	15 ton
SO ₄ ²⁻	Brak		
pH	1,0	ChZT/BZT ₅ = 4,5	
Toksyczność	Brak		
Biodegradalność	75% eliminacja (Zahn-Wellens), zobacz załącznik		
Hamowanie nityfikacji	Brak wpływu na nityfikację		
Wynik	Łatwo biodegradowalny i nie hamuje nityfikacji. Wymagana obróbka wstępna AOX.		

Tabela 60. Przykład analizy strumienia odpadów z zakładu wielofunkcyjnego

Korzyści dla środowiska

Stworzenie podstawowego zestawu danych dla umożliwienia segregacji i obróbki wstępnej.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Koszty przetestowania metody.

Cel wdrożenia

Podstawowy wymóg dla zarządzania odpadami.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[84, Meyer, 2004]

4.3.1.3 Ogniotrwały ładunek organiczny: test Zahn-Wellens'a

Opis

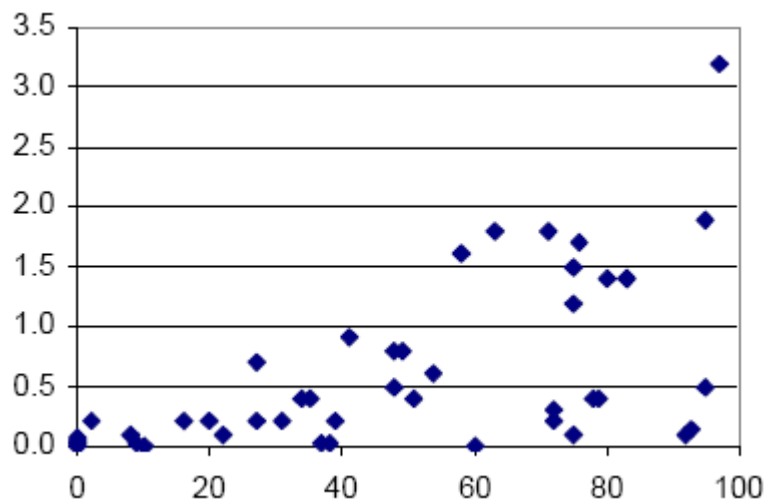
Celem tej metody testowej jest ocena eliminacji substancji organicznych w momencie wystawienia ich na względnie duże stężenia mikroorganizmów (osad czynny) w teście statycznym. Test może być przeprowadzony przy użyciu osadu czynnego, który został wcześniej wystawiony na substancję testową (zwłaszcza z miejscowej biologicznej OŚ), co często skutkuje adaptacją, która z kolei prowadzi do znacznie poważniejszej degradacji substancji organicznej. Wartości DOC (lub

ChZT) są mierzone i porównywane do układu próby zerowej. Zaobserwowano eliminacja DOC (lub ChZT) daje sprawdzony pomiar biodegradalności. Jeśli pomiarowi podlega także pobór tlenu, to test może pozwolić na rozróżnienie pomiędzy rzeczywistą degradacją, adsorpcją i skutkami odpędzania, jak również przedstawia informacje na temat wpływu hamującego lub adaptującego substancji testowej.

Korzyści dla środowiska

Test Zahn-Wellens'a

- Dostarcza informacji na temat biodegradalności i bioeliminacji
- Dostarcza wysoce istotnych informacji na temat zachowania się substancji w warunkach biologicznej obróbki
- Dostarcza bardziej przydatnych informacji niż te, które można otrzymać określając jedynie stosunek BZT/OWO. Rysunek 78 pokazuje, że stosunek BZT/OWO może prowadzić do różnych, a nawet niewłaściwych wniosków, gdy wskazuje na niską biodegradalność
- Jest ważnym źródłem informacji dla opartych na odpowiedniej wiedzy decyzji dotyczących dalszej obróbki strumieni odpadów.



Pionowo: stosunek BZT/OWO, Poziomo: eliminacja DOC w % po upływie 13 dni (Zahn Wellens)

Rysunek 78. Zestawienie stosunku BZT/CWO i testów Zahn-Wellens'a dotyczących lugów macierzystych

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Substancje testowe powinny:

- Być rozpuszczalne w wodzie w warunkach testowych
- Mieć znikome ciśnienie pary w warunkach testowych
- Być niehamujące w stosunku do bakterii w stężeniach testowych

- Ulegać tylko stopniowej adsorpcji w ramach układu testowego
- Nie być tracone poprzez wypienienie z testowego roztworu

Metoda stosowana powszechnie. Test Zahn-Wellens'a jest powszechnie stosowany i stanowi popularną i sprawdzoną metodę określania ogniotrwałego węgla organicznego (ROC) ze strumieni odpadów, takich jak ługi macierzyste czy wody płuczkowe.

Inne metody testowe dla wewnętrznej biodegradalności, jak i metody testowe przesiewu („łatwa biodegradalność”) wyszczególniono w tabeli 24.

Wyniki testowania biodegradalności muszą podlegać interpretacji w oparciu o warunki przeprowadzania testu i jego czas trwania. W instalacjach, w których metody przesiewu (lub nawet stosunek BZT/OWO) wskazują na wysoką biodegradalność, zaawansowane testy są zbędne.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji

Cel wdrożenia

Główna część konstrukcji lub przeglądu procesu, jak również element raportu na temat emisji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[27, OECD, 2003], [17, Schönberger, 1991], *001A,I*, *014V,I*, *015D,I,O,B*, *023A,I*

4.3.1.4 Bilanse masy dla rozpuszczalników (LZO), wysoce niebezpieczne substancje i metale ciężkie

Opis

Bilanse masowe są jedną z podstaw do zrozumienia procesów przebiegających na terenie zakładu i rozwoju strategii udoskonalenia. Dla ukończonego bilansu masy, surowce wejściowe muszą równać się surowcom wyjściowym. Tabela 61 przedstawia elementy bilansu masy na terenie chemicznego zakładu. Nie każda ścieżka wyjściowa jest właściwa dla każdego przypadku (np. metale ciężkie nie ulegają zniszczeniu).

Surowiec wejściowy	Surowiec wyjściowy	
		<i>Uwzględnienie</i>
	Ubytki powietrza	Emisji ze źródeł miejscowych Emisji uchodzących Materiałów wyjściowych z utleniacza termicznego
	Ubytki wody	Ubytek końcowego wycieku z OŚ Wyciek do OŚ Ubytek związków uchodzących z OŚ Część po degradacji w OŚ Ubytek odpadowego osadu czynnego
		Ubytek wody powierzchniowej

	Zużyta ilość	Ubytek produktu
		Przechowywanie produktu pośredniego
	Rozpad termiczny w zakładzie	Materiały wyjściowe do utleniacza termicznego
		Materiały wyjściowe z utleniacza termicznego
	Rozpad termiczny poza zakładem	
	Nietermiczny rozkład w zakładzie	Obróbka innego rodzaju
	Nietermiczny rozkład poza zakładem	
	Ponowne wprowadzenie do obiegu/ponowne wykorzystanie w zakładzie	
	Ponowne wprowadzenie do obiegu/ponowne wykorzystanie poza zakładem	
Usuwanie ścieków do ziemi na terenie zakładu		
Usuwanie ścieków do ziemi poza zakładem		
<i>Nieznane</i>		

Tabela 61. Bilans masy dla zakładu chemicznego

Korzyści dla środowiska

Bilanse masy są niezbędne dla zrozumienia procesów odbywających się na terenie zakładu i rozwoju strategii udoskonalenia.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowność

Metoda stosowana powszechnie.

Narzędziem dla bilansu masy rozpuszczalników jest plan zarządzania rozpuszczalnikami zgodny z załącznikiem III dyrektywy dotyczącej LZO 1999/13/UE [99, komentarze D2, 2005]/

Ekonomika

Wymagane dodatkowe pomiary (stąd koszty) i z tego względu potrzeba zatrudnienia dodatkowej załogi.

Cel wdrożenia

Warunki przyznania pozwolenia, wymogi sprawozdawcze i bilanse masy mogą być użyte jako podstawa dla rozwoju strategii udoskonalenia.

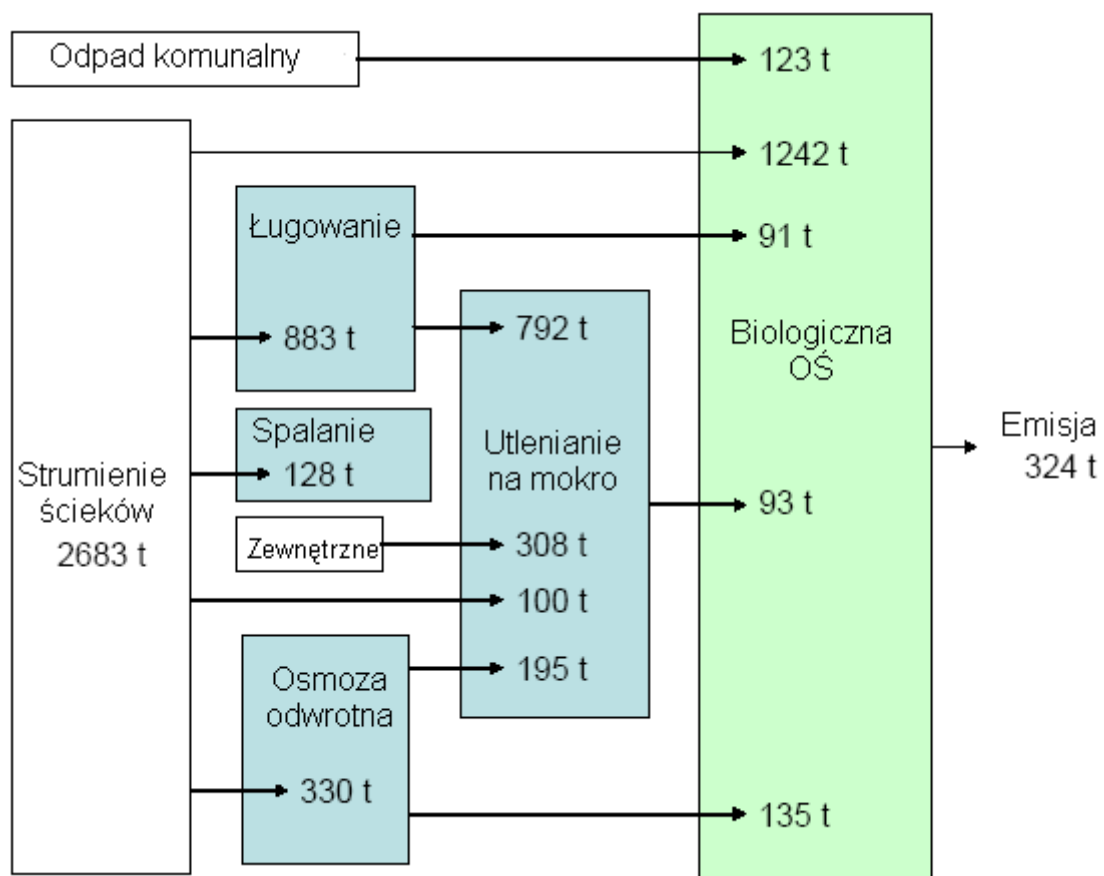
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

006A,I, *017A,I*, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*, *007I*, *024A,I*

4.3.1.5 Bilans OWO dla strumieni odpadów

Opis

Bilans masy OWO dla strumieni odpadów stanowi podstawę zrozumienia procesów przebiegających na terenie zakładu oraz rozwoju strategii udoskonalenia. Rysunek 79 przedstawia przykład z zakładu *015D,I,O,B* z 2000 roku. Bilans masy opiera się na analizie odpadów procesu (zobacz również rozdział 4.3.1.1).



Rysunek 79. Przykład bilansu OWO dla strumieni ścieków

Korzyści dla środowiska

Bilanse masy są niezbędne dla zrozumienia procesów odbywających się na terenie zakładu i rozwoju strategii udoskonalenia.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Wymagane dodatkowe pomiary (stąd koszty) i z tego względu potrzeba zatrudnienia dodatkowej załogi.

Cel wdrożenia

Warunki przyznania pozwolenia, wymogi sprawozdawcze i bilanse masy mogą być użyte jako podstawa dla rozwoju strategii udoskonalenia.

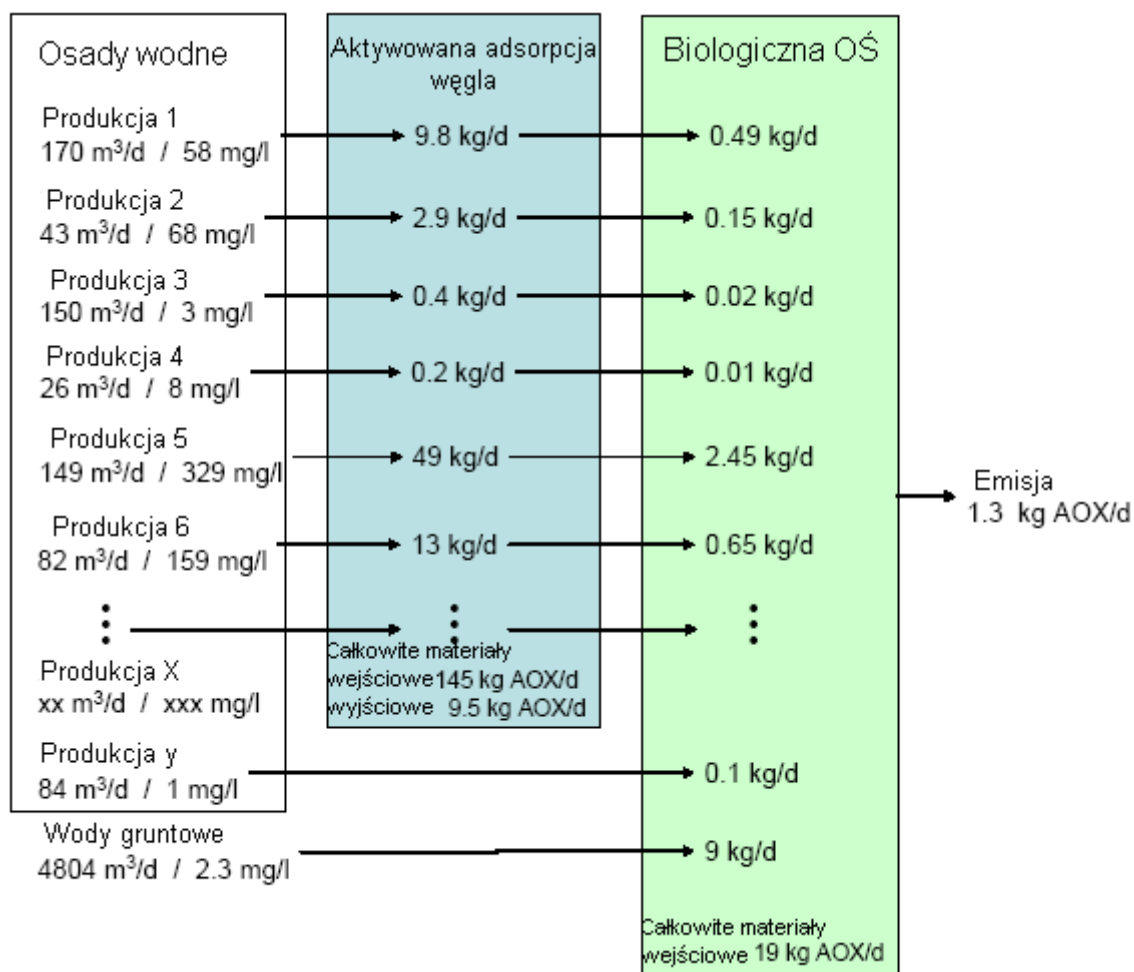
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

015D,I,O,B

4.3.1.6 Bilans MAX dla strumieni ścieków

Opis

Bilans masy AOX dla strumieni ścieków stanowi podstawę dla śledzenia związków halogenowych na terenie zakładu produkcyjnego i ustalenia priorytetów dla dalszego doskonalenia. Rysunek 80 przedstawia przykład z zakładu *009A,B,D* na rok 2003. Bilans masy oparty jest na analizie odpadów procesu (zobacz również rozdział 4.3.1.1).



Rysunek 80. Przykład bilansu AOX dla strumieni ścieków

Korzyści dla środowiska

Bilanse masy są niezbędne dla zrozumienia procesów odbywających się na terenie zakładu i rozwoju strategii udoskonalenia.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Wymagane dodatkowe pomiary (stąd koszty) i z tego względu potrzeba zatrudnienia dodatkowej załogi.

Cel wdrożenia

Warunki przyznania pozwolenia, wymogi sprawozdawcze i bilanse masy mogą być użyte jako podstawa dla rozwoju strategii udoskonalenia.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

009A,B,D

4.3.1.7 Monitorowanie przepływów objętościowych spalin powstałych z procesów

Opis

Ograniczenie przepływów objętościowych spalin u źródła prowadzi do pożądanego zwiększonego wykorzystania systemów regeneracji i redukcji zanieczyszczeń. Regularne monitorowanie przepływów objętościowych spalin powstałych z procesów dostarcza w ten sposób cennych informacji operatorowi, jak np.:

- Sytuacje ze szczytowymi przepływami mogą odpowiadać kandydatom z dużym potencjałem do optymalizacji
- Dane na temat identyfikacji przepływów objętościowych powstałych z wycieków
- Dane na temat otrzymanych profili przepływu objętościowego, które umożliwiają zoptymalizowane planowanie kampanii i okresów produkcyjnych.

Wymagane przepływomierze mogą być wyposażone w przewody obejściowe, aby umożliwić konserwację lub ograniczyć szybkość zużycia.

Korzyści dla środowiska

- Metoda dostarcza ważnych informacji z punktu widzenia optymalizacji i funkcjonowania zakładu
- Metoda umożliwia większe wykorzystanie systemów regeneracji i redukcji zanieczyszczeń poprzez zoptymalizowane planowanie.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Niskie koszty wdrożenia. Pozytywny wpływ na koszty regeneracji i redukcji zanieczyszczeń.

Cel wdrożenia

Zmniejszenie przepływów objętościowych spalin. Koszty regeneracji i redukcji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.3.1.8 Monitorowanie emisji gazów odpadowych

Opis

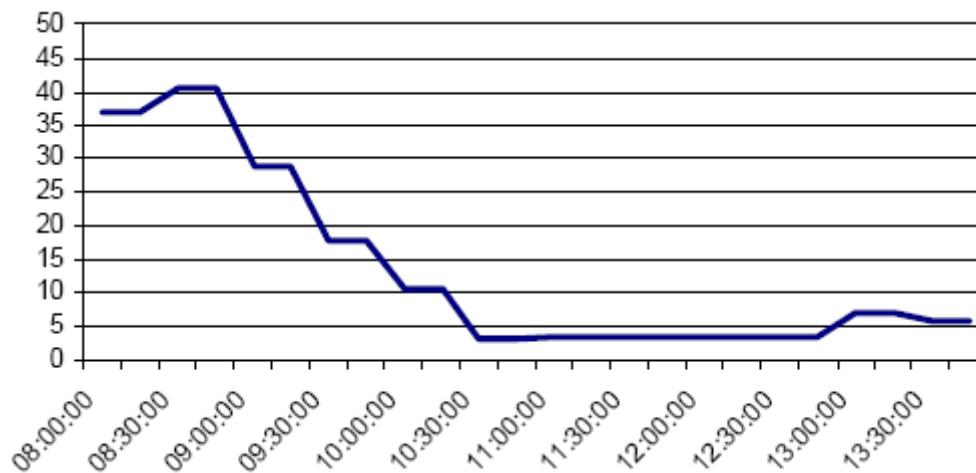
Produkcja w trybie okresowych na terenie zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych może powodować istotne zmiany w poziomach emisji zanieczyszczeń. Zależą one od aktualnej sytuacji, jak np.:

- Mniejsze zmiany w przypadku podłączenia gazu odlotowego z procesów/operacji do jednego, głównego systemu regeneracji i redukcji zanieczyszczeń.
- Większe zmiany w przypadku podłączenia tylko pojedynczych linii produkcyjnych do poszczególnych systemów regeneracji i redukcji zanieczyszczeń
- Większe zmiany w przypadku wystąpienia dominujących szczytowych przepływów objętościowych i ich niebuforowania w układzie zbiorczym gazu lub odcięcia przez podłączone systemy regeneracji i redukcji zanieczyszczeń

Tam, gdzie spodziewane są zmiany emisji zanieczyszczeń, powinny być one odzwierciedlone przez monitoring, który przedstawia profile emisji zanieczyszczeń, a nie pojedyncze przykładowe punkty.

Rysunek 81 przedstawia przykład z zakładu *056X*. W tym przykładzie, dwie linie produkcyjne działające w trybie okresowym współdzielą jeden system regeneracji i redukcji zanieczyszczeń. Wykres oparty jest na 30-minutowych wartościach średnich i poza samą linią wykresu, raport monitorowania przedstawia również maksymalne, minimalne i średnie wartości. Dodatkowo, otrzymany profil można porównać do wywołujących go operacji/procesów przeprowadzanych w tej samej ramie czasowej.

Tam, gdzie używane są substancje z potencjałem ekotoksykologicznym, ich emisje są dodatkowo monitorowane w sposób indywidualny. Przykład takiego monitorowania zawiera tabela 62.



Pionowo: Całkowita ilość węgla w mg/m³, Poziomo: Czas

Rysunek 81. Całkowity organiczny C z dwóch linii produkcyjnych współdzielących jeden system redukcji zanieczyszczeń

Substancja	08:00 – 14:00 godz.											
	Całkowity organiczny C	37,0	40,4	28,8	18,0	10,8	3,4	3,6	3,6	3,6	3,5	7,0
Tlenek propylenu	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Epichlorohydrin	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Chlorek benzylu	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Formaldehyd		<0,03	0,14	<0,03	0,07	0,07	0,18	-	-	-	-	-
HCl	<0,7	1,35	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	-	-	-	-	-	-
NH ₃	-	-	-	-	-	-	0,64	0,61	0,25	0,14	0,10	0,07

Tabela 62. Monitorowanie profilu dla poszczególnych substancji (mg/m³, wartości 30-minutowe)

Korzyści dla środowiska

- Metoda pozwala na uzyskanie danych z dokładnymi informacjami

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Dla zakładów, w których odbywają się liczne procesy doprowadzane do systemu redukcji spalin, może być konieczne zainstalowanie systemu ciągłego monitorowania emisji LZO do kontroli emisji, np. wykorzystującego detektor płomieniowo-jonizacyjny. W celu uzyskania informacji dotyczących „Zapewnienia jakości stacjonarnych emisji źródłowych dla automatycznych systemów pomiarowych”, zobacz normę EN 14181 [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomia

Dodatkowe koszty związane z dłuższymi czasami próbkowania oraz analizą/oceną. Wyższe koszty w przypadku monitorowania ciągłego.

Cel wdrożenia

Potrzeba odzwierciedlenia prawdziwej sytuacji emisji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

056X

4.3.2 Odpady z procesów jednostkowych

4.3.2.1 Odpady z N-acylowania

Opis

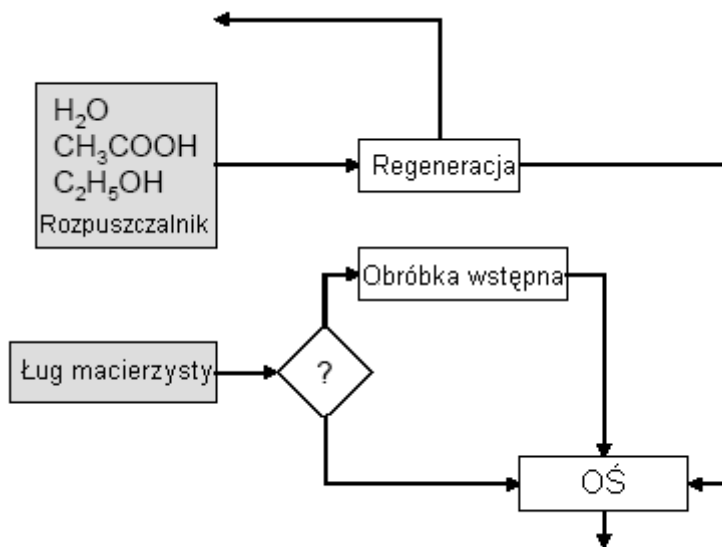
Do głównych odpadów powstających z procesów N-acylowania należą:

- Gazy wylotowe zawierające związki cząsteczkowe takie jak kwasy octowe czy etanol, oraz potencjalnie rozpuszczalniki takie jak ksylen
- Ługi macierzyste zawierające duże ładunki związków cząsteczkowych o niskiej rzędowości i, w zależności od konkretnego procesu, produkty utracone i produkty uboczne, aluminium, jak również ładunki AOX w przypadku użycia chlorku octowego.

LZO/rozpuszczalniki można odzyskać ze spalin poprzez kondensację i wykorzystać ponownie wewnętrznie lub komercyjnie, tam gdzie to konieczne, po przeprowadzeniu oczyszczenia.

Jeśli proces przeprowadzany jest w roztworze wodnym, ługi macierzyste mają duży ładunek etanolu lub kwasu octowego. Ta sama sytuacja ma miejsce, gdy masa reakcyjna ulega ługowaniu po zakończeniu reakcji za pomocą organicznego rozpuszczalnika. Jeśli te strumienie odpadów nie są zanieczyszczone ubytkami produktów o niskiej degradalności lub produktami ubocznymi, zakłada się, że są one łatwo biodegradowalne, ale mogą być wyzwaniem dla zdolności istniejącej OŚ.

Jeśli warunki na to pozwalają i można osiągnąć podobną wydajność reakcji, acetylowanie za pomocą anhidrydu octowego można przeprowadzić w procesie suchym (zobacz rozdział 4.1.4.2).



Rysunek 82. Techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z N-acylowania

Rodzaj odpadu	Właściwości	
Acetylowanie kwasu 2-naftyloamino-8-sulfonowy w wodnym roztworze [9, Christ, 1999]		
Ługi macierzyste	Dla każdego 1000 kg produktu: <ul style="list-style-type: none"> • 1200 kg siarczku amoniaku • 100 kg ChZT 	Biologiczna OŚ

	<ul style="list-style-type: none"> • 2000 kg osadu ściekowego po obróbce w OŚ 	
--	--	--

Tabela 63. Przykład obróbki odpadów z N-acetylowania

Korzyści dla środowiska

Niskie poziomy emisji zanieczyszczeń i lepsza wydajność w przypadku ich regeneracji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń i lepsza wydajność w przypadku ich regeneracji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[9, Christ, 1999]

4.3.2.2. Odpady z alkilowania halogenkami alkilu

Opis

Do zakładanych odpadów z alkilowania za pomocą halogenków alkilu należą:

- Gazy odlotowe zawierające LZO ze wsadu organicznego i reakcji ubocznych
- Strumienie ścieków zawierające duże ładunki organiczne z ubytków wsadu organicznego i reakcji ubocznych.

Tworzenie się związków cząsteczkowych o niższej rzędowości prowadzi do ładunków organicznych zarówno w odpadach gazowych jak i ściekowych. Tabela 64 podaje niektóre z przykładów dla odpadów z alkilowania halogenkami alkilu, a rysunek 83 przedstawia obróbkę odpadów z alkilowania halogenkami alkilu.

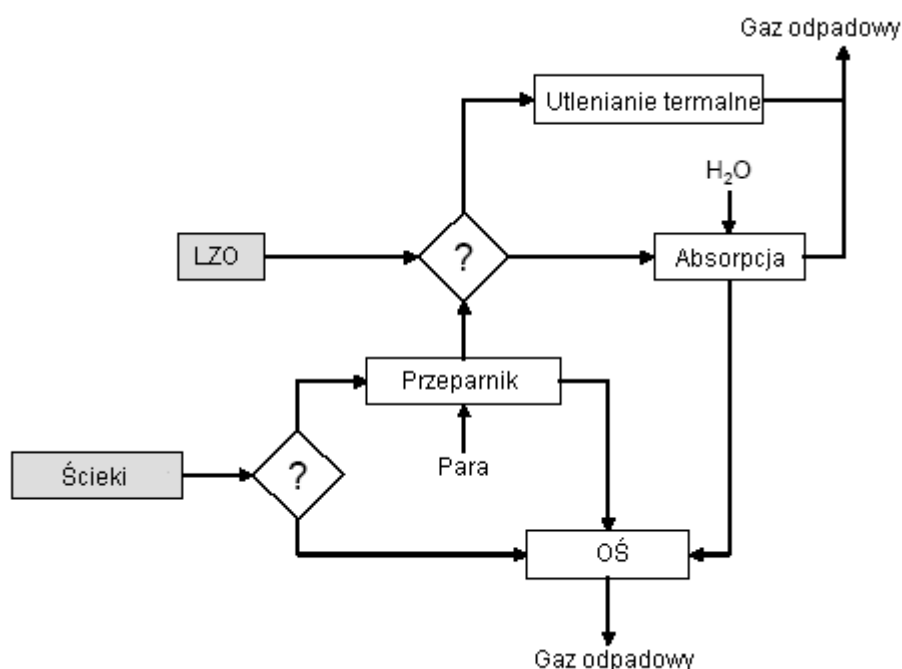
Gazy odlotowe są poddawane obróbce utleniania termicznego lub, w przypadkach dużej rozpuszczalności wody, absorpcji w płuczkach wodnych. Ładunek organiczny z absorpcji jest dodatkowo poddaje się obróbce w biologicznej OŚ.

Zakładane duże ładunki zanieczyszczeń w strumieniach ścieków zazwyczaj łatwo ulegają biodegradacji, ale mogą stanowić wyzwanie dla zdolności OŚ. W ramach alternatywnego

rozwiązania, ładunki zanieczyszczeń w związkach cząsteczkowych o niższej rzędowości mogą być skierowane do szlaku gazów odpadowych poprzez odpędzanie strumieni ścieków przy użyciu pary. W rezultacie, istnieje szansa, że będzie można obsługiwać utleniacz termiczny w sposób autotermiczny.

Rodzaj odpadu	Właściwości	Regeneracja/redukcja zanieczyszczeń
Metylowanie chlorkiem metylu [15, Koppke, 2000]		
Strumień ścieku	Objętość 20 – 30 m ³ /godz. ChZT 20000 mg/l BZT 14000 mg/l	Odpędzanie/obróbka w biologicznej OŚ oraz utlenienia termiczne Zobacz również rozdział 4.3.5.9.
Gaz odlotowy	2000 m ³ /godz. Np. eter dimetylu, chlorek metylu	
Wytwarzanie teobrominy chlorkiem metylu i katalizatorem przeniesienia fazowego [9, Christ, 1999]		
Ług macierzysty z oczyszczania I		Wprowadzony ponownie do obiegu
Ług macierzysty z oczyszczania I	60 kg ChZT na tonę produktu	Obróbka w biologicznej OŚ
Zużyty katalizator oraz osad filtracyjny	50 kg odpadów na tonę produktu	Spalanie
Wytwarzanie API przez alkilowanie w niewodnym roztworze [67, UBA, 2004]		
Strumień ścieku z dwuetapowej ekstrakcji za pomocą NaOH	ChZT 390 g/l, 150 t/rocznie BZT 270 g/l Degradalność 96%	Obróbka w biologicznej OŚ
Strumień ścieku z dwuetapowej ekstrakcji za pomocą H ₂ SO ₄ /wody	ChZT 33 g/l BZT 12g/l Degradalność 96% T _N 1,2 g/l	Obróbka w biologicznej OŚ

Tabela 64. Przykłady obróbki odpadów powstałych w procesach alkilowania halogenkami alkilu



Rysunek 83. Techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla odpadów powstałych w procesie alkilowania halogenkami alkilu

Korzyści dla środowiska

Niskie poziomy emisji zanieczyszczeń i lepsza wydajność w przypadku ich regeneracji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń i lepsza wydajność w przypadku ich regeneracji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Zobacz tabelę 64.

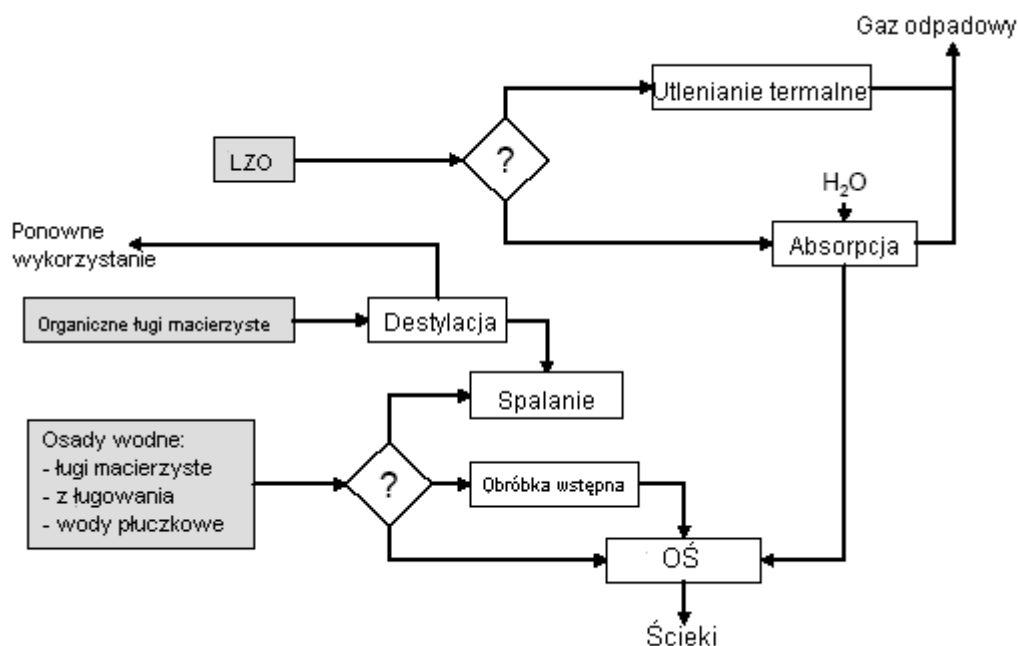
4.3.2.3 Odpady z kondensacji

Opis

Do głównych odpadów z kondensacji należą:

- Gazy odlotowe zawierające LZO z wykorzystania rozpuszczalników lub lotnych reagentów
- Wodne lub organiczne ługi macierzyste
- Strumienie ścieków z ługowania i mycia produktu, zawierające ładunki organiczne.

Rysunek 84 przedstawia techniki obróbki dla odpadów z kondensacji i podaje niektóre z przykładów obróbki tego typu odpadów.



Rysunek 84. Techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z kondensacji

Rodzaj odpadu	Właściwości	Regeneracja/redukcja zanieczyszczeń
Wytwarzanie pośredniego produktu dla środka ochrony roślin [62, komentarze D1, 2004]		
Ług macierzysty po filtracji	Objętość 17700 m ³ /rok OWO 2,8 g/l, 50 kg/dzień, 49 ton/rok Degradalność 73% AOX 300 mg/l, 5,4 ton/rok	Obróbka w biologicznej OŚ
Wytwarzanie API [62, komentarze D1, 2004]		
Fazy ciekłe z ługowań i mycia produktu	Objętość 10 m ³ /rok ChZT 80 g/l, 800 kg/rok BZT 64 g/l Degradalność 47% T _N 43 g/l	Utylizacja (spalanie)

Tabela 65. Przykłady dla obróbki odpadów z kondensacji

Gazy odlotowe poddawane są obróbce utleniania termicznego lub, w przypadkach dużej rozpuszczalności w wodzie, absorpcji w płuczkach wodnych. Ładunek organiczny z absorpcji jest następnie poddawany obróbce w biologicznej OŚ.

Strumienie ścieków analizuje się ze względu na obróbkę wstępną, utylizację (spalanie) lub obróbkę bezpośrednią w biologicznej OŚ, głównie w zależności od ładunku i bioeliminalności zawartości organicznej.

Osady organiczne analizuje się ze względu na destylację i ponowne wykorzystanie na terenie zakładu lub poza nim. Osady z destylacji są utylizowane (poprzez spalanie).

Korzyści dla środowiska

Niskie poziomy emisji zanieczyszczeń i lepsza wydajność w przypadku ich regeneracji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń i lepsza wydajność w przypadku ich regeneracji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[6, Ullmann, 2001, Winnacker, 1982 #16]

4.3.2.4 Odpady z diazotyzacji i sprzęgania związków azowych

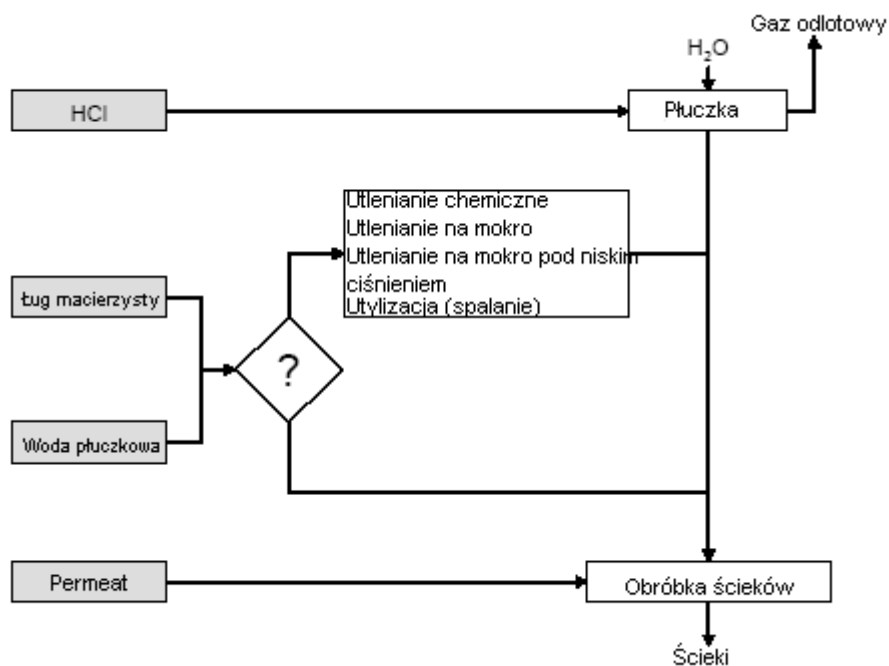
Opis

Do głównych odpadów z diazotyzacji i sprzęgania związków azowych należą:

- Gaz odlotowy zawierający HCl z etapu diazotyzacji
- Ług macierzysty zawierający często duże ładunki ogniotrwałych ChZT i potencjalnie AOX (w przypadku wykorzystywania halogenowych surowców wejściowych), duże ładunki soli z wysalania i potencjalnie metale ciężkie z procesów powstawania barwników metalokompleksowych
- Woda płuczkowa zawierająca mniejsze ładunki ogniotrwałych ChZT i potencjalnie AOX (w przypadku wykorzystywania halogenowych surowców wejściowych), duże ładunki soli z wysalania i potencjalnie metale ciężkie z procesów powstawania barwników metalokompleksowych
- Permeat z przenikania ciśnieniowego zawierający mały ładunek ChZT, potencjalnie mały ładunek AOX (w przypadku wykorzystywania halogenowych surowców wejściowych) i mniejszy ładunek soli.

Rysunek 85 przedstawia techniki obróbki dla odpadów z diazotyzacji i sprzęgania związków azowych. Tabela 66 podaje niektóre przykładowe dane dla odpadów z diazotyzacji i sprzęgania związków azowych. Tabela 67 podaje przykłady z procesów wytwarzania barwników azowych, w których używa się metali ciężkich. Tabela 68 przedstawia szczegółowe przykłady obróbki ługów macierzystych.

Tam, gdzie dostępne są ładunki zanieczyszczeń i wyniki z testów Zahn-Wellens'a, obliczono ogniotrwałe ChZT zgodnie z wynikiem testu bioeliminalności i rozcieńczenia w stosunku do wycieku o objętości 2000 m³, aby zilustrować jego wpływ na stężenia ChZT w wyładowanych ściekach.



Rysunek 85. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z diazotyacji i sprzęgania związków azowych

Gazy wylotowe są absorbowane w płuczkach wodnych.

Ługi macierzyste, a także wody płuczkowe z procesów wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników azowych, zawierają często duże ładunki ChZT o małej bieliminalności. Ma to miejsce zwłaszcza w przypadku pozostałości nieprzereagowanego surowca wejściowego. Dlatego też decydujące jest sprawdzenie czy komponenty diazowe lub komponenty sprzęgania pozostały w mieszaninie reakcyjnej.

W procesach, w których używa się halogenowanych surowców wejściowych, można spodziewać się dużych ładunków AOX. Ługi macierzyste i wody płuczkowe o małej bieliminalności są poddawane wstępnej obróbce od strony dopływu do obróbki biologicznej całego wycieku. Do najczęściej wybieranych metod należą, np. utlenianie chemiczne, utlenianie na mokro, utlenianie na mokro pod niskim ciśnieniem i utylizacja (spalanie). Permeaty z przenikania ciśnienia zazwyczaj wykazują mniejsze ładunki zanieczyszczeń i obrabiane wraz z całym odciekem.

Korzyści dla środowiska

Niskie poziomy emisji zanieczyszczeń i lepsza wydajność w przypadku ich regeneracji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Rodzaj odpadu	Właściwości	Odniesienie
Wytwarzanie barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie		
Ług macierzysty, Woda płuczkowa	Wytwarzanie 1 tony barwników	
	Odpad: 7 ton Ładunek soli: 1,5 tony Ładunek ChZT: 50 kg	[9, Christ, 1999]

Ługi macierzyste			
	OWO	BZT/OWO	Eliminacja rozpuszczonego węgla organicznego po 13 dniach (test Zahn Wellens'a)
	mg/l		
Barwnik di azowy		0,2	16%
Barwnik dyspersyjny azowy		0,4	35%
Barwnik dyspersyjny azowy	1170	0,9	41%
Barwnik dyspersyjny azowy	1330	0,5	48%
Barwnik dyspersyjny azowy	1970	0,8	49%
Barwnik dyspersyjny azowy	953	0,4	51%
Barwnik dyspersyjny azowy	1170	0,6	54%
Barwnik nitrowany monoazowy	10200	0,3	72%
Barwnik nitrowany monoazowy	8490	0,2	72%
Barwnik nitrowany monoazowy		1,5	75%
Barwnik nitrowany monoazowy	1140	1,2	75%
Barwnik nitrowany monoazowy	1560	1,7	76%
Barwnik azowy dla wełny		0,5	95%

[17, Schonberger, 1991]

Tabela 66. Przykładowe dane dla odpadów z diazowania i sprzęgania azowego

mg/l		Rozpuszczony do 200 m ³ (i zobacz komentarz)	
Tworzenie 1:2 współnorzędowej mieszaniny barwnika azowego z octanem Cr *015D,I,O,B*			
Ług macierzysty 15 m ³ /okres	OWO	47000 mg/l	
	ChZT	76000 mg/l	
	BZT/OWO	0,12	
	Degradalność (Zahn-Wellens)	56000 mg/l	
	NH ₄ -N	32 mg/l	
	Chrom		0,24 mg/l
Woda płuczkowa 12 m ³ /okres	OWO	40000 mg/l	
	ChZT	9000 mg/l	
	Degradalność (Zahn-Wellens)	100%	
	NH ₄ -N	4000 mg/l	
	Chrom	3 mg/l	0,018 mg/l
Tworzenie 1:2 wspólnorzędowego barwnika azowego Cr *015D,I,O,B*			
Ług macierzysty 20 m ³ /okres	OWO	5000 mg/l	
	AOX	410 mg/l	
	Degradalność (Zahn-Wellens)	90%	
	Chrom	47 mg/l	0,47 mg/l
Tworzenie barwnika azowego CR z octanem Cr *015D,I,O,B*			
Ług macierzysty 20 m ³ /okres	OWO	4000 mg/l	
	Degradalność	100%	

	Chrom	130 mg/l	1,30 mg/l
	NH ₄ -N	50000 mg/l	
Woda płuczkowa 60 m ³ /okres	OWO	2000 mg/l	
	Degradalność	95%	
	Chrom	8 mg/l	0,24 mg/l
	NH ₄ -N	1400 mg/l	
Tworzenie barwnika azowego CR w procesie syntezy w jednym naczyniu *015D,I,O,B*			
Ług macierzysty	Chrom	165 mg/l	
Woda płuczkowa 1	Chrom	200 mg/l	
Woda płuczkowa 2	Chrom	50 mg/l	
¹ Szacowane stężenie po rozpuszczeniu do całkowitej objętości wycieku 2000 m ³ bez obróbki wstępnej			

Tabela 67. Przykłady dla odpadów powstałych w procesie wytwarzania barwników azowych z udziałem metali ciężkich

[51, UBA, 2004]			
		Przeznaczenie	ChZT po rozkładzie i rozpuszczeniu do 2000 m³ (* zobacz komentarz)
Przykład 1	Ług macierzysty		Obróbka biologiczna
	Objętość na okres	10 m ³	
	ChZT	70 g/l	
	BZT/OWO	0,01	
	Degradalność	90%	
	SO ₄	5 g/l	
	Woda płuczkowa		Obróbka biologiczna
	Objętość na okres	15 m ³	
	ChZT	30 g/l	
	Degradalność	80%	
Przykład 2	Ług macierzysty		Obróbka wstępna utlenianiem na mokro pod wysokim ciśnieniem
	Objętość na okres	18 m ³	
	ChZT	20 g/l	
	Degradalność	90%	
	Woda płuczkowa		Obróbka biologiczna
	Objętość na okres	16 m ³	
	Degradalność	80%	
Przykład 3	Ług macierzysty		Obróbka wstępna utlenianiem na mokro pod wysokim ciśnieniem lub spalaniem
	Objętość na okres	10 m ³	
	ChZT	50 g/l	
	Degradalność	35%	
Przykład 4	Ług macierzysty		Obróbka biologiczna

	Objętość na okres	9,5 m ³		
	ChZT	32 g/l		
	Degradalność	30%		
Przykład 5	Ług macierzysty		Obróbka biologiczna	6 mg/l
	Objętość na okres	16 m ³		
	ChZT	370 kg		
	Degradalność	95%		
	SO ₄	2000 kg		
Przykład 6	Ług macierzysty		Obróbka wstępna utlenianiem na mokro pod wysokim ciśnieniem	92,5 mg/l
	Objętość na okres	19 m ³		
	ChZT	370 kg		
	BZT ₅	60 kg		
	Degradalność	50%		
	Woda płuczkowa		Obróbka biologiczna	30 mg/l
	ChZT	110 kg		
	BZT ₅	20 kg		
	Degradalność	45%		
* Ogniotrwale ChZT zgodnie z wynikiem testu bioeliminacji i rozpuszczenia do objętości 2000 m ³				

Tabela 68. Przykłady dla ługów macierzystych i wód płuczkowych z diazowania/sprężania azowego

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Adsorpcja na aktywnym węglu stanowi kolejną alternatywę dla obróbki wstępnej przed właściwą obróbką biologiczną odpadów [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń i lepsza wydajność w przypadku ich regeneracji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[9, Christ, 1999, 17, Schönberger, 1991, 51, UBA, 2004],

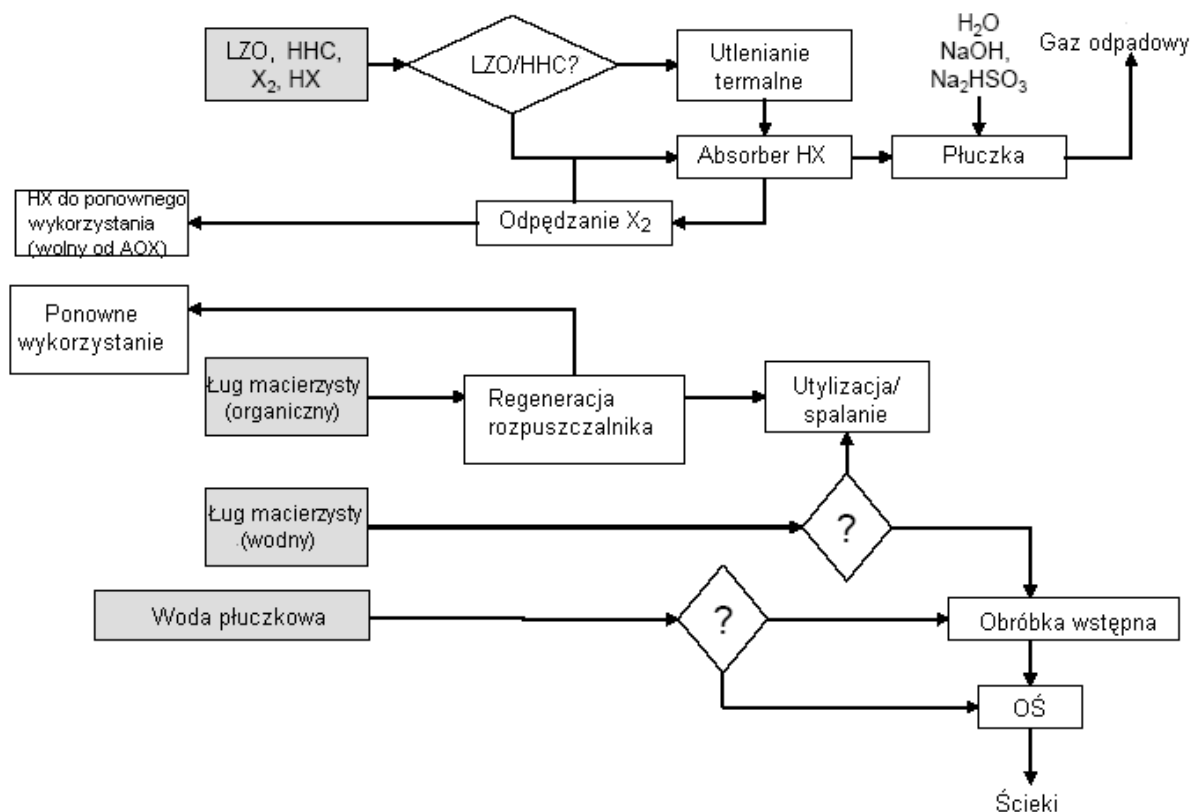
4.3.2.5 Odpady z halogenowania

Opis

Na główne odpady z halogenowania składają się:

- Gazy wylotowe zawierające halogenki, związane z nimi kwas hydrohalogenowy i LZO/organiczne związki halogenowe. Ładunki zanieczyszczeń zależą od reagentów i warunków reakcji.
- Wodny ług macierzysty zawierający duże ładunki ChZT/AOX powstałe z produktów ubocznych i utraconych produktów
- Wody płuczkowe zawierające małe ładunki ChZT/AOX ze względu na produkty uboczne i produkty utracone
- Organiczny ług macierzysty zawierający rozpuszczalnik, produkty uboczne i produkty utracone
- Osady podestylacyjne i niepożądane produkty uboczne zawierające mieszaninę związków halogenowych.

Rysunek 86 przedstawia obróbkę odpadów powstałych w procesie halogenowania.



Rysunek 86. Techniki regeneracji/redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z procesów halogenowania

Tabela 69 podaje kilka przykładowych odpadów powstałych w procesach halogenowania. **Gazy wylotowe** zawierają HX, X₂, N₂ oraz LZO/organiczne związki halogenowe. Duży procent halogenów (w 80% przypadków chlor) można wyeliminować w wieży płuczkowej (np. kolumnie barbotażowej) zawierającej łatwo halogenowany związek, najlepiej surowiec używany w procesie halogenowania, i katalizator (zobacz również rozdział 4.3.5.5). Gaz odpadowy jest następnie spalany w temperaturach powyżej 1100 °C i czasach przebywania rzędu 1-2 sekund, aby usunąć organiczne związki halogenowe. Jeśli gaz odpadowy nie zawiera organicznych związków halogenowych, uruchamia się utleniacze w niskich temperaturach w celu ograniczenia powstawania NO_x (około 800 °C przy czasie przebywania rzędu 0,75 sekund). Halogenek wodoru jest następnie absorbowany w wodzie płuczki. Po zakończeniu odpędzania można uzyskać wolny od AOX kwas wodorohalogenowy o rynkowej jakości (zobacz również rozdział 4.3.5.2). Następnie, strumień gazu poddaje się obróbce w innej płuczce, aby usunąć pozostały halogen. W wariantcie alternatywnym, organiczne składniki gazu reakcyjnego obmywa się wysokowrzącym

rozpuszczalnikiem w innej wieży płuczkowej. Jeśli gaz wylotowy nie zawiera wymaganych ilości cząstkowych związków organicznych, jego dalsza obróbka ogranicza się do etapów płukania.

Rodzaj odpadu	Właściwości	Regeneracja/redukcja zanieczyszczeń
Chlorowanie łańcucha bocznego [15, Köppke, 2000]		
HCl, Cl ₂ , Chlorotoluen (oraz N ₂)	Prędkość przepływu: 500 m ³ /godz. HCl 720 kg/godz. Cl ₂ 31 kg/godz. Chlorotoluen 14 kg/godz. N ₂ 45 kg/godz.	Utlenianie termiczne Regeneracja HCl Niszczenie Cl ₂
Osad podestylacyjny i niepożądane produkty uboczne (Z wytwarzania 100 t p-chlorobenzylchloroku, 454,7 t p-chlorobenzaldehydu oraz 141 t p-chlorobenzylchloroku)	40,9 ton zawierające p-chlorobenzylidochloroku i p-chlorobenzotrchloroku, polimery Wartość kaloryczna: 25000 kJ/kg	Spalanie
Bromowanie kwasu węglowego ze wspólnym wytwarzaniem CH₃Br *0071*		
HBr, Br ₂ , N ₂ , CH ₃ OH, CH ₃ Br Wyładowanie na okres to absorbera HBr	Prędkość przepływu: 250 m ³ /godz. HBr 11350 kg Br ₂ 750 kg N ₂ 1000 kg CH ₃ OH 350 kg CH ₃ Br 100 kg	Regeneracja HBr Płuczki (zobacz również rozdział 4.3.5.4)
Wytwarzanie kwasu bromaminowego [16, Winnacker and Kuechler, 1982]		
Ług macierzysty	Na okres, Rozpoczynając z 180 kg kwasu 1-aminoantrachinono-2-siarkowego Ubytek w postaci 26 kg surowców początkowych	
Wytwarzanie produktu pośredniego przez chlorowanie (i częściowe utlenianie) [67, UBA, 2004]		
Ług macierzysty z krystalizacji/filtracji		Utylizacja/spalanie
Ścieki z płukania i mycia produktu	Objętość 400 m ³ /rok OWO 105 g/l (40 kg/d, 41 t/rok) AOX 16 g/l (6kg/d)	Obróbka w biologicznej OŚ

	Degradalność 94%	
Wytwarzanie 4-chloro-3-metylofenolu przez chlorowanie [26, GDCh, 2003]		
Gazy wylotowe		Utlenianie termiczne/płuczki
Wytwarzanie kwasu trichlorooctowego/trichlorooctanu Na [26, GDCh, 2003]		
Gazy wylotowe		Utlenianie termiczne/płuczki
Wytwarzanie p-dichlorobenzenu [26, GDCh, 2003]		
Gazy wylotowe		Utlenianie termiczne/płuczki
Wytwarzanie chlorku benzylu przez chlorowanie łańcucha bocznego [26, GDCh, 2003]		
Gazy wylotowe		Utlenianie termiczne/płuczki
Ścieki z płukania		Obróbka w biologicznej OŚ

Tabela 69. Przykłady obróbki odpadów powstałych w procesie halogenowania

Osady podestylacyjne, niepożądane produkty uboczne. Związki aromatyczne zawierające więcej niż 1% organicznie powiązanego chloru poddawane są spalaniu w piecach, które zapewniają odpowiednie temperatury reakcji i czasy przebywania w celu ograniczenia emisji polichlorodibenzodioskyn/-furanów. Przy nadmiarze tlenu, związki halogenowane przekształcają się w halogenek wodoru, dwutlenek węgla i wodę. Halogenek wodoru usuwa się z gazów odpadowych za pomocą płuczek wodnych. Aby dowiedzieć się więcej na ten temat, zapoznaj się z dokumentem referencyjnym BREF na temat spalania odpadów [103, Komisja Europejska, 2005].

Wodne ługi macierzyste zawierają duże ładunki ChZT/AOX o właściwościach ogniotrwałych lub toksycznych, wobec czego przeprowadza się specjalną obróbkę wstępną w kierunku źródła strumienia obróbki całego wycieku.

Należy uwzględnić również obróbkę wstępną wód płuczkowych, w zależności od ładunków ogniotrwałych lub właściwości toksycznych, lub poddać je obróbce w biologicznej OŚ.

Korzyści dla środowiska

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika, Cel wdrożenia

Brak dostępnych informacji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Zobacz tabelę 69.

4.3.2.6 Odpady z nitracji

Opis

Do głównych odpadów powstających w procesach nitracji należą:

- Gaz wylotowy, zawierający SO_x oraz NO_x z ubocznych reakcji oksydacyjnych, a także LZO. Ładunki zanieczyszczeń zależą od temperatury i wytrzymałości mieszaniny nitrującej.
- Ług macierzysty z fazy oddzielenia lub filtracji zawierający duże ładunki organicznych produktów ubocznych (oraz produktów utraconych) i rozpuszczoną mieszaninę nitrującą.
- Woda płuczkowa z mycia produktu zawierające potencjalnie niepożądane izomery i organiczne produkty uboczne, zwłaszcza związki fenolowe w przypadku nitracji związków aromatycznych
- Gaz wylotowy z rekrytalizacji produktu za pomocą rozpuszczalnika organicznego, zawierający LZO
- Osady podestylacyjne i potencjalnie niepożądane izomery
- Drugi przesącz z rekrytalizacji, wodna lub organiczna faza zawierająca niskie stężenia organicznych produktów ubocznych oraz niepożądane izomery.

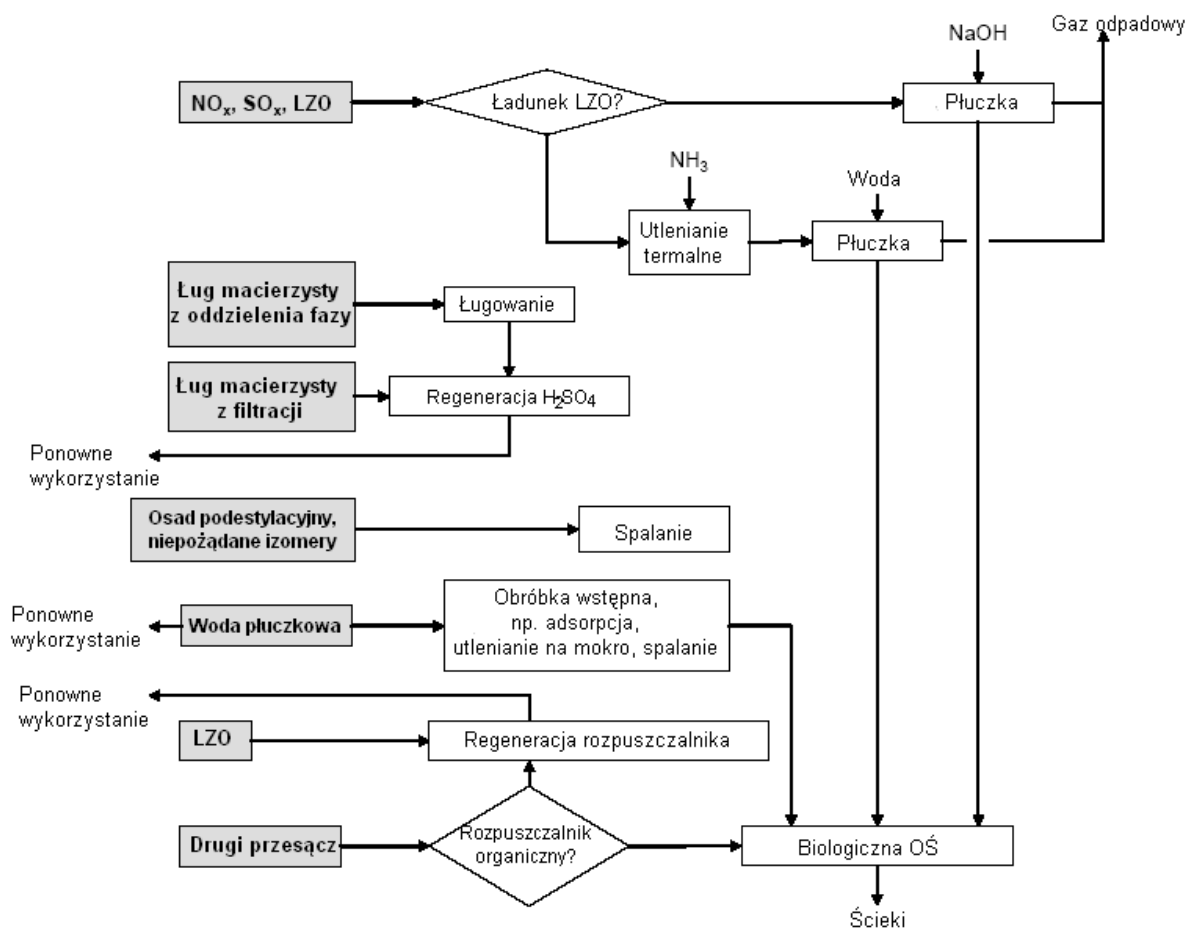
Tabela 70 podaje niektóre przykładowe dane dla odpadów powstających w procesie nitracji, a rysunek 87 przedstawia stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń.

Odpad z procesu	Właściwości	Przeznaczenie
	Zużyty kwas	Regeneracja
Mononitracja toluenu *087I*	Alkaliczna woda płuczkowa, pH 10 Do 2 m ³ /godz.m ChZT 20000 mg/l Izomery nitrotoluenu 4750 mg/l Nitrokrezole 11200 mg/l Niedegradowane T _N : 5400 mg/l	Utlenianie na mokro z udziałem powietrza
Wytwarzanie TNT *062E*	Zużyty kwas	Regeneracja
	„Czerwona woda” z procesu oczyszczania siarczkiem sodu (zobacz również rozdział 4.2.22) Niesymetryczne nitrotoluenu (6-7% TNT) Niedegradowany	
Wytwarzanie nitroglikolu *45E*	NO _x , SO _x	Płukanie
[15, Köppke, 2000]	NO _x , SO _x , LZO Ładunki zanieczyszczeń zależą od temperatury i wytrzymałości mieszaniny nitrującej NO _x do 400 g/m ³	
Wytwarzanie produktu pośredniego dla API (346 kg produktu) *025A,I*	Ług macierzysty: 2810 litrów 1. Woda płuczkowa 4500 litrów 2. Woda płuczkowa/metanol: 2300 litrów	Spalanie
Wytwarzanie nitrocelulozy	NO _x 10,2 g/m ³	Regeneracja poprzez

044E		plukanie, recykling kwasu azotowego (V) lub wprowadzenie na rynek do przemysłu nawozów
Wytwarzanie kwasu H (przebieg sulfonowania, nitracji, syntezy zasadowej) [9, Christ, 1999]	Gazy wylotowe	Utlennianie termiczne
	Ług macierzysty	Utlennianie na mokro pod wysokim ciśnieniem

Tabela 70. Przykładowe dane na temat odpadów powstałych w wyniku nitracji

Ługi macierzyste to rozpuszczone kwasy siarkowego, które można odzyskać (na przykład, zużyty kwas z mycia kwasu po nitracji nitrocelulozy zawiera 40% H_2SO_4 , 25% kwasu azotowego (V) i 35% H_2O). Podczas gdy większość związków nitroaromatycznych wykazuje niewielkie właściwości rozpuszczające, pochodne jednej lub więcej grup kwasu siarkowego są średnio rozpuszczalne w wodzie, a nitrofenole można obmyć rozpuszczonym NaOH. Ze względu na potencjalną toksyczność i/lub niską biodegradalność związków aromatycznych lub nitrofenoli, konieczne jest zastosowanie specjalnej obróbki wstępnej dla wód płuczkowych, jak adsorpcja na aktywnym węglu lub jonowymiennych żywic. Zamiennie stosuje się oksydacyjną obróbkę wstępną. Wody płuczkowe i przesącz powstałe z rekrystalizacji mogą niekiedy być wykorzystane ponownie w procesie zamiast świeżej wody.



Rysunek 87. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla odpadów powstałych w procesie nitracji

Korzyści dla środowiska

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[9, Christ, 1999, 15, Köppke, 2000], *025A,I*, *087I*

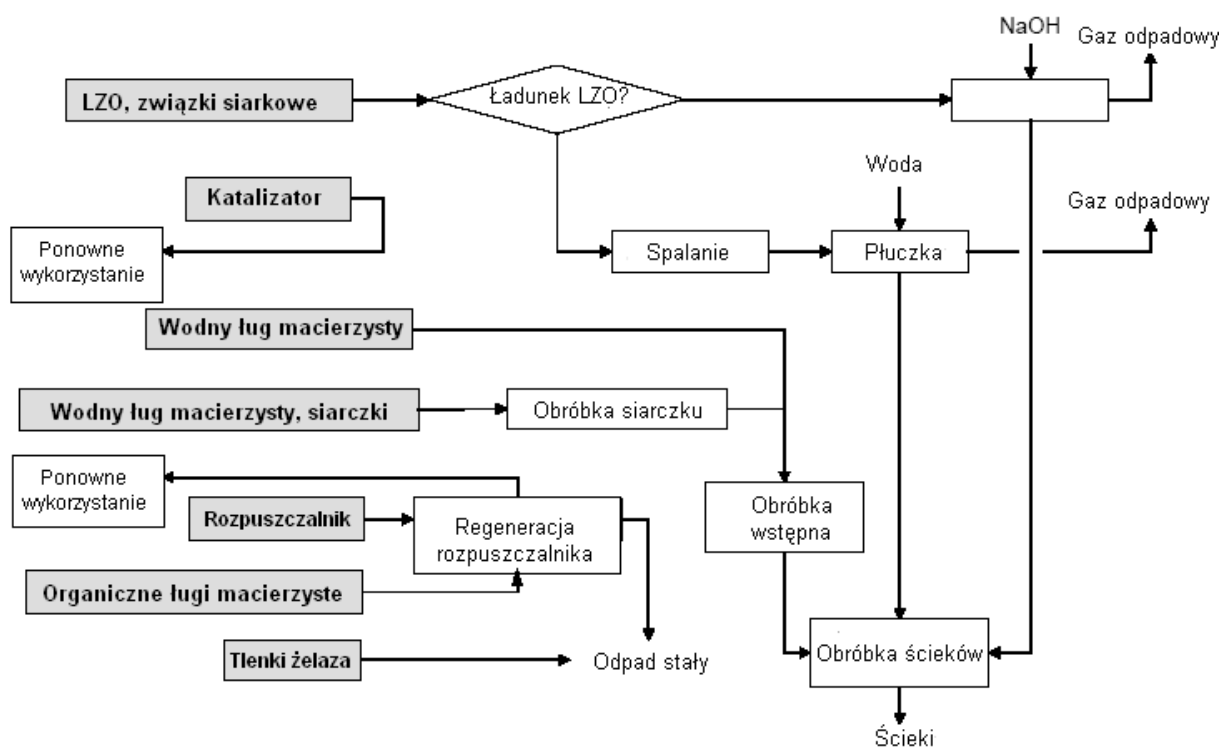
4.3.2.7 Odpady z redukcji nitrozwiązków aromatycznych

Opis

Do głównych odpadów powstających w procesach nitracji należą:

- Gaz wylotowy powstały na etapie redukcji zawierający LZO i potencjalnie śladowe ilości związków siarkowych
- Osady stałe z redukcji żelaza zawierające tlenki żelaza i związki organiczne
- Katalizatory
- Wodne ługi macierzyste uzyskane po destylacji parowej, ekstrakcji, separacji faz lub wysalaniu i filtrowaniu, zawierające duże ładunki ChZT i/lub AOX, w zależności od rozpuszczalności i stopnia halogenacji surowców wejściowych potencjalnie związki siarkowe i szczątkowe katalizatory (np. nikiel)
- Organiczne ługi macierzyste.

Tabela 71 podaje niektóre przykłady właściwości i obróbki odpadów powstałych w procesie redukcji nitrozwiązków aromatycznych, a rysunek 88 przedstawia techniki tej obróbki.



Rysunek 88. Obróbka odpadów powstałych w wyniku redukcji związków nitro aromatycznych

Gazy wylotowe poddawane są obróbce spalania w połączeniu z przepłukiwaniem spalin lub tylko płukaniu w zależności od ładunku LZO.

Redukcja żelaza prowadzi do dużych ilości szczątkowych tlenków żelaza zanieczyszczonych związkami organicznymi, które wymagają utylizacji. Pomimo dodatkowych kosztów utylizacji, redukcja żelaza jest metodą będącą nadal w użyciu dla produktów o małej objętości (<100 ton rocznie), ze względu na duże koszty inwestycji w sprzęt do procesu katalitycznego.

Rodzaj odpadu	Właściwości	Obróbka
Redukcja katalityczna p-nitro-toluenu za pomocą H₂ [16, Winnacker and Kuechler, 1982]		
(Produkcja 1000 kg toluidynu)		
Osady stałe	2 kg	
Strumień ścieku	O objętości 0, 4 m ³ nasycony zasadą	
Redukcja katalityczna produktu pośredniego *018A,I*		
Ług macierzysty	1,84 kg niklu/okresu, po filtracji	Wytrącanie/filtracja, obróbka w biologicznej OŚ
Redukcja p-nitro-toluenu za pomocą żelaza [16, Winnacker and Kuechler, 1982]		
(Produkcja 1000 kg toluidynu)		
Osady stałe	2200 kg (2170 kg tlenku żelaza, 30 kg związków organicznych)	
Strumień ścieku	O objętości 20 m ³ nasycony zasadą	
Wytwarzanie 4-aminodifenyloaminy przez redukcję katalityczną [26, GDCh, 2003]		
Strumień ścieku		Absorpcja aktywnym węglem, odpędzanie, obróbka w biologicznej OŚ
Gaz wylotowy		Utlenianie

		termiczne/płuczka
Wytwarzanie 2,4-dichloroaniliny przez redukcję katalityczną [26, GDCh, 2003]		
Strumień ścieku		Absorpcja aktywnym węglem, odpędzanie, obróbka w biologicznej OŚ
Gaz wylotowy		Utlenianie termiczne/płuczka
Wytwarzanie 2,5-dichloroaniliny przez redukcję katalityczną [26, GDCh, 2003]		
Strumień ścieku		Absorpcja aktywnym węglem, odpędzanie, obróbka w biologicznej OŚ
Gaz wylotowy		Utlenianie termiczne/płuczka
Wytwarzanie 3,4-dichloroaniliny przez redukcję katalityczną [26, GDCh, 2003]		
Strumień ścieku		Absorpcja aktywnym węglem, odpędzanie, obróbka w biologicznej OŚ
Gaz wylotowy		Utlenianie termiczne/płuczka
Wytwarzanie p-chloroaniliny przez redukcję katalityczną [26, GDCh, 2003]		
Gaz wylotowy		Utlenianie termiczne/płuczka
Wytwarzanie 2,4,5-trichloroaniliny przez redukcję katalityczną [26, GDCh, 2003]		
Strumień ścieku		Absorpcja aktywnym węglem, odpędzanie, obróbka w biologicznej OŚ
Gaz wylotowy		Płuczka (układ zamknięty)

Tabela 71. Obróbka odpadów powstałych w procesie redukcji związków nitro aromatycznych

Katalizator odzyskuje się i wykorzystuje ponownie.

W zależności od rozpuszczalności wytwarzanej aminy aromatycznej, wodne ługi macierzyste zawierają duży ładunek ChZT, a także, w przypadku halogenowania związku wejściowego, duże ładunki AOX. Dużą rozpuszczalność przewiduje się zwłaszcza w obecności dodatkowych hydrofilowych składników (np. takich jak -Cl, -NO₂, -SO₃H). Biodegradalność zależy również od danego surowca/produktu wejściowego. W przypadkach niskiej biodegradalności lub właściwości toksycznych, przeprowadza się specjalną obróbkę wstępną powyżej biologicznej obróbki całego wycieku. Ługi macierzyste powstałe z redukcji siarczku zasadowego wymagają specjalnej wstępnej obróbki w celu eliminacji związków siarki, co zazwyczaj wiąże się z ich wytrącaniem w postaci siarczków metali.

Korzyści dla środowiska

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[16, Winnacker and Kuechler, 1982, 26, GDCh, 2003].

4.3.2.8 Odpady z sulfonowania

Opis

Do głównych odpadów powstających z procesów sulfonowania należą:

- Gaz wylotowy zawierający SO_2 z reakcji utleniania, SO_3 z wykorzystania oleum, HCl z wykorzystania SOCl_2 , oraz LZO. Ładunki tych zanieczyszczeń zależą od reagentów (związki aromatyczne, H_2SO_4 , oleum) i temperatury
- Zanieczyszczony gips i CaCO_3 z wapnowania/kredowania, lub Na_2SO_4 z zobojętniania
- Ług macierzysty z etapu izolacji półproduktu, zawierający duże ilości organicznych produktów ubocznych (a także produktów utraconych), nieprzereagowany kwas siarkowy i potencjalnie sól (z procesów wysalania lub zobojętniania)
- Woda płuczkowa z mycia produktu zawierająca niskie stężenia organicznych produktów ubocznych, kwasu siarkowego i soli
- Drugi przesącz z rekrystalizacji, zawierający niskie stężenia organicznych produktów ubocznych, kwasu siarkowego i soli
- Substancje pomocnicze dla filtracji: węgiel drzewny, ziemia krzemkowa, diatomit lub podobne substancje zawierające organiczne nieczystości.

Tabela 72 podaje niektóre przykładowe dane dla odpadów z sulfonowania, natomiast tabela 73 przedstawia przykłady obróbki strumieni ścieków. W przykładach, do których dołączone były dane na temat ładunków zanieczyszczeń i wyniki testu Zahn-Wellens'a, obliczono ogniotrwałe ChZT zgodnie z wynikiem testu na bioliminalność i rozpuszczeniem do objętości wycieku 2000 m^3 celem zilustrowania wpływu stężenia ChZT w wypływających ściekach.

Rysunek 89 przedstawia techniki obróbki odpadów z sulfonowania.

Rodzaj odpadu	Właściwości
	[15, Köppke, 2000]
SO_2 , SO_3 , HCl , LZO	Ładunki tych odpadów zależą od reagentów (związki aromatyczne, H_2SO_4 , oleum, SOCl_2) oraz temperatury W przypadku użycia oleum: SO_3 do 35 $\text{g}/\text{m}^3 + \text{SO}_2$
Gips, Na_2SO_4 , CaCO_3	Zanieczyszczony
Ług macierzysty	ChZT > 20000 mg/l BZT ₅ 2500 – 4000 mg/l Zdolność biologicznej eliminacji 30 – 60% AOX do 20 mg/l

	Ładunek AOX zależy od surowców
Woda płuczkowa	ChZT > 1000 mg/l BZT ₅ 40 – 100 mg/l Zdolność biologicznej eliminacji 30 – 60% AOX do 20 mg/l Ładunek AOX zależy od surowców
Drugi przesącz	
Pomocnicze substancje filtrujące	węgiel drzewny, ziemia okrzemkowa, diatomit lub podobna substancja

Tabela 72. Przykładowe dane dla odpadów powstałych w wyniku sulfonowania

Kluczowy problem środowiskowy dotyczy ługu macierzystego z etapu izolacji półproduktu. Ług macierzysty jest rozpuszczonym kwasem siarkowym i zawiera duże ładunki ChZT (kwas arylosiarkowe) i potencjalnie duży ładunek AOX (z halogenowanych surowców lub addycji SOCl₂).

[51, UBA, 2004]			
Przykład 1	Ług macierzysty		Proces uległ zmianie na tryb ciągły, regeneracja kwasu w zewnętrznym zakładzie
	Objętość okresu	23 m ³	
	ChZT na okres	550 kg	
	AOX na okres	5 kg	
	BZT ₅ /OWO	0,06	
		Obróbka	ChZT po degradacji i rozpuszczeniu do objętości 2000 m³ (* zobacz przypis)
Przykład 2	Ług macierzysty 1		Obróbka wstępna za pomocą utleniania na mokro pod wysokim ciśnieniem
	Objętość okresu	60 m ³	
	OWO	12 g/l	
	Degradalność (Zahn- Wellens)	15%	
	Ług macierzysty 2		
	Objętość okresu	6 m ³	
	ChZT	45 g/l	
	BZT ₅	0,4 g/l	
Degradalność	5%		
SO ₄ ²⁻	14 g/l		979 mg/l
Przykład 3	Kwas odpadowy (ług macierzysty 1)		Obróbka biologiczna
	Masa w tonach	21	
	H ₂ SO ₄	75%	
	OWO	560 kg	
	Ług macierzysty 2		
	Objętość okresu	50 m ³	
	ChZT	2,7 g/l	
	BZT ₅	0,28 g/l	
	Degradalność	70%	
AOX	26 mg/l		
SO ₄ ²⁻	70 g/l		20,5 mg/l

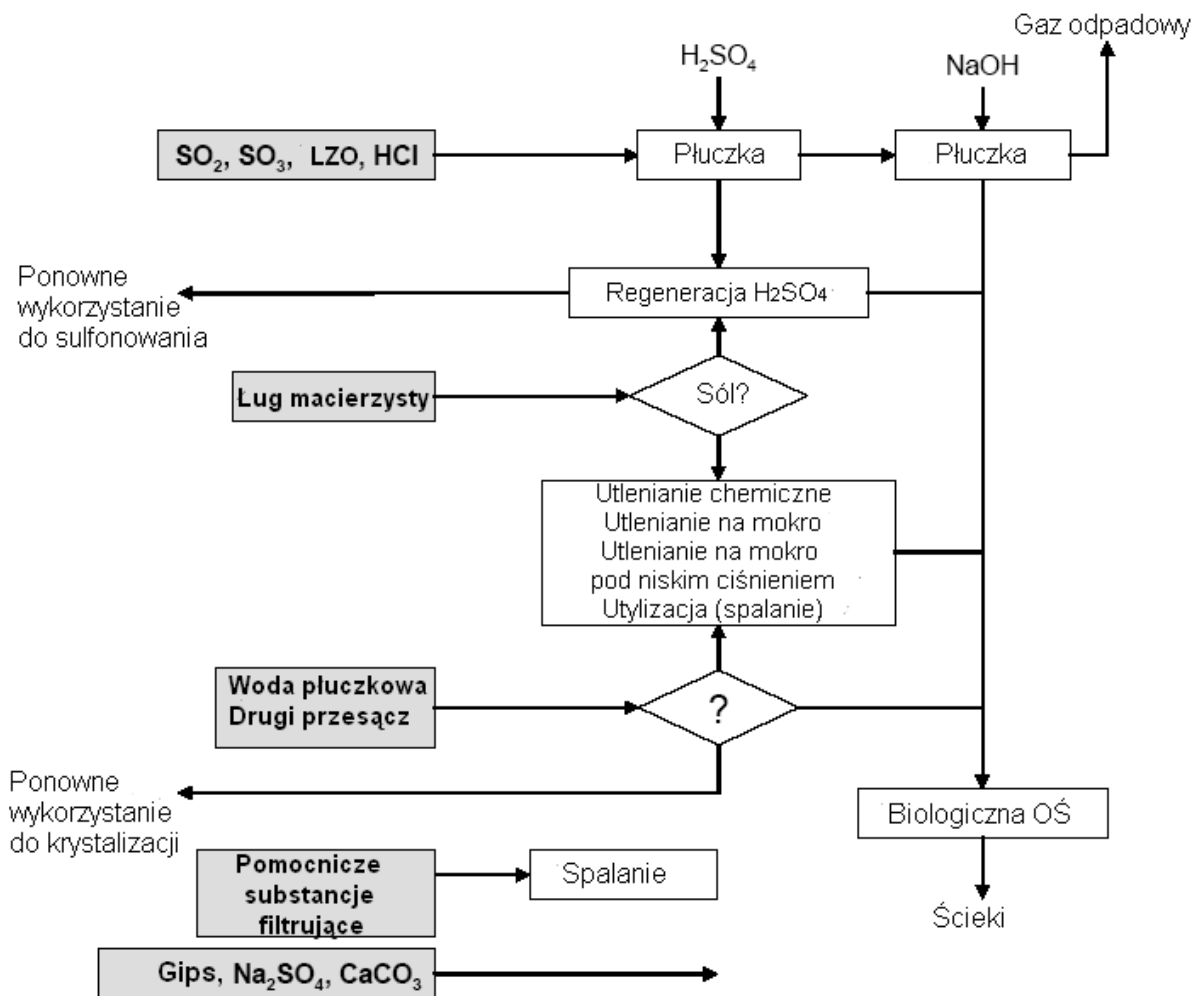
Przykład 4	Ług macierzysty		Po optymalizacji procesu poprzez ekstrakcję i ponowne wykorzystanie	30,8 mg/l
	Objętość dzienna	6 m ³		
	OWO	3,6 g/l 20 kg/t		
	Degradalność	11%		
Przykład 5	Woda czyszcząca		Ścieki z czyszczenia sprzętu, dwa etapy	
	Objętość na tonę	4+9 m ³		
	OWO	3+6 kg		
	Degradalność	45%		
* Ogniotrwałe ChZT zgodnie z wynikiem testu na zdolność do bioeliminacji i rozpuszczeniem do objętości 2000 m ³				

Tabela 73. Przykłady strumieni ścieków uzyskanych z reakcji sulfonowania

Kwasy arylosiarkowe są w większości słabo biodegradowalne, wobec czego wymagają specjalnej obróbki wstępnej. Dalsza gęstość ługu macierzystego zależy od zastosowanej metody izolacji produktu:

- Jeśli kwas arylosiarkowy można wytrącić z roztworu kwasu siarkowego bez zobojętnienia lub dodania soli, to zużyty kwas jest zdalny do regeneracji w zakładzie regeneracji kwasu siarkowego
- Jeśli ług macierzysty zawiera sole (z wysalania lub zobojętniania), to możliwymi metodami obróbki będą procesy utleniania (np. utlenianie na mokro pod niskim lub wysokim ciśnieniem), które w następstwie pozwalają na skuteczną degradację w zakładach biologicznej oczyszczalni ścieków
- Przykład 3 podany w tabeli 73 przedstawia przypadek, w którym strumień ścieku zawiera względnie mały ładunek OWO, który uniemożliwia skuteczne utlenianie na mokro lub spalanie, a zatem poddaje się go obróbce tylko w biologicznej oczyszczalni ścieków (zdolność bioeliminacji 70%).

Do etapu krystalizacji półproduktu zamiast świeżej wody można wykorzystać wody płuczkowe i przesącze z rekrystalizacji.



Rysunek 89. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla odpadów z sulfonowania

Korzyści dla środowiska

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[16, Winnacker and Kuechler, 1982, 26, GDCh, 2003].

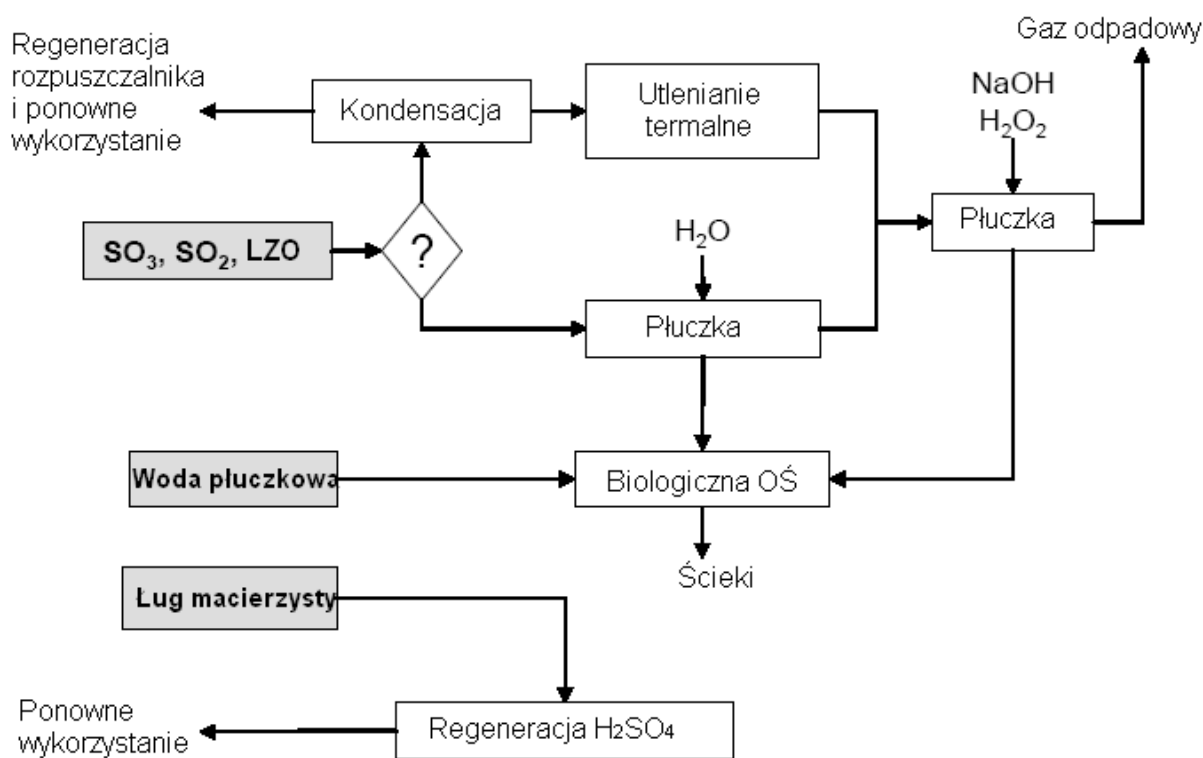
4.3.2.9 Odpady z sulfonowania za pomocą SO_3

Opis

Do głównych odpadów z sulfonowania za pomocą SO_3 należą:

- Gazy wylotowe zawierające SO_2 , SO_3 oraz LZO, w zależności od danego przypadku
- Ług macierzysty zawierający H_2SO_4 i duże ładunki ChZT (ubytek produktu, produkty uboczne)
- Woda płuczkowa zawierające mniejsze ładunki ChZT (ubytek produktu, produkty uboczne).

Rysunek 90 przedstawia stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń.



Rysunek 90. Stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń dla sulfonowania za pomocą SO_3

Gaz wylotowy. W sytuacji użycia rozpuszczalników halogenowych, ładunek LZO w gazie wylotowym przenosi się przez kondensator w celu regeneracji, a następnie niszczy poprzez termiczne utlenianie (temperatury około $1100\text{ }^\circ\text{C}$ i czasy przebywania rzędu 1-2 sekund), po czym wykonuje się obróbkę spalin.

W przypadku, gdy LZO są wysoce rozpuszczalne w wodzie, utlenianie termiczne zastępuje się absorpcją w wodnej płuczce.

SO_x obmywa się w absorberze reaktywnym za pomocą NaOH/H₂O₂, po czym przereaguje on do Na₂SO₄, co może prowadzić do dużych ładunków SO₄²⁻ w całym wycieku.

Ług macierzysty. Sulfonowanie za pomocą SO₃ ma tą zaletę, że zawartość soli w ługu macierzystym jest wystarczająco niska, aby umożliwić jego obróbkę w zakładzie regeneracji kwasu siarkowego.

Woda płuczkowa poddawana jest obróbce w biologicznej OŚ.

Korzyści dla środowiska

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[15, Köppke, 2000]

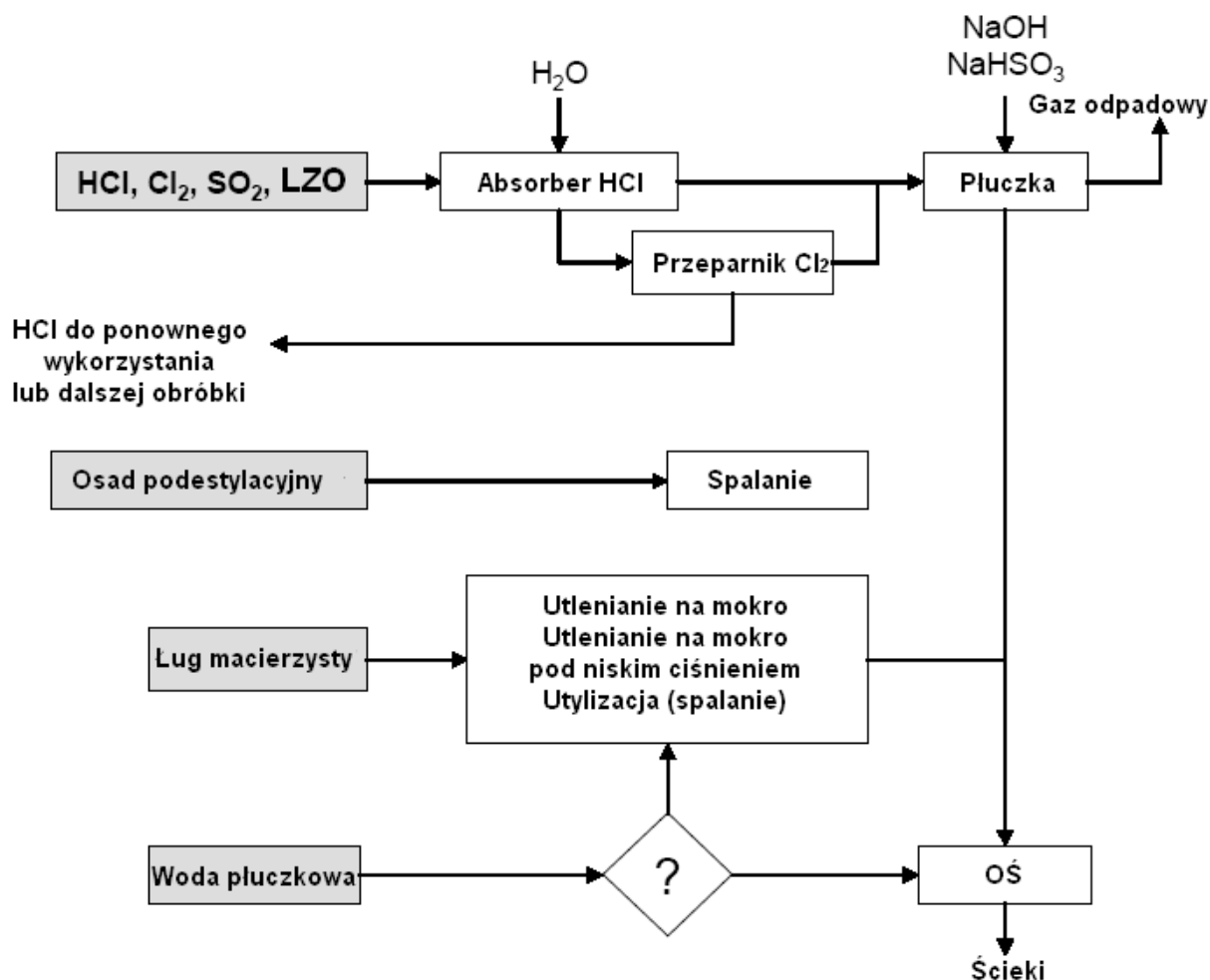
4.3.2.10 Odpady z sulfochlorowania

Opis

Do głównych odpadów z sulfochlorowania należą:

- Gaz wylotowy zawierający głównie HCl, ale również Cl₂, SO₂ powstały w wyniku użycia chlorku tionylu, lub CH₂Cl₂ w wyniku jego użycia jako rozcieńczalnika i potencjalnie inne LZO w zależności od organicznego wsadu
- Ługi macierzyste z filtracji produktu lub separacji faz zawierające duże ładunki ChZT (ubytek produktu, produkty uboczne) i AOX ze względu na niepożądane chlorowanie
- Woda płuczkowa zawierająca małe ładunki ChZT/AOX ze względu na ubytek produktu i produkty uboczne
- Osad podestylacyjny z obróbki produktów ciekłych.

Tabela 74 podaje niektóre przykładowe dane dla odpadów z sulfochlorowania, natomiast rysunek 91 przedstawia stosowane techniki redukcji zanieczyszczeń.



Rysunek 91. Obróbka odpadów powstałych w procesie sulfochlorowania

Gazy wylotowe. HCl wytwarzany jest w dużych ilościach, a następnie odzyskiwany, jednak może mieć on potencjalnie ładunki organicznych związków i/lub Cl_2 (aby dowiedzieć się więcej na ten temat zobacz rozdział 4.3.5.2). Substancje zanieczyszczające wymagają przeprowadzenia dalszych etapów obróbki (np. odpędzania chloru), a ich użycie może być ograniczony, aby zapobiec zanieczyszczeniu krzyżowemu innych procesów. Strumień gazu jest ostatecznie poddawany obróbce w płuczce reakcyjnej.

Ługi macierzyste wykazują zazwyczaj małą zdolność do bioeliminacji w połączeniu z dużymi ładunkami ChZT/AOX i poddaje się je obróbce w formie utleniania na mokro, utleniania na mokro pod niskim ciśnieniem lub spalania.

Wody pluczkowe z małymi ładunkami substancji ogniotrwałych poddaje się obróbce w zakładzie obróbki biologicznej.

Osady podestylacyjne zawierają różne produkty uboczne (z potencjalnie dużymi stopniami halogenacji) i podlegają spalaniu.

Rodzaj odpadu	Właściwości	
[15, Köppke, 2000]		
Ług macierzysty	ChZT	5000 – 10000 mg/l
	BZT ₅	500 – 2000 mg/l
	Degradalność	30 -60 %
	AOX	do 40 mg/l

Tabela 74. Przykład odpadu powstałego w wyniku sulfochlorowania

Korzyści dla środowiska

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[15, Köppke, 2000]

4.3.2.11 Strumienie ścieków z fermentacji

Opis

Procesy fermentacyjne wytwarzają różne strumienie ścieków z dużymi ładunkami zanieczyszczeń (zobacz również rozdział 2.6). Tabela 75 przedstawia przykład z zakładu *009A,B,D*. Wszystkie strumienie ścieków wykazują dużą degradalność ładunku organicznego i ostatecznie poddawane są obróbce w biologicznej OŚ. Krytycznym parametrem jest ładunek N stanowiący duże wyzwanie dla centralnej biologicznej OŚ. Stąd stosuje się takie strategie, jak zdecentralizowana obróbka beztlenowa i eliminacja związków zawierających N. W przypadku zakładu *009A,B,D* w przygotowaniu jest dodatkowy etap nityfikacji przed scentralizowaną obróbką biologiczną.

Korzyści dla środowiska

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wpływ technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Dane operacyjne

Zobacz również tabelę 4.36.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń, większa wydajność regeneracji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004, 99, komentarze D2, 2005], *009A,B,D*

Rodzaj odpadu		Obróbka niższa	Objętość	ChZT		Zdolność do bioeliminacji	BZT ₅		NH ₄ -N	NaOH	Mocznik	PO ₄				
				g/l	t/dzień		%	g/l					t/dzień	t/dzień	t/dzień	t/dzień
				m ³ /dzień												
a	Osad podestylacyjny z oddzielenia propanolu	<ul style="list-style-type: none"> Beztlenowa obróbka wstępna i dalsze napowietrzanie przed przekazaniem do centralnej obróbki biologicznej ścieków 	362	11	4	96	6	2.3	0.21							
b	Roztwory z regeneracji chromatografii		15		2.3	98		2.5		0.55						
c			11		3.3	99		1.4		0.40						
d	Centralne płukanie gazów wylotowych	<ul style="list-style-type: none"> Decentralizowana nityfikacja w przygotowaniu 	95	23	2.2	98	19	1.8								
e	Bulion fermentacyjny po eliminacji masy komórki	<ul style="list-style-type: none"> Dezaktywacja genetycznie modyfikowanych organizmów za pomocą krezolu (biocydu), otrzymane stężenia krezolu nie wpływają na etap biologicznej obróbki 	26	58	1.7	99	29	0.8	0.17			0.10				
f	Zniszczenie komórki i odwirowywanie		70		1.1	98		0.8		0.03		0.00				
g			64		0.3	96		0.2	0.01			0.00				
h	Permeat po chromatografii	Oddzielenie mocznika parownikiem, biologiczna obróbka ścieków	145	16	2.3	95					4.4					

Tabela 75. Przykłady dla odpadów z jednostki fermentacyjnej

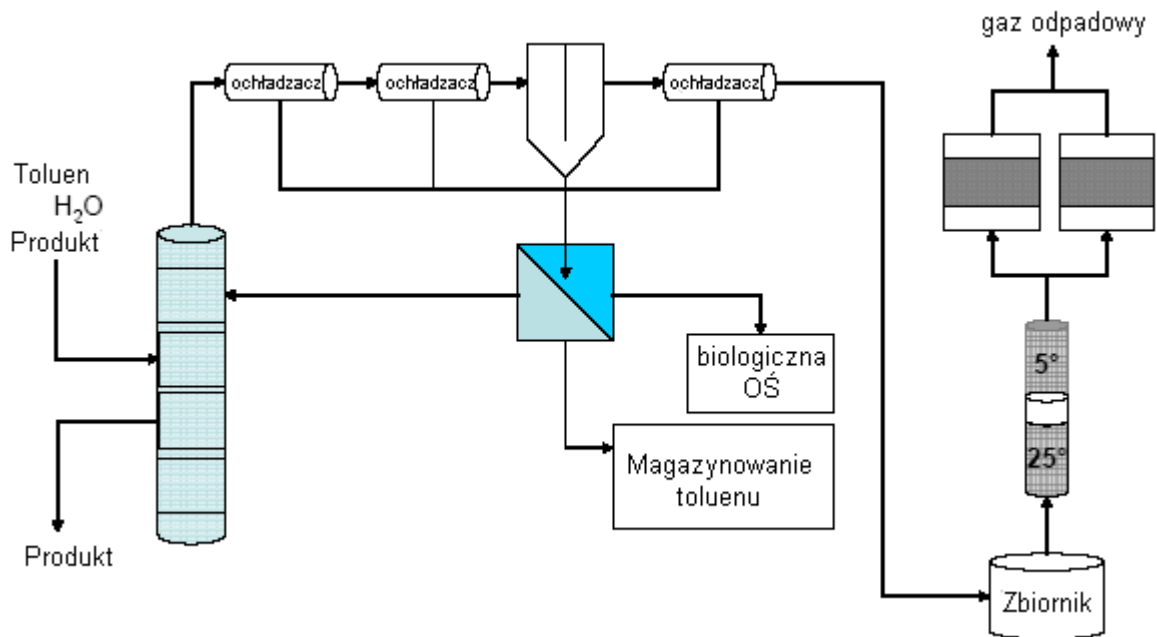
- Czas niezbędny dla zwrotu kosztów inwestycyjnych w sytuacji konieczności założenia najpierw obiektów regeneracji

Cel wdrożenia

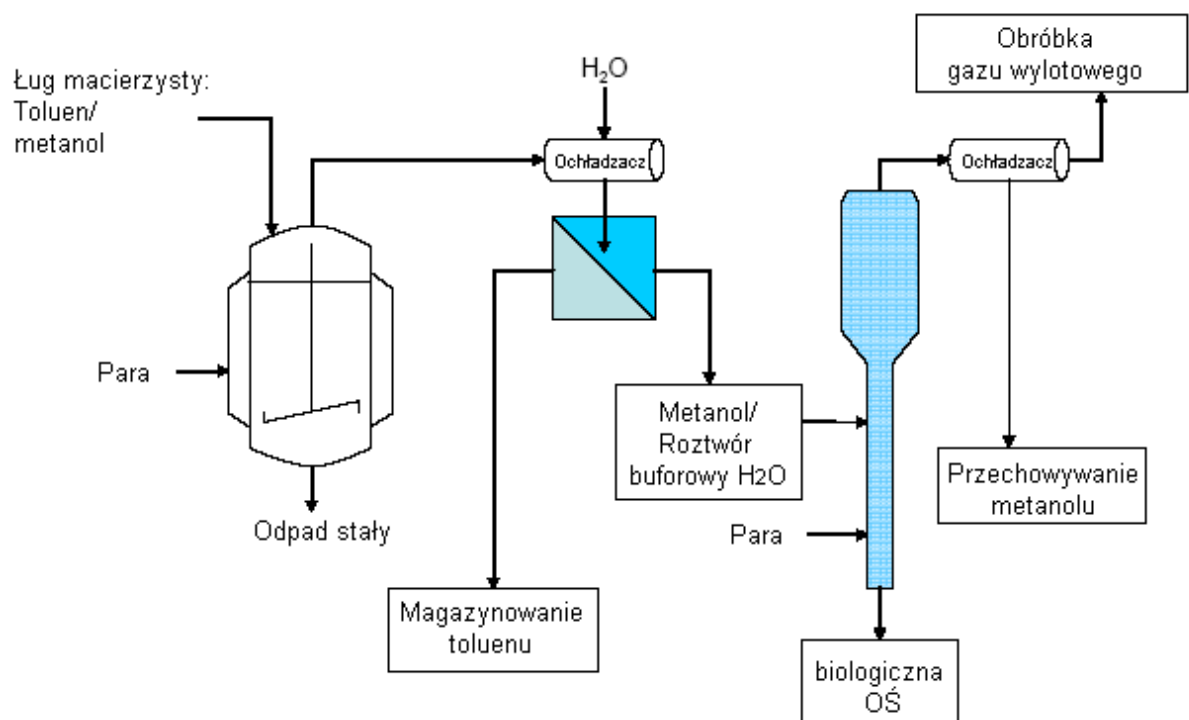
Korzyści kosztowe.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

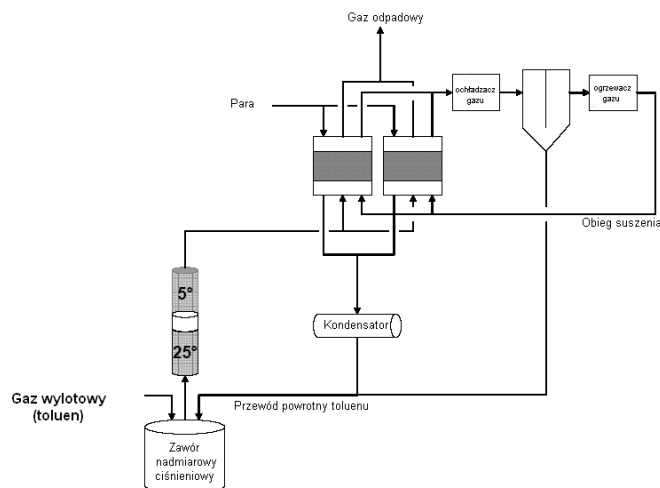
[9, Christ, 1999].



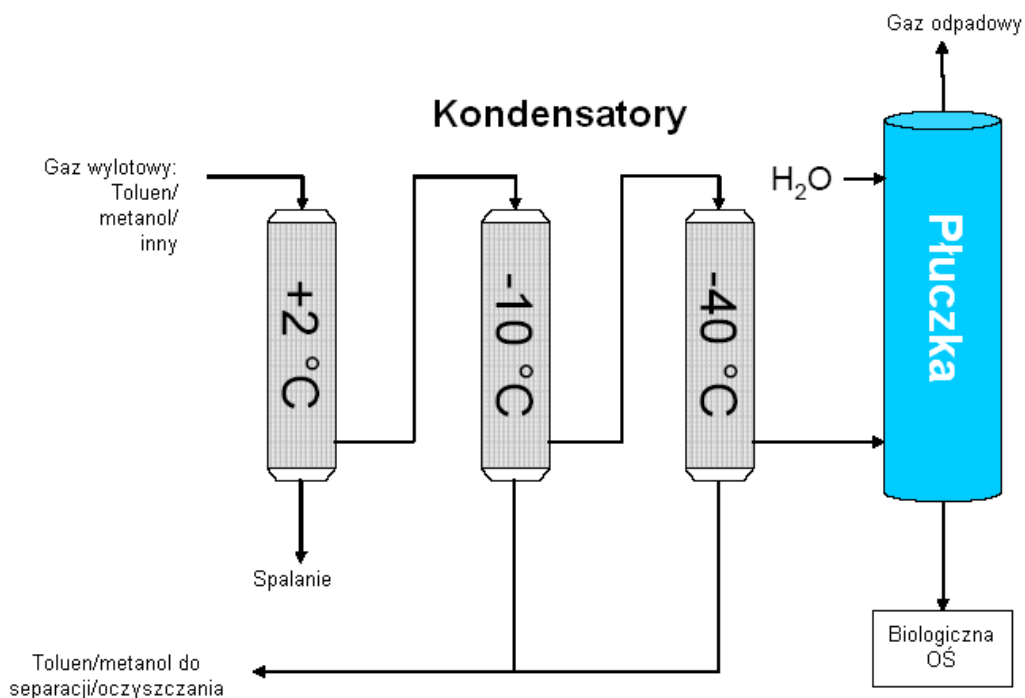
Rysunek 92. Regeneracja toluenu



Rysunek 93. Regeneracja i separacja mieszaniny toluenu i metanolu



Rysunek 94. Regeneracja toluenu z gazów wylotowych



Rysunek 95. Regeneracja mieszaniny toluenu i metanolu z gazów wylotowych

4.3.4 Ponowne wykorzystanie oraz recykling rozpuszczalników i produktów ubocznych

Opis

Ponowne wykorzystanie i recykling produktów ubocznych, tam gdzie to możliwe, zmniejsza ładunki odpadów do przerobu i związane z nimi emisje zanieczyszczeń. Typowym przykładem jest ponowne wykorzystanie rozpuszczalników destylowanych z poprzedniej serii produkcyjnej w następnej takiej serii.

Korzyści dla środowiska

Zmniejszenie ładunków odpadów do przerobu i związanych z nimi emisji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii do destylacji.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Wymogi dotyczące czystości mogą ograniczać warianty ponownego wykorzystania i recyklingu rozpuszczalników/produktów ubocznych w produkcji API.

Ekonomika

Korzyści kosztowe dzięki mniejszym opłatom na utylizację odpadów.

Cel wdrożenia

Optymalizacja kosztów i korzyści środowiskowe.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[62, komentarze D1, 2004]

4.3.5 Obróbka gazów wylotowych

4.3.5.1 Regeneracja NO_x z gazów wylotowych

Opis

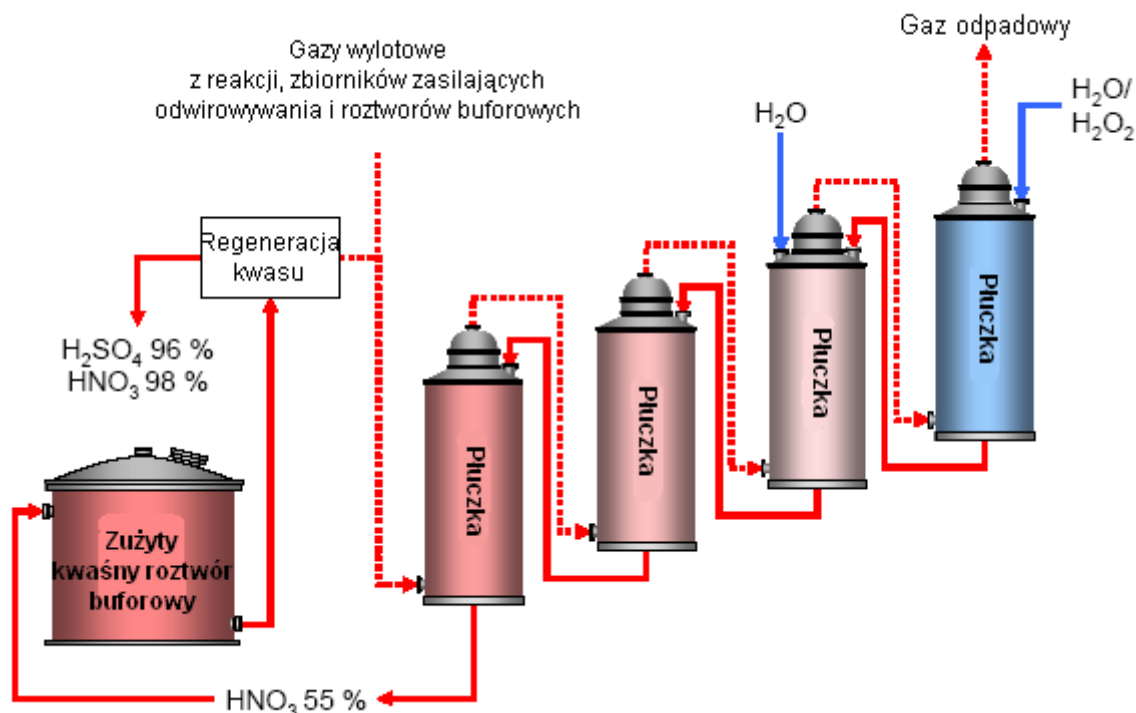
W zakładach wytwarzania materiałów wybuchowych, głównym procesem jednostkowym jest nitracja. Regeneracja zużytych kwasów jest bardzo ważna z punktu widzenia kontroli kosztów.

W celu zagęszczenia kwasu azotowego usuwa się wodę poprzez ekstrakcję przeciwprądową z użyciem H₂SO₄ o stężeniu 92 -95 %. U góry produkuje się 98 – 99 % HNO₃. Na dnie uzyskuje się 63-68 % H₂SO₄, który może zostać stężony do 93% poprzez odpędzanie za pomocą gazów spalania, lub do 96-98% poprzez destylację próżniową. Stężyć można również kwas azotowy poprzez destylację azotanem magnezu. Kwas siarkowy pozbawia się kwasu azotowego i nitrozwiązków poprzez ogrzewanie i wtrysk pary [6, Ullmann, 2001].

NO_x odzyskuje się z gazów wylotowych powstałych w reakcji, zbiorników zasilających, odwirowywania i roztworów buforowych przez płukanie (zobacz rysunek 96). Pierwsze trzy wieże absorpcyjne obsługuje się przy użyciu wody, zaś ostatnie przy użyciu H₂O₂. H₂O₂ używa się do utleniania NO:



Zwiększa to znacznie wydajność absorpcji, a wydzielany NO_x składa się z $>98\%$ NO_2 .



Rysunek 96. Regeneracja NO_x powstałego z gazów wylotowych za pomocą kaskady płuczkowej

Korzyści dla środowiska

- Wydajna regeneracja NO_x z gazów wylotowych
- Mniejsze poziomy emisji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii i H_2O_2 .

Wydzielane NO_x	
kg/godz.	mg/m ³
0,87 – 1,69	113 - 220

Tabela 76. Emisje NO_x z regeneracji NO_x pochodzącego z gazów wylotowych

Dane operacyjne

- Objętość przepływu do kaskady płuczkowej: 7700 m³/godz.
- Środek płuczący: H_2O_2 15 %.

Stosowność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Korzyści kosztowe.

Cel wdrożenia

Zobacz część korzyści dla środowiska powyżej.

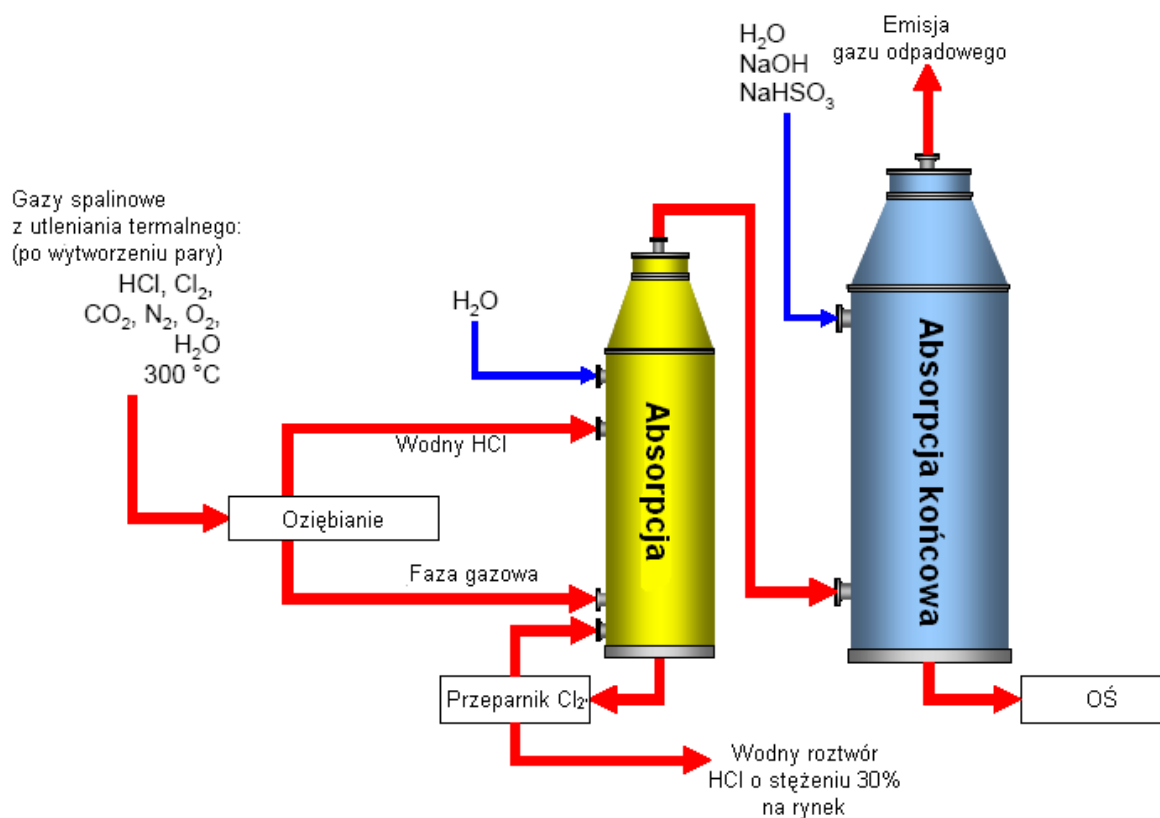
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

098E, *099E*

4.3.5.2 Regeneracja HCl z gazów wylotowych

Opis

HCl odzyskuje się z gazów odpadowych wywołanych utlenianiem termicznym gazów wylotowych z procesów chlorowania. Gazy odlotowe nadal zawierają chlor, który oddziela się od otrzymanego wodnego roztworu HCl i poddaje obróbce w drugim (ostatnim) etapie absorpcji (zobacz rysunek 97).



Rysunek 97. Regeneracja HCl z gazów odpadowych

Korzyści dla środowiska

- 99,95% regeneracja HCl ze strumienia gazu wylotowego
- Zaoszczędzenie na NaOH do zobojętnienia
- Dzięki etapowi utleniania termicznego odzyskany HCl jest wystarczająco czysty do wprowadzenia na rynek
- Korzyści płynące z regeneracji HCl preferują instalację utleniacza termicznego z dużą wydajnością niszczenia LZO

- Tabela 77 przedstawia uzyskane wartości emisji zanieczyszczeń.

Parametr	Jednostki	[15, Köppke, 2000]
C organiczny	mg/m ³	<3,1 – 9,0
CO	mg/m ³	<5
HCl	mg/m ³	<2,4 - 4,4
Cl ₂	mg/m ³	<0,1
SOX	mg/m ³	<0,6
NOX	mg/m ³	<0,012
Pyły	mg/m ³	1,2 – 3,8
Dioksyny	mg/m ³	0,083 – 0,09

Tabela 77. Uzyskane poziomy emisji gazów odpadowych po regeneracji HCl

Parametr	Jednostki	[15, Koppke, 2000]
Objętość	m ³ /d	111
NaOH	mg/l	4226
Substancje filtrowane	mg/l	19
DOC	mg/l	17
ChZT	mg/l	17
Cl	mg/l	18500
SO ₄	mg/l	11100
NH ₄ -N	mg/l	<0.2
NO ₂ -N	mg/l	<0.2
NO ₃ -N	mg/l	1.2
Całkowity P	mg/l	0.4
AOX	mg/l	<0.5
Metanol	mg/l	<0.3
Aceton	mg/l	<0.1
CCl ₄	µg/l	<0.3
o-dichlorobenzen	µg/l	<2.3
o-chlorotoluen	µg/l	<1.1
p-chlorotoluen	µg/l	<1.2
toluene	µg/l	<1
o-ksylen	µg/l	<1.1
p-ksylen	µg/l	<1.8

Tabela 78. Uzyskane poziomy wypływu ścieków z ostatniego etapu absorpcji

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak takich skutków w porównaniu z absorpcją konwencjonalną.

Dane operacyjne

Surowiec wsadowy do oziębienia	Jednostki	15, Köppke, 2000]
Objętość przepływu	m ³ /godz.	Okolo 3000
Tlen	kg/godz.	298
Azot		2458
CO ₂		321
HCl		710
Cl ₂		57
H ₂ O		253

Tabela 79. Przepływ masy dla układu regeneracji HCl

Stosowalność

Metoda stosowana dla wszystkich strumieni gazu bogatych w HCl, takich jak:

- Halogenowania
- Sulfochlorowania
- Fosgenowania
- Estryfikacje chlorkami kwasowymi
- lub podobne procesy.

Ze względu na azeotrop przy 20,4% stężeniu HCl, produkcja stężonego kwasu chlorowodorowego ze strumienia gazowego o niskim stężeniu chlorku wodoru wymaga względnie większego zaangażowania z konieczności zwiększenia ciśnienia lub obniżenia temperatury, albo spełnienia obu tych warunków [62, komentarze D1, 2004].

Przykłady

- *085B*: regeneracja HCl ze strumienia gazu wylotowego w procesie estryfikacji przy użyciu SOCl₂ [68, Anonymous, 2004]
- *069B*: regeneracja HCl ze strumienia gazu wylotowego w procesie chlorowania przy użyciu SOCl₂, odzyskany HCl jest ponownie wykorzystany na terenie zakładu.

Ekonomika

- Zakłada się, że gaz wylotowy i tak poddano by obróbce w inny sposób, pod uwagę bierze się tylko korzyści kosztowe ze sprzedaży odzyskanego HCl (zobacz tabelę 80).
- Oszczędzenie na NaOH do zobojętnienia

Godziny eksploatacji w ujęciu rocznym	6000
Odzyskany HCl (30%), kg na godzinę	2279
Cena na kg HCl (30%)	0,05 euro (0,1 DEM)
Korzyść kosztowa w ujęciu rocznym	699000 EUR (1368000 DEM)

Tabela 80. Korzyści kosztowe z regeneracji HCl

Cel wdrożenia

Korzyści kosztowe.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

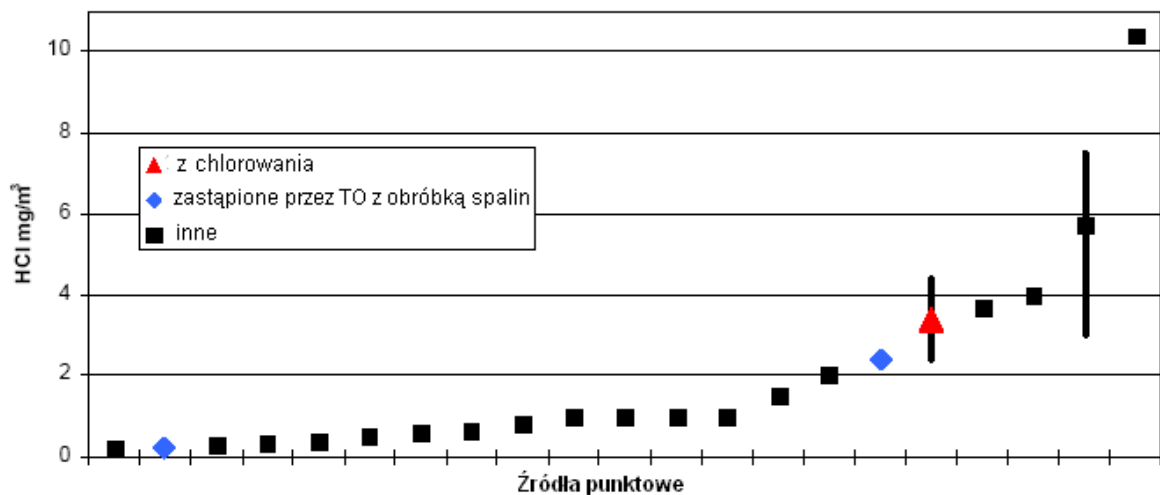
[15, Köppke, 2000] *085B*.

4.3.5.3 Płukanie HCl z gazów wylotowych i powiązane poziomy emisji

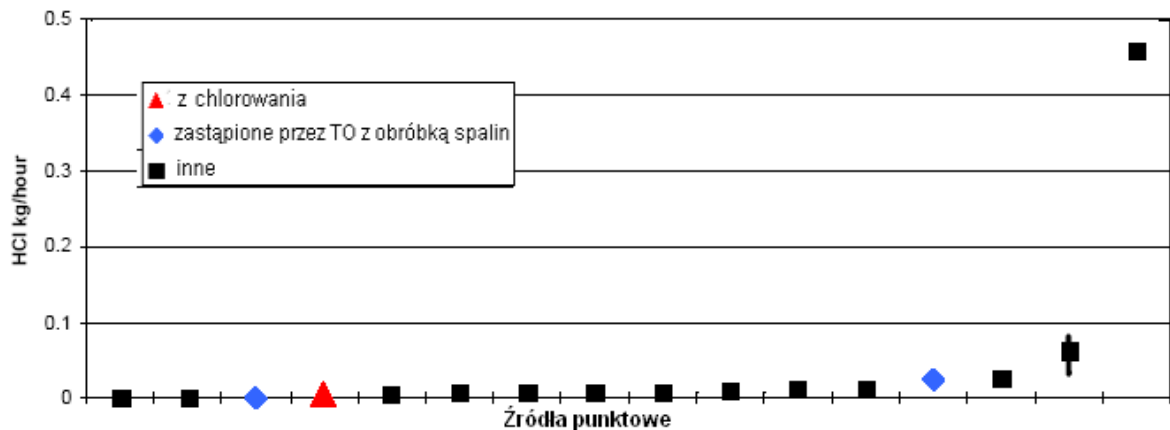
Opis

Rysunek 98 i rysunek 99 przedstawiają wartości emisji HCl (stężenia i przepływy masy) ze źródeł punktowych (pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne i minimalne). Przedstawione dane zaczerpnięto z tabeli 35 i tabeli 34. Uzyskane dane wykazują następujące cechy:

- Emisje poprzez jedną lub więcej płuczek z różnymi środkami płuczącymi (np. H₂O, NaOH)
- 13 z 21 odniesień zgłasza stężenia emisji dla HCl rzędu 1 mg/m³ lub mniejsze
- Wprawdzie procesy chemiczne (zwłaszcza chlorowanie) mogą powodować duże stężenia HCl, to jednak można je przeprowadzać z mniejszymi przepływami masy.



Rysunek 98. Wartości stężenia dla emisji HCl ze źródeł punktowych



Rysunek 99. Wartości przepływu masowego dla emisji HCl ze źródeł punktowych

Korzyści dla środowiska

Eliminacja HCl z gazów wylotowych i niższe poziomy emisji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie wody i reagentów.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. Standardowym sprzętem są płuczki.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Poziomy emisji HCl.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady odniesieniowe stosują płukanie.

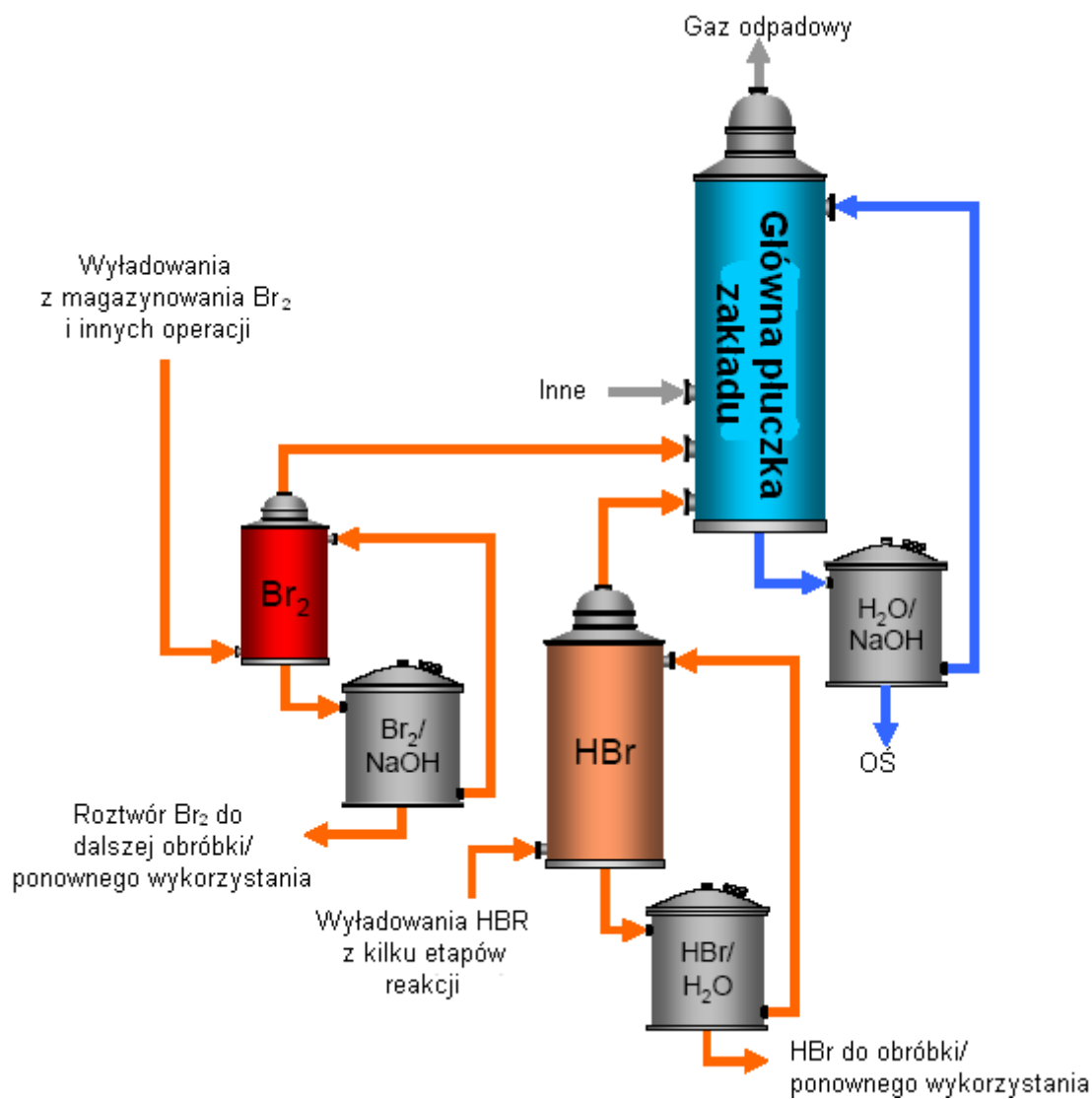
4.3.5.4 Regeneracja bromu i HBr z gazów wylotowych

Opis

Procesy bromowania generują wiele strumieni gazowego wycieku zawierających bromki wodoru i brom, które przepłukuje się przed emisją do powietrza. W dodatku, strumienie powietrza bogate w brom wypiera się podczas napełniania zbiorników magazynujących i zbiorników dziennych bromu, a także podczas dekompresji zbiorników magazynujących i dostawczych zbiorników ISO, które rozładowuje się za pomocą umiarkowanego suchego nadciśnienia sprężonego powietrza. Obszary zakładu w obrębie budynku procesowego wyposażone są w zarówno ogólną jak i miejscową wentylację wyciągową. Możliwość przecieku w tych obszarach rodzajów bromu wymaga przepłukania wyciągowego powietrza przed wylotem do atmosfery.

W celu odzysku/eliminacji bromku wodoru, bromu i potencjalnych śladowych ilości zarówno lotnych bromowanych związków jak i innych organicznych związków z odpowietrzników procesu i strumieni wentylacji wyciągowej w zakładzie bromowania, przewidziano rozmieszczenie połączonego szeregu układów płuczających. Rysunek 100 przedstawia instalację w zakładzie *0071*.

Końcowe stężenie roztworu kwasu bromowodorowego o wartości 46% z lub bez HBr wybiera się wraz z łączną pojemnością nominalnych i rezerwowych podstawowych zbiorników, aby umożliwić absorpcję całego bromku wodoru wytworzonego podczas co najmniej jednego okresu reaktora.



Rysunek 100. System płukania dla regeneracji/eliminacji HBr i Br₂

Korzyści dla środowiska

Regeneracja wartościowego surowca do ponownego wykorzystania/sprzedaży zamiast emisji do powietrza lub wody.

Tabela 81 przedstawia emisje do powietrza dla przykładu z zakładu *007I*.

007I	Po głównej płuczce (roczna średnia na rok 2002)	
	mg/m ³	kg/godz.
Br₂	1,6	0,007
HBr	Poniżej limitu wykrywania	
Bromki organiczne	20,0	0,1

Tabela 81. Emisje z systemu regeneracji/eliminacji HBR/Br₂

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak takich skutków w zestawieniu z absorpcją konwencjonalną.

Dane operacyjne

Dla przepływów masy do płuczek zobacz tabelę 69.

Stosowalność

- Metoda stosowana dla wszystkich strumieni gazów wylotowych bogatych w HBr (w podam przykładzie, 11350 kg HBr i 750 kg Br₂ na serię)
- HBr uzyskany z płuczki może również zawierać ładunek organiczny, który może wymagać oczyszczenia przed ponownym wykorzystaniem/sprzedazą.

Ekonomika

- Założono, że gaz wylotowy byłby i tak poddany obróbce w inny sposób: korzyści kosztowe płynące z ponownego wykorzystania/sprzedazy odzyskanego HBr.
- Oszczędzenie na NaOH do zobojętnienia.

Cel wdrożenia

Korzyści kosztowe.

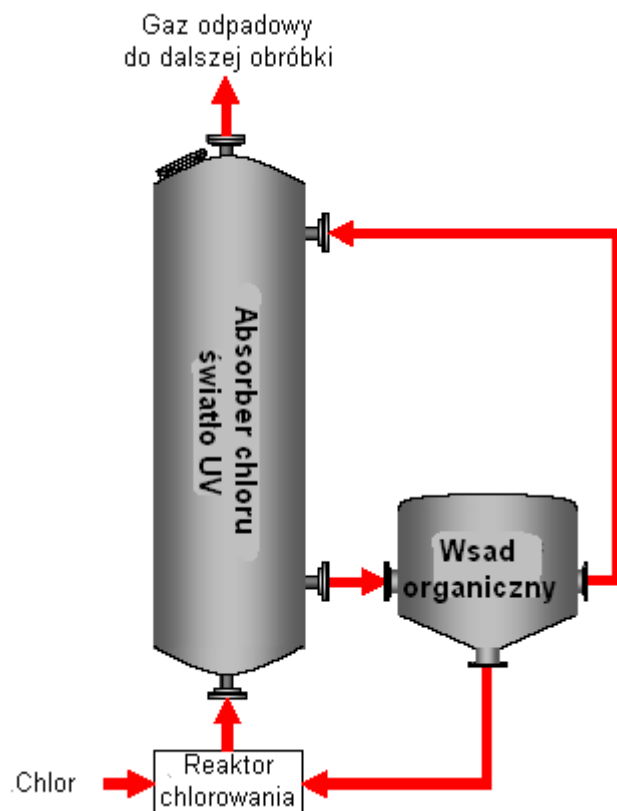
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[75, Trenbirth, 2003], *007I*.

4.3.5.5 Absorpcja nadmiernej ilości chloru z gazów wylotowych

Opis

Ładunki chloru w gazach wylotowych powstałych w chlorowaniach mogą być absorbowane w drodze reakcji z organicznym podawanym materiałem w obecności światła UV (zobacz rysunek 101). Częściowo halogenowany wsad organiczny jest przechowywany dla następnej serii lub wprowadzany do procesu ciągłego.



Rysunek 101. Absorpcja nadmiernej ilości chloru

Korzyści dla środowiska

- Absorpcja i ponowne wykorzystanie około 80% ładunku chloru z silnych strumieni
- Odciążenie technik w dół strumienia.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana do halogenowania związków alifatycznych.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Wydajne wykorzystanie chloru i odciążenie technik w dół strumienia.

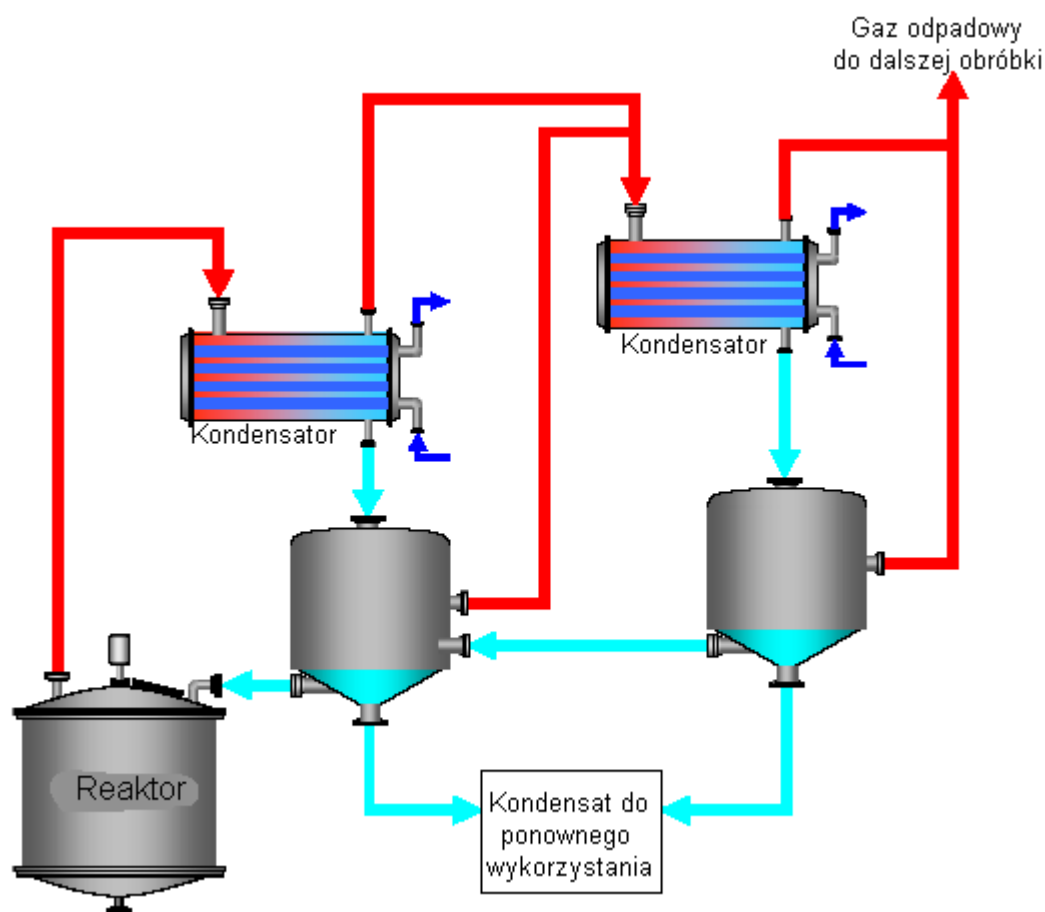
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[15, Köppke, 2000]

4.3.5.6 Kondensacja LZO z reaktorów i destylacji

Opis

Kondensację LZO z reaktorów lub destylacji przeprowadza się przez pośrednie chłodzenie gazów wylotowych o dużych ładunkach zanieczyszczeń przed obróbką gazu wylotowego w dół strumienia, po czym następuje oddzielenie fazy gazu i cieczy. W zależności od sytuacji (np. proces powrotu w destylacji lub wymagany profil temperaturowy kolumny destylacyjnej) kondensat jest następnie wprowadzany z powrotem do procesu lub przechowywany do ponownego wykorzystania. Rysunek 102 przedstawia przegląd procesu kondensacji. Ilość etapów chłodzenia i stosowana temperatura (temperatury) są zależne od używanego rozpuszczalnika.



Rysunek 102. Dwuetapowa kondensacja z reaktora

Korzyści dla środowiska

- Ograniczenie i recykling ładunku LZO u źródła przed wymieszaniem z innymi strumieniami gazów wylotowych
- Wydajność: 70 -95% (w zależności od konkretnego przypadku)
- Mniejsza wymagana zdolność redukcji zanieczyszczeń w dół strumienia.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Przestawienie substancji zanieczyszczających ze ścieżki gazu odpadowego do fazy ciekłej.

Dane operacyjne

- Zazwyczaj chłodzenie pośrednie lodem lub różnymi rodzajami solanki, lub też przy użyciu oleju jako czynnika chłodzącego
- Wymagane temperatury:
[15, Köppke, 2000]: rozpuszczalniki takie jak toluen czy i-butanol w większości poniżej temperatury -50 °C.
[68, Anonymous, 2004]: dwa etapy dla toluenu a) ochłodzona woda do 5 °C, b) solanka -25 °C.
[9, Christ, 1999]: dla toluenu a) 25 °C, b) 5 °C, po czym przeprowadza się adsorpcję aktywnym węglem.

Stosowalność

Metoda stosowana dla wszystkich normalnych rozpuszczalników.

Ograniczenia mogą wystąpić w środowiskach o dużej wilgotności ze względu na lokalizację geograficzną lub w procesach, w których stosuje się gazy wylotowe zawierające wilgoć, zwłaszcza w przypadku kriogenicznej kondensacji [62, komentarze D1, 2004], [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

- Zazwyczaj niskie koszty kapitałowe
- Zazwyczaj niskie koszty operacyjne.

Koszty kapitałowe/operacyjne mogą być wysokie w zależności od lotności rozpuszczalnika i wymaganego czynnika chłodzącego.

Cel wdrożenia

Regulacja temperatury, zachowanie zdolności redukcji zanieczyszczeń w dół strumienia, a także wartości graniczne emisji (dyrektywa dotycząca LZO).

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[15, Köppke, 2000], *002A*, *003F*, *006A,I*, *017A,I*, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*, *022F*, *023A,I*, 037A,I.

4.3.5.7 Utlenianie termiczne LZO i wspólne spalanie odpadów ciekłych

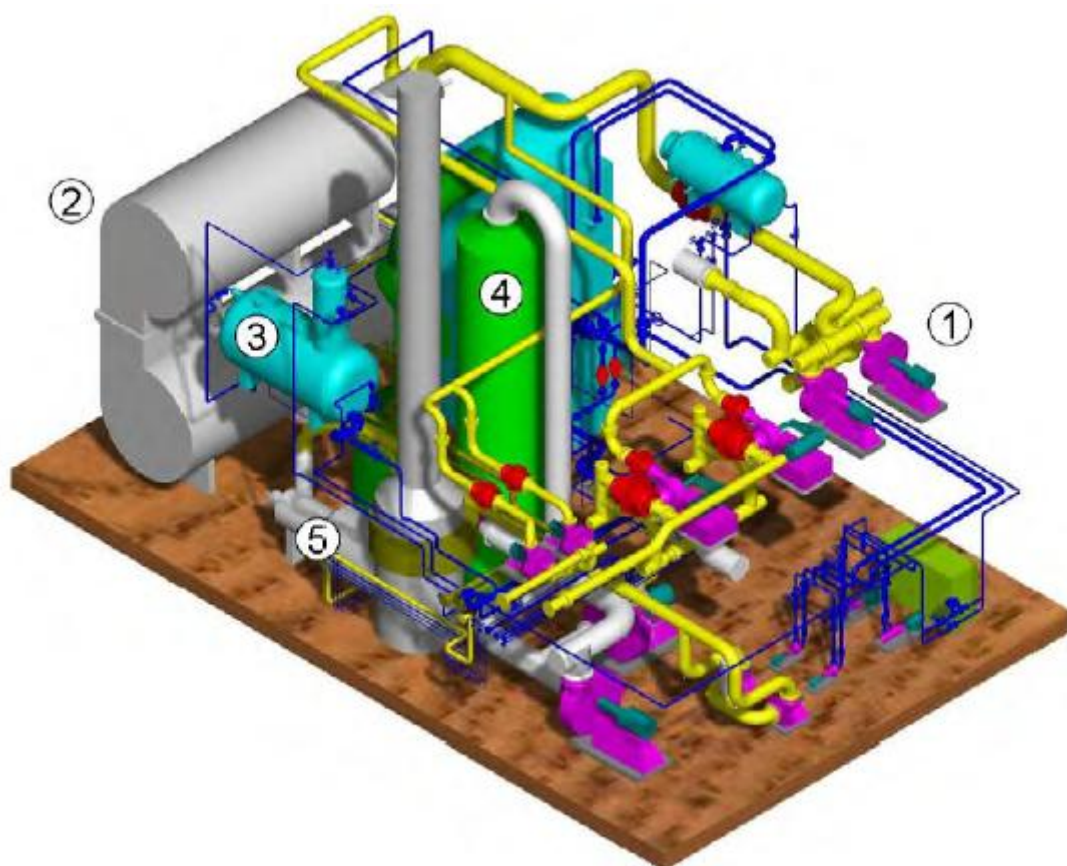
Opis

Produkcja wielocelowa związków organicznych wymaga zarówno elastyczności odnośnie stosowanych procesów i bezpiecznej kontroli odpadów. System redukcji gazu odpadowego musi sprostać obsłudze węglowodorów i związków zawierających azot, chlor, brom lub siarkę, w tym częstym zmianom ładunków zanieczyszczeń. Jednym z możliwych rozwiązań jest zastosowanie termicznego utleniania gazów odpadowych w połączeniu ze spalaniem ciekłych odpadów. Utleniacz termiczny/piec do spopielenia może obsłużyć:

- Gazy ze szczytową ilością LZO
- Szczytowe ciekłe odpady organiczne
- Szczytowe niskie wartości kaloryczne
- Gaz ziemny jako pomocnicze paliwo.

Jest on w stanie obsłużyć wszystkie te surowce wejściowe jednocześnie. Ustawienie odpowiedniej temperatury spalania i czasu przebywania umożliwi wsad związków halogenowych. Ubogie w LZO strumienie odorantów, np. z miejscowego zakładu oczyszczania ścieków, pełnią rolę powietrza spalania. Rysunek 103 [34, Schwarting, 2001] przedstawia modułową konfigurację zakładu.

- (1) Układ kolektora gazu odpadowego z wiatrakami przeciwwstrząsowymi, statyczne filtry płomieniowe i dynamiczne bariery płomieniowe
- (2) Jednostka spalania z funkcją DeNO_x i kocioł utylizacyjny do produkcji pary
- (3) Zbiorniki magazynujące dla NH₃ (DeNO_x), środki płuczące (NaOH, NaS₂O₃)
- (4) System eliminacji halogenu i gazu kwaśnego
- (5) Układ redukcji smug zanieczyszczeń



Rysunek 103. Zakład modularnej obróbki termicznej dla gazów odpadowych i odpadów ciekłych

Korzyści dla środowiska

- Wydajności niszczenia LZO do 99,99%. Tabela 82 przedstawia osiągalne poziomy emisji zanieczyszczeń.

Parametr	Jednostka	[34, Schwarting, 2001]	*019A,I*	
			Test na ładunek rozpuszczalnika azotowego	Próbkowanie dioksyny
C organiczny	mg/m ³	<1	0,6	0,8
CO	mg/m ³	<1	17	19

HCl/Cl ₂	mg/m ³	<5	0,37	0,51
HBr/Br ₂	mg/m ³	<5		
SO _x	mg/m ³	<20	0,08	0,09
NO _x	mg/m ³	<80	25	26
NH ₃	mg/m ³		0,71	0,77
Wydajność DeNO _x	%	do 97	96,08	
Dioksyny	mg/m ³	<0,05		<0,001
		Wartości gwarantowane	Próbkowanie testowe	

Tabela 82. Osiągalne poziomy emisji dla obróbki cieplnej gazu odpadowego

- Zmniejszenie zużycia pierwotnej energii w przypadku wsadu o dużej kaloryczności
- Wariant utylizacji dla niedegradowalnych odpadów ciekłych i wodnych strumieni o niskiej kaloryczności, które są nieodpowiednie do biologicznego oczyszczania ścieków
- Brak wartości szczytowych emisji zanieczyszczeń.

W celu uzyskania więcej informacji zobacz tabelę 34, tabela 35 i rozdziały 4.3.5.18 oraz 4.3.5.19.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Brak przemieszczenia ładunków organicznych do szlaku ścieków
- Większe zużycie energii w przypadku wsadu o małej kaloryczności
- Konieczność uwzględnienia poziomów substancji rozpuszczonych i osadów stałych ze spalania.

Przy spalaniu odpadów ciekłych:

- Ociążenie biologicznego oczyszczania ścieków z ładunków toksycznych/o małej zdolności do degradacji
- Miejscowa utylizacja pomija potrzebę transportu niebezpiecznych odpadów
- Zastąpienie pierwotnej energii.

Dane operacyjne

- Około 500 kg/godz. odpadów ciekłych
- Jednostka DeNO_x: 950 – 1000 °C selektywnej redukcji katalitycznej (lub niekatalitycznej).

Stosowalność

Utlenianie termiczne stanowi sprawdzoną metodę niszczenia LZO, a zwłaszcza niebezpiecznych substancji zanieczyszczających powietrze, działająca przy największej wydajności i odpowiednia dla niemal wszystkich źródeł LZO, w tym odpowietrzników procesowych, zbiorników magazynujących, operacji transportu materiałów, obróbki, oraz obiektów magazynowania i utylizacji. Tabela 83 podaje przegląd limitów/ograniczeń tej metody.

W zależności od konkretnej sytuacji można wykonać dodatkowe warianty:

- Palnik dwuetapowy dla gazów wylotowych o niskim stężeniu tlenu zawierających związki azotowe [99, komentarze D2, 2005]
- Eliminacja pyłów, np. odpylacz elektrostatyczny na morko „WESP”, *020A,I*
- Regeneracja HCl lub HBr (zobacz również rozdziały 4.3.5.3 oraz 4.3.5.4)
- Układy z komorą bierną i automatyczną blokadą jednostki utleniacza mogą być obsługiwane do 50% dolnej granicy wybuchowości.

	Limity/ograniczenia
Typowe przepływy gazu	90 – 86000 m ³ /godz.
Temperatura	750 – 1200 °C
Stężenie LZO w gazach wylotowych	<25% dolnej granicy wybuchowości
Czasy przebywania	0,5 – 2 sekund
Odniesienie	[31, Komisja Europejska, 2003]

Tabela 83. Przegląd limitów i ograniczeń obróbki cieplnej gazu wylotowego

Przykład z zakładu *093A,I*:

- Nieczułość na zmiany substancji zanieczyszczających
- Niskie zużycie pomocniczego paliwa, autotermiczny powyżej 2 g/m³ organicznego C
- Niskie koszty eksploatacji.

Ograniczenia:

Gazy wylotowe, jak odpowietrzenie hydrogenizacji, strumienie zawierające zwiększone stężenia silanów, odpowietrzenia sterylizacyjne tlenu etylenu, itp. nie powinny być podłączone do jednostki utleniacza termicznego ze względu na bezpieczeństwo lub potencjalnie negatywny wpływ na działanie sprzętu procesowego [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

Bilans ekonomiczny jest zależny od danego przypadku. Tabela 84 podaje przegląd takiego bilansu. Spalanie odpadów ciekłych (nieudających się odzyskać rozpuszczalników) i jednoczesne wytwarzanie pary procesu (zastąpienie pierwotnej energii) mogą prowadzić do szybkiego zwrotu kosztów inwestycji [34, Schwarting, 2001]. W wyniku regeneracji po spalaniu, HCl i HBr nie są zanieczyszczone związkami organicznymi i mogą być wprowadzone bezpośrednio do sprzedaży.

	Koszt ekonomiczny	Korzyść ekonomiczna
Inwestycja	Koszt kapitałowy	
Operacja	Paliwo pomocnicze	Wytwarzanie pary
		Zaoszczędzone koszty utylizacji
		Koszty oczyszczania ścieków
		Regeneracja HX

Tabela 84. Przegląd kosztów i korzyści ekonomicznych obróbki cieplnej gazu odpadowego

Zużyte rozpuszczalniki spala się w piecu do spopielania, aby zapobiec przeniesieniu do utylizacji odpadów i niepotrzebnemu zużyciu gazu ziemnego. W tym przypadku, gaz ziemny używany jest tylko w celu nastawienia pieca do żądanej temperatury. Zdolność spalania zużytych rozpuszczalników oparta jest na tym, aby nie przekraczać dolnej granicy wybuchowości dla LZO. Tabela 85 przedstawia odpowiednie obliczenie tej zdolności [62, komentarze D1, 2004].

W zakładzie *038F*, piec do spopielenia zaprojektowany jest tak, aby spalić około 300 kg zużytych rozpuszczalników na godzinę (czynnik spalania = 40 MJ/kg). Powoduje to zaoszczędzenie 400 m³ gazu ziemnego na godzinę. W ciągu roku spala się w piecu do spopielenia 2500 ton zużytych rozpuszczalników, co daje roczne oszczędności gazu ziemnego rzędu 3300000 m³. Spalanie zużytego rozpuszczalnika pociąga za sobą niższe koszty eksploatacji, a zatem,

pozwała na zwrot inwestycji. Piec do spopielenia wytwarza również 50% pary niezbędnej dla lokalizacji instalacji.

Zdolność spalania zużytego rozpuszczalnika	60 litrów/godz.
Czynnik spalania dla zużytych rozpuszczalników	45 MJ/kg
Gęstość spalanych zużytych rozpuszczalników	0,8 kg/litr
Czynnik spalania dla gazu ziemnego	31 MJ/m ³
Cena gazu ziemnego	0,134/m ³ EUR
Zaoszczędzony gaz ziemny	69 m ³ /godz.
Oszczędności kosztowe przy użyciu rozpuszczalnika jako paliwa	9,25 EUR/godz.

Tabela 85. Przeliczenie oszczędności kosztowych z podstawienia gazu ziemnego
Cena gazu ziemnego jest oparta na statystykach. Wybrana wartość została zaczerpnięta z pierwszych trzech miesięcy 2004 roku od użytkowników z rocznym obrotem 25000000 m³/rok i działalnością co najmniej 8000 godzin/rok.

Cel wdrożenia

Względy legislacyjne i zwrot kosztów inwestycji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

019A,I, *037A,I*, *039F* [34, Schwarting, 2001], [62, komentarze D1, 2004]

4.3.5.8 Wspólne spalanie halogenowanych rozpuszczalników odpadowych

Opis

Wspólne spalanie halogenowanych rozpuszczalników odpadowych wraz z gazami wylotowymi z procesów produkcji wymaga odpowiedniej temperatury, czasów przebywania i turbulencji w komorze spalania, aby zapewnić niskie poziomy emisji dioksan/furanów. Dlatego też zazwyczaj stosuje się temperatury spalania ≥ 1100 °C i czasy przebywania ≥ 2 sekundy. W dodatku, poziomy emisji zanieczyszczeń zależą od kontrolowania profilu temperatury (zapobieganie wytwarzaniu zanieczyszczeń na nowo) i późniejszej obróbce gazów spalinowych. Tabela 86 przedstawia przykład z zakładu *008A,I*, gdzie przeprowadzono próby celem wykazania, że piec do spopielenia może pracować również w niskich temperaturach i czasach przebywania, co nie powoduje znacznego zwiększenia poziomów emisji zanieczyszczeń. W skutek tego, piec do spopielenia obsługuje się w temperaturze spalania ≥ 850 °C i czasie przebywania ≥ 1 sekunda.

008A,I		
Obróbka gazów spalinowych	<ul style="list-style-type: none"> Oziębianie (30 m³/godz. H₂O) Płuczka (pH 7 – 8 i 30 m³/godz.) Selektywna redukcja katalityczna (280 °C) 	
Wkład rozpuszczalnika odpadowego	<ul style="list-style-type: none"> 500 kg/godz. Mieszanina izopropanolu, metanolu, chlorku metylenu Gęstość rzędu 0,81 – 0,85 kg/litr Zawartość H₂O 1-13% udziału wagowego Zawartość Cl 4,2 – 5,6 % udziału wagowego 	
Kontrola temperatury	±50 °C	
	Próba 1	Próba 2
Czas próbkowania	3 x 6 godzin	3 x 6 godzin

Temperatura spalania	≥ 850 °C	≥ 850 °C
Czas przebywania	≥ 2 sekundy	≥ 1 sekunda
Objętość przepływu (sucha)	6500 Nm ³ /godz.	9600 Nm ³ /godz.
Zużycie gazu ziemnego	46 – 61 m ³ /godz.	75 – 79 m ³ /godz.
PCDD/F (I-TEQ) ¹	0,0019 ng/m ³	0,0008 ng/m ³
PCB (suma) ¹	0,006 µg/m ³	0,007 µg/m ³
WWA (suma) ¹	0,078 µg/m ³	0,023 µg/m ³
¹ podane poziomy odnoszą się do Nm ³ , suchego gazu i 11% objętości O ₂		
Wynik	Biorąc pod uwagę dokładność analitycznych metod i limity wykrywania dla każdego parametru, otrzymane poziomy emisji dla PCDD/F, PCB i WWA nie różnią się bardzo w danych warunkach próby	

Tabela 86. Przykład oceny poziomów PCDD/F, PCB i WWA z pieca do spoielenia pracującego w różnych temperaturach z różnymi czasami przebywania

Korzyści dla środowiska

- Mniejsze zużycie paliwa pomocniczego
- Mniejsze wymogi konserwacyjne, mniejsze ścieranie materiału

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak problemów.

Dane operacyjne

Zobacz tabelę 86.

Stosowalność

Niezbędna ocena każdego pojedynczego przypadku.

Ekonomika

Oszczędności kosztowe na mniejszym zużyciu paliwa pomocniczego, mniejszych wymogach konserwacyjnych i mniejszym ścieraniu materiału.

Cel wdrożenia

Zobacz część korzyści dla środowiska powyżej.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

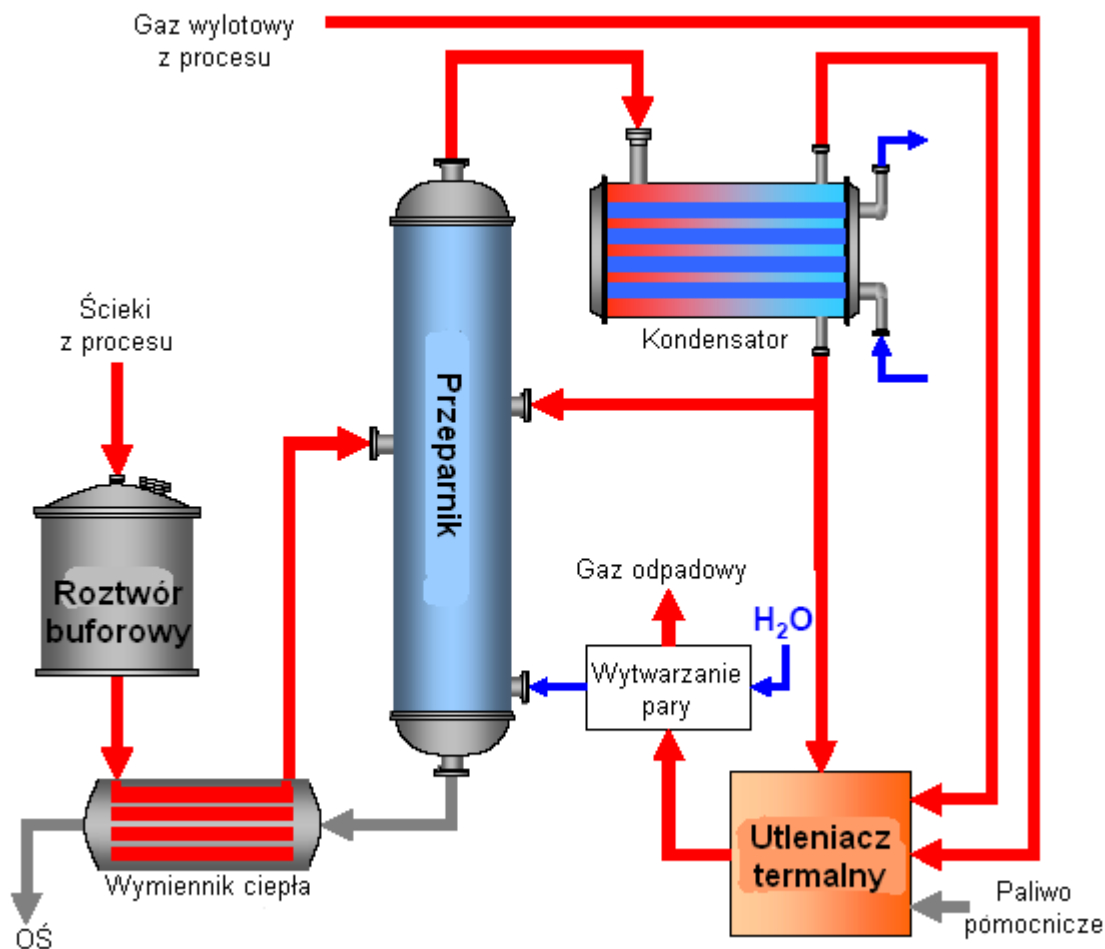
008A,I

4.3.5.9 Odpędzanie i utlenianie termiczne metanolu

Opis

Regeneracja oraz oczyszczanie metanolu ze strumieni ścieków (np. z alkilacji), i jego dalsze ponowne wykorzystanie jest często nierentowne z punktu widzenia ekonomicznego ze względu na powstawanie azeotropów z innymi organicznymi substancjami skażającymi. W większości przypadków zakup świeżego metanolu jest zwyczajnie znacznie tańszym rozwiązaniem. Jednakże

strumienie ścieków o dużym ładunku metanolu mogą wykazywać dobrą zdolność do biodegradacji, ale jednocześnie wpływać negatywnie na zdolność istniejących oczyszczalni ścieków. W ramach alternatywnego rozwiązania, metanol i inne związki cząsteczkowe niższego rzędu mogą zostać odpędzone parą, a następnie poddane wraz z gazami wylotowymi procesowi obróbki utleniania termicznego. Wkład kaloryczny z przeparnika umożliwia endotermiczną pracę termicznego utleniacza. Rysunek 104 przedstawia przegląd takiego procesu.



Rysunek 104. Odpędzanie i utlenianie termiczne metanolu ze strumieni ścieków

Korzyści dla środowiska

- Wydatna redukcja zanieczyszczeń zarówno dla ścieków jak i gazu odpadowego
- Duża wydajność energii podczas pracy endotermicznej
- Utleniacze termiczne mogą również poddawać obróbce strumienie gazów odpadowych z innych źródeł.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Częściowa zmiana ze ścieków na gaz odpadowy
- Niezbędność paliwa pomocniczego do uruchomienia i zamknięcia procesu
- Wtrysk pary zwiększa objętość ścieków.

Dane operacyjne

[15, Köppke, 2000]		
Wkład strumienia ścieku do przeparnika	Objętość przepływu	20 m ³ /godz.
	ChZT	Okolo 20000 mg/litr
	BZT ₅	Okolo 14000 mg/litr
Wkład gazu odpadowego z procesu do utleniacza termicznego		2000 m ³ /godz.
Ścieki odprowadzane do OŚ	ChZT	3500 mg/litr
Zużycie pary		3 tony/godz. (75% pary wytworzone w termicznym utleniaczu)

Tabela 87. Dane operacyjne do odpędzania i utleniania termicznego

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie w przypadkach, w których duże ładunki organiczne podlegają odpędzaniu.

Ekonomika

[15, Köppke, 2000]		Koszty na rok (2000)	Warunki
Koszty eksploatacji	Odpędzanie i utlenianie termiczne	1760000 EUR (3450000 DEM)	ChZT do przeparnika: 2000 mg/l ChZT do OŚ: 3500 mg/l Kondensat: 10-30% H ₂ O
Koszty eksploatacji obejmują koszty zużycia energii, koszty siły roboczej oraz koszty kapitałowe			

Tabela 88. Koszty eksploatacji dla połączenia odpędzania i utleniania termicznego

- Ładunki ChZT we wkładzie < 14500 mg/l zmieniają sytuację ekonomiczną i preferują pojedynczą obróbkę w biologicznej OŚ
- Odpędzanie do niskich stężeń (ChZT <3500 mg/l) prowadzi do coraz większych kosztów
- Zawartość H₂O > 30% w kondensacie zmienia proces na nieendotermiczny i wymaga użycia paliwa pomocniczego
- Zawartość H₂O > 10% jest niewydajna ze względu na duże wymogi energetyczne.

Cel wdrożenia

Opłacalna technika redukcji zanieczyszczeń oraz graniczne wartości emisji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[15, Köppke, 2000], *020A,I*

4.3.5.10 Strategia zapobiegania i redukcji emisji LZO

Opis

Obecne instalacje mogą obniżyć całkowite emisje LZO do <5% wkładu rozpuszczalnika stosując łączoną strategię, która obejmuje:

- a) Etapowe wdrożenie zintegrowanych działań w celu zapobiegania/obniżenia emisji dyfuzyjnych/uchodzących i ograniczenia przepływu masy, który wymaga redukcji zanieczyszczeń
- b) Zastosowanie technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń wysokiego poziomu, takich jak utlenianie termiczne/katalityczne lub adsorpcja aktywnym węglem
- c) Zastosowanie określonych technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń u źródła w mniejszych zakładach z wyspecjalizowanym sprzętem, a także przez wykorzystanie tylko jednego lub dwóch różnych rozpuszczalników masowych.

Korzyści dla środowiska

Zapobieganie i redukcja emisji LZO.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Dodatkowe koszty modyfikacji sprzętu i technik redukcji zanieczyszczeń.

Cel wdrożenia

Program konserwacji oraz graniczne wartości emisji zanieczyszczeń.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

017A,I, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*, *023A,I*, *027A,I*, *028A,I*, *029A,I*, *030A,I*, *031A,I*, *032A,I*

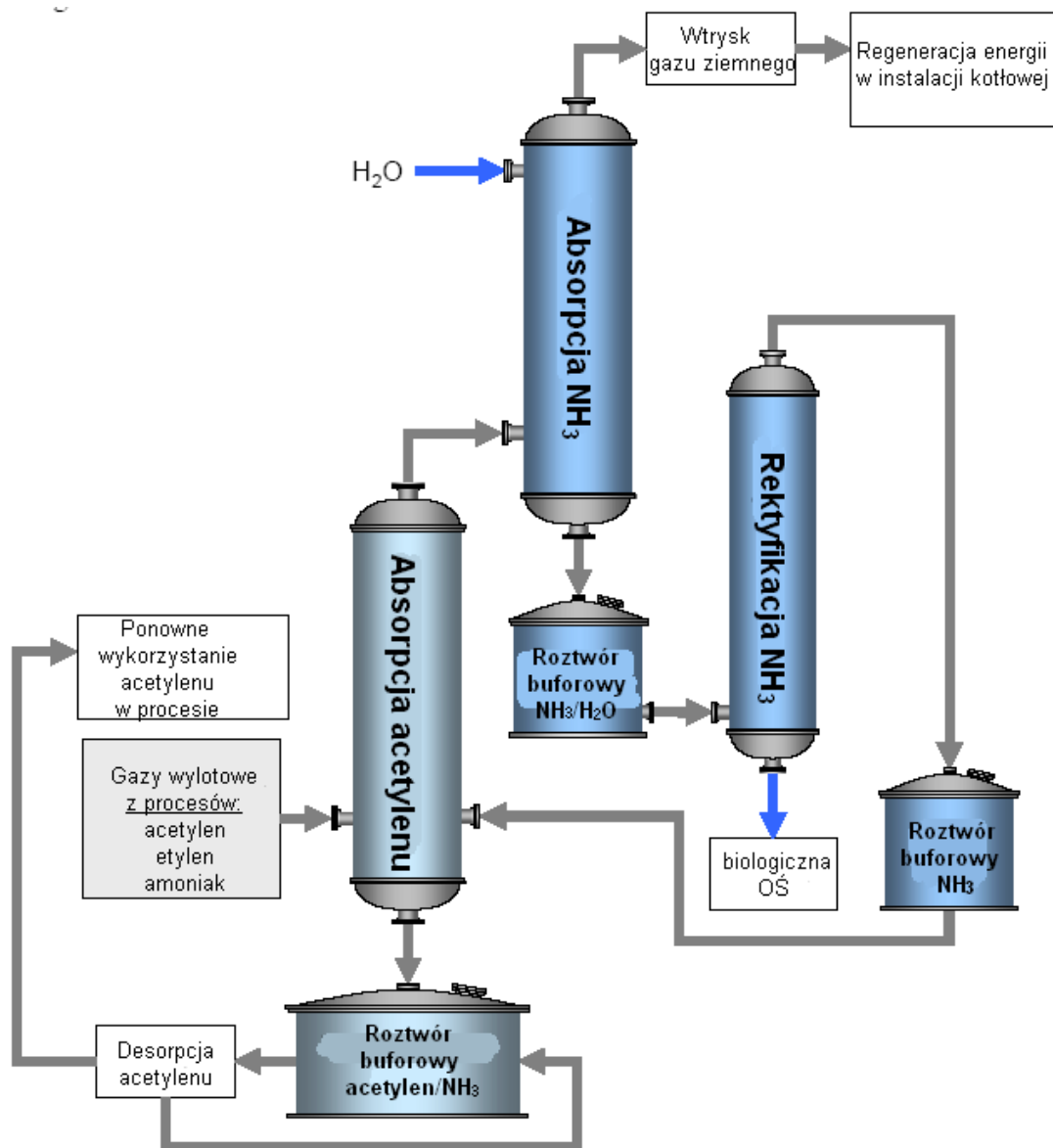
4.3.5.11 Regeneracja i redukcja acetyleny

Opis

Procesy, w których udział biorą masowe ilości wysoce lotnych (i niebezpiecznych) związków takich jak acetylen, stanowią nadzwyczajne wyzwanie w kwestii obróbki ścieków. W przedstawionym przykładzie, acetylen używany jest jako reagent obecny w kilku strumieniach gazu wylotowego z różnych etapów procesu wraz z etylenem (produkt uboczny z preparowania Li – C \equiv C- H) i NH₃ (jeden z rozpuszczalników).

Przed optymalizacją odzyskuje się większość ubytku acetyleny i wprowadza ponownie do reakcji zgodnie z zasadą działania przedstawioną na rysunku 105. Ciekły NH₃ używany jest w celu absorpcji acetyleny z gazów wylotowych i po desorpcji wraca ponownie do cyklu reakcji. Pozostały NH₃ ulega adsorpcji w wodzie w innym etapie, a pozostały ładunek organiczny (głównie etylen) używany jest jako źródło energii dla miejscowego wytwarzania pary. Po

rektyfikacji uzyskuje się i ponownie używa mieszaniny $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (około 15 % NH_3). Otrzymaną frakcję wodną poddaje się obróbce w biologicznej OŚ.



Rysunek 105. System regeneracji acetyleny

Ze względu na to, że duża część systemu regeneracji obsługiwana jest poniżej temperatury wrzenia amoniaku ($-33\text{ }^\circ\text{C}$), nieuchronne jest wykorzystanie układu chłodzenia w celu zapewnienia bardzo niskich temperatur. Używany czynnik chłodzący jest identyczny z rozpuszczalnikiem reakcji (w tym przypadku, z amoniakiem). Zatem, nie tylko chłodzenie może być przeprowadzone bez użycia chlorofluorowęglodorów, ale także każde przypadkowe zmieszanie chłodzącego amoniaku z amoniakiem procesu nie stworzy problemów, ponieważ jest on identyczny z używanym rozpuszczalnikiem. Różnica ciśnienia gwarantuje, że w przypadku przecieku, jedynym możliwym przepływem będzie przepływ czynnika chłodzącego do roztworu reakcji. W dodatku, silny zapach amoniaku ułatwia wykrywanie wycieku, co powoduje, że ilości utraconego czynnika chłodzącego przez wyciek są bardzo małe.

Proces mrożenia wykorzystuje kompresory i układ rozprężania. Bliskie położenie maszyn mrozących umożliwia wykorzystanie sprężonego gorącego amoniaku jako źródła ciepła. W ten

sposób kolumnę desorpcyjną acetyleny używaną do odpędzania rozpuszczonego acetyleny, ogrzewa się ciepłem odpadowym z maszyn mrozących. Za pomocą wieży chłodzącej usuwa się tylko ciepło nadmiarowe, co wymaga niewielkiej ilości chłodzącej wody.

Korzyści dla środowiska

- Mniejsze zużycie amoniaku (-75%)
- Mniejsze zużycie acetyleny (-50%).

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Zużycie energii dla systemu regeneracji
- Strumień ścieku z rektyfikacji NH₃

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Każdy przypadek należy analizować indywidualnie.

W przedstawionym przykładzie, nowy proces jest bardziej złożony niż proces pierwotny „prosty”. Jego wynikiem są korzyści zarówno ekologiczne jak i ekonomiczne. Wydajność nowych instalacji optymalizuje się poprzez zapewnienie, że poszczególne etapy procesu harmonizują ze sobą. Stosuje się to nie tylko w ramach identycznych zakładów o produkcji okresowej używanych do poszczególnych etapów, ale również w celu wykorzystania energii w instalacji kotłowej. Od operatorów tych zakładów wymaga się dokładniejszej znajomości, a zatem, potrzebują oni lepszych szkoleń i szerszej wiedzy.

Koncepcja spalania w procesie wysokoenergetycznych gazów wylotowych w formie acetyleny i etyleny w celu wytworzenia pary jest z pewnością interesująca. Jednak przed możliwością uwzględnienia takiego procesu należy rozwiązać poważne problemy bezpieczeństwa. W przedstawionym przykładzie należy zwrócić szczególną uwagę na aspekty bezpieczeństwa związanego z acetylenem, który ma właściwości wybuchowe w szerokim zakresie stężeń w powietrzu (dolna granica zapalności 2,3 % objętości, górna granica zapalności – 82 % objętości), i który może rozkładać się przy umiarkowanie podniesionym ciśnieniu nawet w sytuacji braku tlenu wytwarzając duże ilości ciepła i wysokie ciśnienie. Badania dowiodły, że rozkład samorzutny można stłumić poprzez rozpuszczenie acetyleny za pomocą gazu ziemnego, nawet w przypadku zapalenia mieszaniny gazowej. Ze względu na to, że w przedstawionym przykładzie instalacja kotłowa pracuje na gazie ziemnym, zasada ta jest używana do spalania gazu wylotowego. Gazy wylotowe z zakładu produkcyjnego rozpuszcza się do 40% poprzez wtrysk strumienia gazu ziemnego po tym, jak przejdą przez aparat absorpcyjny. Są one następnie sprężone do ciśnienia wymaganego przez instalację kotłową. W dodatku, sam zakład produkcyjny oddziela się od zakładu spalania za pomocą układu urządzeń odcinania płomienia.

Ekonomika

Korzyści ekonomiczne płynące z regeneracji zanieczyszczeń.

Cel wdrożenia

Wyższa wydajność, korzyści kosztowe i korzyści środowiskowe.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

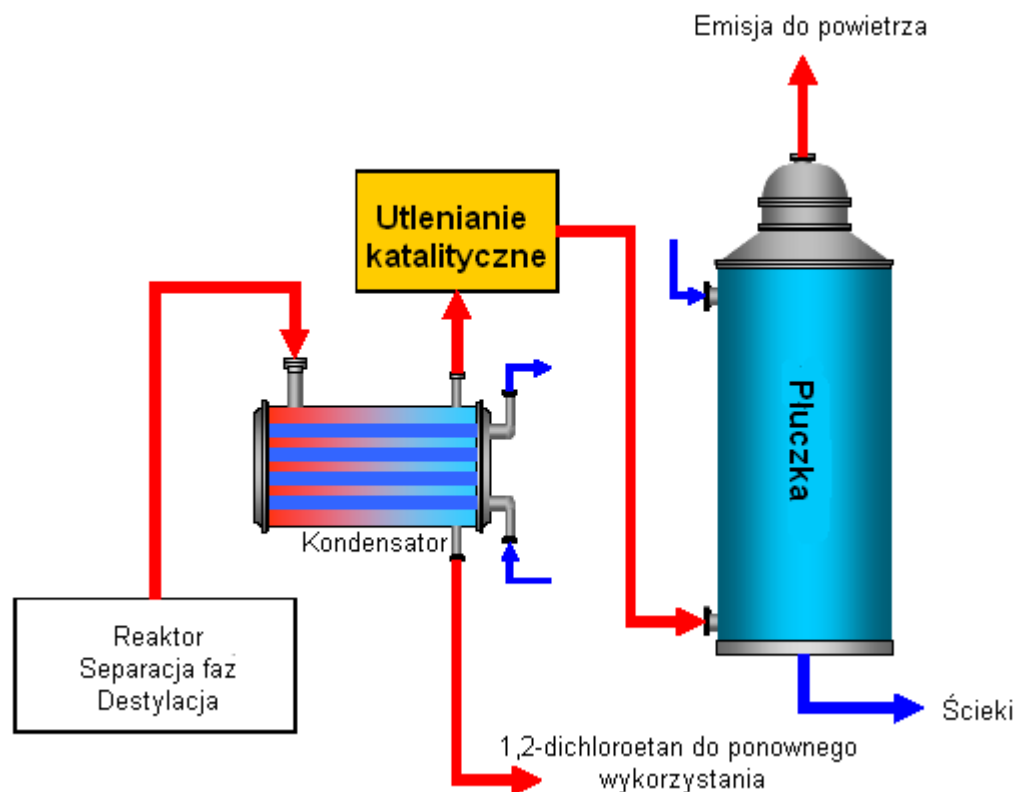
[9, Christ, 1999], *014V,I*

4.3.5.12 Utlenianie katalityczne 1,2-dichloroetanu

Opis

Na terenie zakładu *069B* okres/proces kampanii produkcyjnej obejmuje wykorzystanie 1,2-dichloroetanu jako substancji biorącej udział w reakcji i rozpuszczalnika. Gazy wylotowe powstają z reaktora, separacji faz ciekłej-ciekłej, a zwłaszcza etapu destylacji i zawierają 1-2-dichloroetan, którego klasyfikuje się w kategorii ryzyka R45: może powodować raka.

Dlatego też do redukcji emisji 1-2-dichloroetanu do niskiego poziomu wybrano ulotnienie katalityczne jako wysokopoziomową technikę obróbki. Rysunek 106 przedstawia przykład z zakładu *069B*. Utleniacz katalityczny umieszczony jest w zbiorniku na dachu budynku produkcyjnego i działa automatycznie po uruchomieniu. Utleniacz katalityczny znajduje się w układzie zakładu i nie wymaga obsługi przez dodatkowy personel.



Rysunek 106. Utlenianie katalityczne gazów wylotowych zawierających 1,2-dichloroetan

Korzyści dla środowiska

Tabela 89 podaje uzyskane poziomy emisji zanieczyszczeń dla przykładu z zakładu *069B*.

Substancja skażająca	Poziom emisji zanieczyszczeń	
	mg/m ³	g/godz.
1,2-dichloroetan	Nie potwierdzono!	

Tabela 89. Uzyskany poziomy emisji dla 1,2-dichloroetanu

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

- Objętość przepływu: około 400 m³/godz.
- Praca endotermiczna po osiągnięciu temperatury eksploatacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. Do innych przykładów należą:

- *042,A,I*: Utlenianie katalityczne
- *043A,I*: Utlenianie katalityczne chlorku winylu (R45: może powodować raka)
- *043A,I*: Utlenianie katalityczne merkaptanów
- *055A,I*: Utlenianie katalityczne (budynek produkcyjny 1, praca endotermiczna)
- *055A,I*: Utlenianie katalityczne (budynek produkcyjny 2, praca endotermiczna).

Ekonomika

Całkowity koszt inwestycji (*069B*, 2004): 1500000 EUR

Cel wdrożenia

Niebezpieczna substancja skażająca.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *069B*, *042A,I*, *043A,I*, *055A,I*

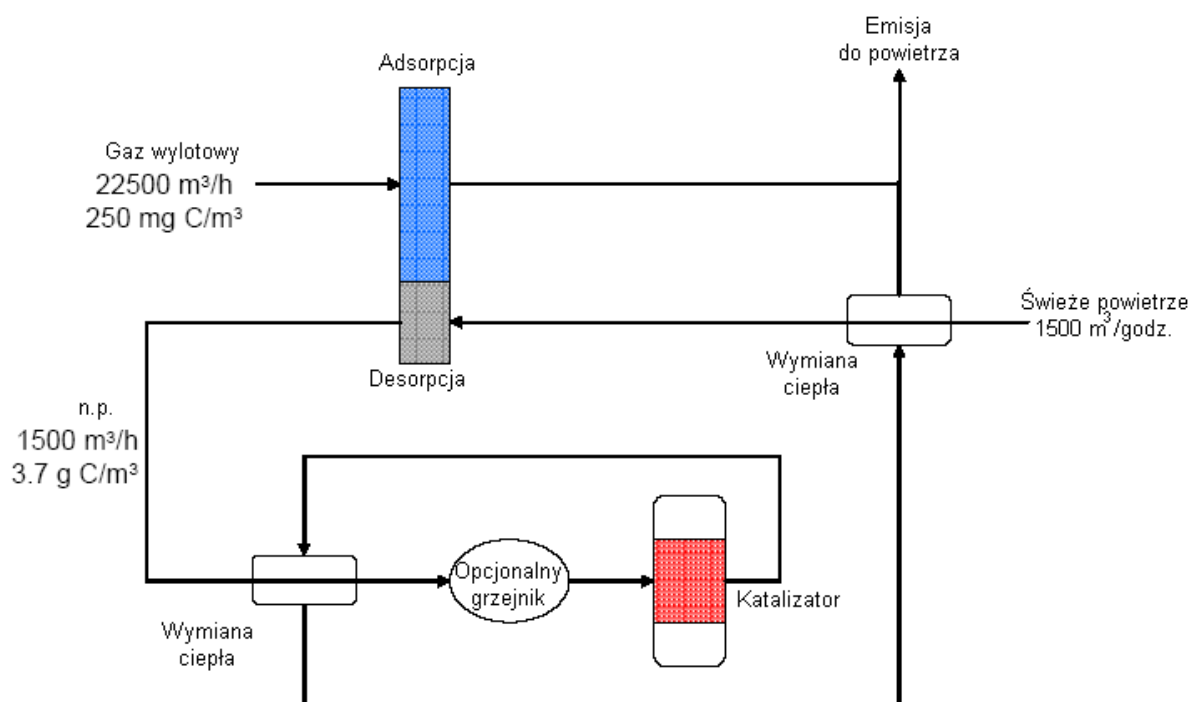
4.3.5.13 Sprężone zagęszczanie i katalityczne utlenianie LZO

Opis

Przepływy powietrza wylotowego o dużej objętości z niskimi/zmiennymi stężeniami LZO mogą przed utlenianiem katalitycznym (lub kondensacją) być poddane obróbce techniką, która zagęszcza LZO.

Rysunek 107 przedstawia taką technikę: Gaz wylotowy prowadzony jest przez aparat adsorpcyjny (ciągłe obracająca się struktura w formie plastra miodu lub rząd wypełnień kolumny), który może zatrzymać LZO w zakresie temperatury od 10 do 120 °C. W dowolnym jednym okresie czasu ładuje się od około 80 do 95% adsorbentów. Pozostałe około 5 do 20% adsorbentów ogrzewa się gorącym powietrzem w celu desorpcji poprzednio zabsorbowanych związków, co powoduje wytworzenie strumienia gazowego o dużym stężeniu LZO. Strumień gazowy jest następnie prowadzony przez katalizator, gdzie utleniają się LZO (lub zamiennie stężone LZO można odzyskać poddając je kondensacji). Przechodząc przez katalizator powietrze ogrzewa się (ze względu na utlenianie LZO), a otrzymane w ten sposób ciepło można odzyskać za pomocą wymiany ciepła i wykorzystać w ogrzewaniu strumienia gazowego.

W wielu zastosowaniach katalizator może być zintegrowany z adsorberem (powłoka o działaniu katalitycznym), aby umożliwić utlenianie zaadsorbowanych LZO bezpośrednio po ich desorpcji.



Rysunek 107. Sprężone stężenie i utlenianie katalityczne LZO

Korzyści dla środowiska

- Eliminacja LZO ze strumieni gazu wylotowego
- Niskie zużycie energii (od 5 do 30 razy mniejsze niż zużycie związane z utlenianiem termicznym, utlenianiem termicznym rekuperacyjnym lub utlenianiem katalitycznym). Często możliwa jest praca ciągła bez pomocniczego paliwa
- Brak potrzeby wstępnego lub rezerwowego ogrzewania w nocy/w weekendy
- Niski ubytek ciśnienia, stąd wymagana mniejsza ilość energii do wentylacji

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

- Stężenia LZO od 10 do 1000 mg/m³
- Dopuszczalne temperatury gazu wylotowego do 120 °C
- Niepalny i termicznie stabilny adsorbent do temperatury 500 °C
- Niski ubytek ciśnienia
- Małe wymogi przestrzenne dla sprzętu.

Stosowalność

Metoda stosowana do przepływów gazu wylotowego ze zmiennymi/niestałymi stężeniami LZO, ponieważ okresowe wartości szczytowe automatycznie wyrównuje się za pomocą adsorbenta. Metoda odpowiednia dla szerokiego zakresu rozpuszczalników, np. toluenu, ksylenu, MIBK, etylometyloketonu, styrenu i glikolu, w stężeniach od 10 do około 1000 mg/m³. Adsorbent może pracować do temperatury gazu wylotowego około 120 °C.

Ekonomika

- Niskie koszty eksploatacji ze względu na małe wymogi ogrzewania
- Zwiększone użycie sprzętu do redukcji zanieczyszczeń, stąd zoptymalizowany (mniejszy) układ.

Cel wdrożenia

Zobacz część Ekonomika.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[95, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005, 96, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005],
104X, *105X*.

4.3.5.14 Nietermiczne obróbki gazów wylotowych

	Kondensacja	Kondensacja kriogeniczna	Płukanie na mokro	Adsorpcja	Biofiltracja
Opis	Eliminacja gazów rozpuszczalnika (LZO) ze strumieni gazowych przez obniżenie temperatury poniżej punktu rosy	Eliminacja gazów rozpuszczalnika (LZO) ze strumieni gazowych przez obniżenie temperatury poniżej punktu rosy	Przepływ (absorpcja) masy pomiędzy gazem rozpuszczalnym a rozpuszczalnikiem w styczności ze sobą	Przepływ masy pomiędzy gazem adsorbującym a powierzchnią stałą	Degradacja w warstwie filtracyjnej za pomocą mikroorganizmów
Korzyści dla środowiska	<ul style="list-style-type: none"> Możliwa regeneracja materiału Zmniejszenie przepływu masy do redukcji zanieczyszczeń w dół strumienia 	<ul style="list-style-type: none"> Możliwa regeneracja materiału Wydajność pod względem redukcji LZO do 99% (w zależności od indywidualnego przypadku) 	<ul style="list-style-type: none"> W zależności od substancji skażających, możliwa regeneracja materiału Wydajność w zakresie redukcji nieorganicznych związków i wysoce rozpuszczalnych w wodzie LZO (np. alkoholi) do 99% Osiągalna wartość dla HCl to $<1\text{ mg/m}^3$ oraz $2 - 5\text{ mg/m}^3$ dla chlorków fosforu [62, komentarze D1, 2004] 	<ul style="list-style-type: none"> Wydajność zależy od właściwości adsorpcji poszczególnego związku, redukcja LZO do 95% 	<ul style="list-style-type: none"> Wydajność zależy od zdolności do biologicznej degradacji poszczególnych LZO
Dane operacyjne	<u>Temperatury kondensacji:</u> <ul style="list-style-type: none"> Najniższa $2\text{ }^\circ\text{C}$ z lodem Najniższa $-60\text{ }^\circ\text{C}$ z solankami różnego rodzaju 	<u>Temperatury kondensacji:</u> <ul style="list-style-type: none"> Najniższa $-120\text{ }^\circ\text{C}$ z rodzajami kriogenicznymi (ciekły azot) 	<u>Zwykle stosowane środki:</u> płuczące: <ul style="list-style-type: none"> Woda Kwas Zasada Etery glikolu polietylenowego (PEG) dla niejonowych LZO 	Zazwyczaj instalacja z dwoma warstwami ze zmianą i regeneracją odłączonej warstwy z parą, monitorowanie ze względu na przebiecie	

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	<ul style="list-style-type: none"> Zapotrzebowanie energetyczne 	<ul style="list-style-type: none"> Duże zapotrzebowanie energetyczne Otrzymane rozpuszczalniki wymagają regeneracji/utylicacji 	<ul style="list-style-type: none"> Przesunięcie ładunków substancji skażających do szlaku ścieków z wykorzystaniem wodnego środka płuczącego 	<ul style="list-style-type: none"> Przesunięcie ładunków substancji skażających do szlaku ścieków, jeśli regenerację przeprowadza się za pomocą pary, możliwa konieczność przeprowadzenia dodatkowej obróbki/utylicacji Aktywny węgiel poddany downcyklingowi wymaga utylizacji 	
Stosowalność	<p>Kondensatory typu lodowego lub solankowego stanowią standardowy sprzęt bezpośrednio podłączony do źródeł LZO, zazwyczaj z mechanizmem zwrotnym do źródła.</p> <p>Możliwa konieczność przeprowadzenia dodatkowej obróbki w dół strumienia</p>	<ul style="list-style-type: none"> - ograniczona do niskich prędkości przepływu (<1000 m³/godz.) - ograniczenia związane z wodą w strumieniu gazowym 	<p>+ metoda stosowana szeroko dla związków nieorganicznych</p> <ul style="list-style-type: none"> - ograniczona stosowalność dla jonowych LZO - metoda nie stosowana dla niejonowych lub halogenowych LZO <p>+ dla niejonowych LZO stosuje się glikol polioksyetylenowy</p>	<p>+ sprawdzona technologia z suchymi strumieniami powietrza z jednym komponentem</p> <ul style="list-style-type: none"> - ograniczona stosowalność dla pracy wielofunkcyjnej (wilgoć, związki o większej masie cząsteczkowej) 	<ul style="list-style-type: none"> Kontrola odoru Kontrola łatwo degradalnych strumieni organicznych
Ekonomika	<ul style="list-style-type: none"> Niskie koszty kapitałowe Niskie koszty eksploatacyjne 				
Cel wdrożenia	<ul style="list-style-type: none"> Regeneracja materiału Odciążenie redukcji zanieczyszczeń w dół strumienia 	<ul style="list-style-type: none"> Regeneracja materiału, końcowa obróbka strumieni gazu wylotowego 	<ul style="list-style-type: none"> końcowa obróbka strumieni gazu wylotowego, regeneracja materiału 	<ul style="list-style-type: none"> końcowa obróbka strumieni gazu wylotowego, regeneracja materiału 	<ul style="list-style-type: none"> końcowa obróbka strumieni gazu wylotowego

Odniesienia	[31, Komisja Europejska, 2003, 36, Moretti, 2002], [63, Short, 2004], *020A,I*	
--------------------	--	--

4.3.5.15 Indukcja nietermicznej plazmy i katalityczne utlenianie LZO

Opis

Technika ta składa się z dwóch etapów: Najpierw cząsteczki substancji skażającej są wzbudzone poprzez silne elektryczne pole o napięciu naprzemiennym kilku tysięcy woltów wewnątrz komory wzbudzenia. Stan wzbudzony cząsteczek gazu teoretycznie odpowiada ogrzewaniu temperaturą kilku tysięcy stopni Celsjusza bez faktycznej, znaczącej zmiany w temperaturze gazu (tak zwana plazma nietermiczna). W drugim etapie gaz prowadzony jest przez katalizator kontaktowy, gdzie wzbudzone cząsteczki ulegają całkowitemu utlenieniu. Oba etapy uruchamia się w temperaturze pokojowej lub właściwej temperaturze gazu wylotowego.

Korzyści dla środowiska

- eliminacja LZO ze strumieni gazu wylotowego
- duża wydajność energetyczna z uwagi na brak konieczności uzupełnienia/eliminacji energii cieplnej
- skuteczna eliminacja odoru.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

- przepływy objętościowe od 20 m³/godzinę do kilkuset tysięcy m³ na godzinę
- metoda przeprowadzana w temperaturze pokojowej lub właściwej temperaturze gazu wylotowego
- zużycie energii dla celów wzbudzenia 0,5 – 3 watogodzin na m³ obrabianego gazu wylotowego, dokładne zużycie energii zależy od substancji skażającej i jej stężenia.

Stosowność

Główne zastosowania obejmują usuwanie odoru i dymu, oczyszczanie nawiewanego powietrza, sterylizację i skuteczne usuwanie ładunków rozpuszczalnika do około 100 mg/m³. Technika ta jest wytrzymała na wahania stężenia lub zmiany składu gazu wylotowego.

Przykład z zakładu *015D,I,O,B*: usuwanie odoru z wentylacji biologicznej OŚ.

Ekonomika

- Metoda ekonomiczna zwłaszcza dla stężeń małych i średnich
- Niskie wydatki na konserwację
- Niskie koszty eksploatacji ze względu na niskie zużycie energii.

Cel wdrożenia

Zobacz część Ekonomika.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

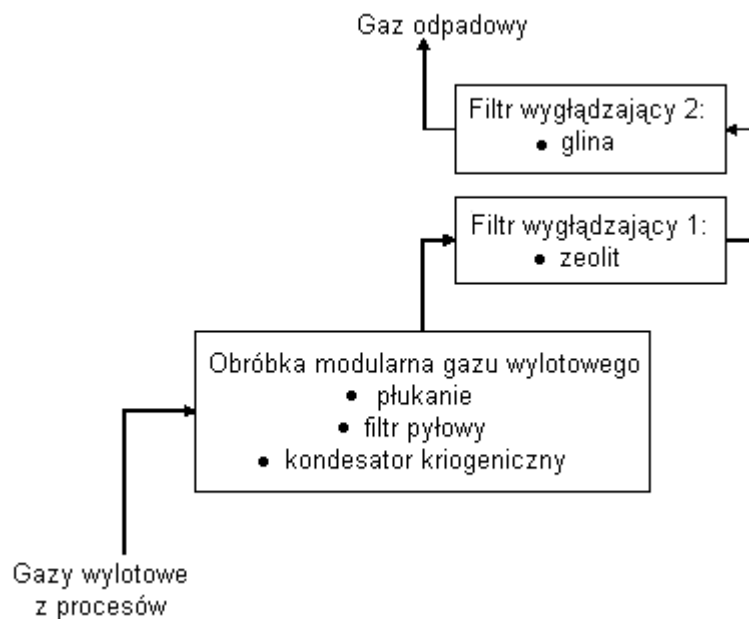
015D,I,O,B, [97, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005], [98, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005]

4.3.5.16 Ograniczenie wartości szczytowych stężeń zanieczyszczeń

Opis

Charakterystycznym aspektem procesów okresowych jest zmienność ładunku substancji skażającej i przepływu objętościowego w gazach wylotowych. Takie zmiany stanowią wyzwanie dla technik regeneracji i redukcji zanieczyszczeń, i często powodują niepożądane wartości szczytowe stężenia zanieczyszczeń.

Opisane skutki można zminimalizować przez zastosowanie wygładzających filtrów adsorpcyjnych, zgodnie z rysunkiem 108.



Rysunek 108. Wygładzanie wartości szczytowych stężeń zanieczyszczeń

Korzyści dla środowiska

Ograniczenie wartości szczytowych stężeń zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Przykład z zakładu *055A,I*:

- 1200 kg Zeocat PZ-2400
- 960 kg gliny Alumina A
- Zakres temperatury od -30 do 200 °C.

Stosowalność

Metoda powszechnie stosowana w celu optymalizacji stosunku pomiędzy stężeniami średnimi i szczytowymi.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

- Ograniczenie wpływu szczytowych stężeń zanieczyszczeń na środowisko
- Spełnienie limitów stężeń, względy bezpieczeństwa [99, komentarze D2, 2005].

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *055A,I*

4.3.5.17 Zarządzanie instalacją modularnej obróbki gazu wylotowego

Opis

W poszczególnych przypadkach, zastosowanie jednego głównego systemu redukcji zanieczyszczeń na terenie wielofunkcyjnego zakładu prowadzi do niezadowalających sytuacji, do których należą: niska wydajność układu płukania dla niejonowych LZO lub niska wydajność energetyczna utleniacza termicznego w przypadku dużego zużycia paliwa pomocniczego. Główną przyczyną tego stanu rzeczy jest to, że strumienie gazu wylotowego powstają na terenie zakładu wielofunkcyjnego w sposób nieciągły i nieregularny i co więcej różnią się pod względem substancji skażających, ich przepływu objętościowego, stężenia i ładunku.

Instalacja modularnej obróbki gazu wylotowego może znacznie lepiej odzwierciedlać tryb pracy zakładu wielofunkcyjnego, a system zarządzania, zapewnić wysoki poziom koordynacji pomiędzy produkcją a funkcjonowaniem systemów redukcji zanieczyszczeń. Zarządzanie obejmuje ciągłą optymalizację systemu i jego podstawowych parametrów. Podstawowa skrzynka narzędziowa dla regeneracji/redukcji zanieczyszczeń obejmuje:

- Płukanie wodą lub, tam gdzie to odpowiednie, innymi środkami (np. NaOH, H₂SO₄, NaHSO₃)
- Użycie kondensatorów w odpowiednich temperaturach
- Adsorpcja aktywnym węglem z odpowiednim układem.

Wspomniana optymalizacja systemu obejmuje również wyrównanie wkładu do technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń poprzez unikanie nagromadzenia przepływu lub ładunków szczytowych, co umożliwia bardziej zintensyfikowane wykorzystanie dostępnej zdolności regeneracji/redukcji zanieczyszczeń.

Główne komponenty mają na celu:

- (1) Rozpoznać i dokonać analizy emisji zanieczyszczeń powodujących uruchomienie operacji oraz ich chronologicznego przebiegu
- (2) Podjąć działania mające na celu ograniczenie przepływów objętościowych i ładunków u źródła
- (3) Uwzględnić pozostałe przepływy objętościowe z odpowiednich operacji

- (4) Uwzględnić fizykochemiczne właściwości substancji skażających (np. stężenia nasycenia, właściwości adsorpcji)
- (5) Ustalić operacyjny „poziom graniczny emisji” (zobacz tabela 4.51)
- (6) Wybrać jedną lub kombinację odpowiednich modułów redukcji zanieczyszczeń wraz z wariantami operacyjnymi
- (7) Zoptymalizować tą procedurę dla potencjalnych sytuacji produkcyjnych.

W wyborze modułów redukcji zanieczyszczeń stosuje się pewne podstawowe zasady:

- Związki nieorganiczne poddaje się obróbce płukania
- Obróbka jonowych związków organicznych obejmuje płukanie
- Dla wszystkich przepływów objętościowych $<50 \text{ m}^3/\text{godz.}$ stosuje się co najmniej jeden etap kondensatora
- Jeśli przepływy masowe emisji LZO przekroczyłyby wartości podane w tabeli 4.51, jako etap dodatkowy można zastosować adsorpcję węglem aktywnym.

Ciągła optymalizacja systemu wymaga regularnego monitorowania.

Korzyści dla środowiska

Instalacja modułowa zapewnia codzienne odrębne rozwiązanie dla regeneracji/redukcji zanieczyszczeń w sytuacji jednostkowej produkcji. W wielu przypadkach możliwe jest uniknięcie kosztów i zużycia energii dla zainstalowania na terenie zakładu utleniacza termicznego.

W dodatku, instalacja modułowa buduje motywację do wdrożenia wszystkich możliwych zintegrowanych procesowo działań nakierowanych na ograniczenie u źródła przepływów objętościowych i ładunków.

- Zwiększone wykorzystanie zdolności redukcji zanieczyszczeń, pobudzające zintegrowane procesowo działania
- Uniknięcie nieskutecznych samodzielnych rozwiązań redukcji zanieczyszczeń.

Poziomy emisji stosowane dla zarządzania i doboru technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń odpowiadają 100% operacyjnemu „poziomowi granicznemu emisji” i zostały wyszczególnione w tabeli 90.

Doświadczenie potwierdza, że

- Średni poziom emisji zanieczyszczeń wynosi około 40% operacyjnego „poziomu granicznemu emisji”
- Maksymalne wartości szczytowe emisji zanieczyszczeń występują do 200% operacyjnego „poziomu granicznemu emisji”.

Parametr		Operacyjny przepływ masy	
Całkowity C organiczny	kg/godz.	<0.25	
Metanol		<0.25	
Etanol		<0.25	
2-propanol		<0.25	
Kwas octowy		<0.25	
Octan etylu		<0.25	
Toluen		<0.25	
1,1,1 -trichloroetan		<0.25	
1.1-dichloroetan		<0.25	

Tetrachloroetylen		<0.050	
Chlorek metylu		<0.050	
NO _x jako NO ₂		<0.5	
SO _x jako SO:		<0.1	
HCl		<0.01	
NH ₃		<0.01	
Pyły		<0.1	
Cl ₂	g/godz.	<5	
H ₂ S		<1	
HBr		<1	
HCN		<1	
Benzen		<1.25	Karcynogeny
1,2-dichloroetan		<1.25	
Trichloroetan		<1.25	
Bromoetan		<1.25	
Nitryl akrylu		<0.75	
Tlenek etylu		<0.75	
Benzo(a)piren	<0.075		
Ni oraz jego związki	<0.75		
As oraz jego związki (bez AsH ₃)	<0.075		
Cd oraz jego związki	<0.075		
AsH ₃	<1.25		
Cyjanki (łatwo rozpuszczalne)	<2.5	Pyły	
Cu - związki	<2.5		
Pb - związki	<1.25		
Ni - związki	<1.25		
He - związki	<0.125		
Tl - związki	<0.125		

Tabela 90. Osiągalne wartości emisji dla instalacji modularnej redukcji zanieczyszczeń

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Skutki przenoszenia zanieczyszczeń poszczególnych technik ich redukcji
- Wyższe emisje zanieczyszczeń ze względu na ustalenie operacyjnego „poziomu granicznego ich emisji”.

Dane operacyjne

Przepływy masy podane w tabeli 90 przedstawiają również kluczowe parametry dla uwzględnienia źródeł i doboru modułów redukcji zanieczyszczeń.

Stosowność

Instalację modularnej redukcji zanieczyszczeń stosuje się dla zakładów wielofunkcyjnych/wieloprodukcyjnych, gdzie ładunki i przepływy objętościowe LZO są niewystarczająco duże, aby umożliwić wydajne utlenianie termiczne/katalityczne.

Problemy pojawiają się wtedy, gdy zaistnieje konieczność przenoszenia szczytowych emisji wysoce lotnych związków organicznych (np. butan, etylen) w ciągu krótkich okresów czasu.

Ekonomika

Oprócz kosztów poszczególnych technik redukcji zanieczyszczeń, należy uwzględnić dodatkowo koszty wdrożenia i konserwacji systemu zarządzania.

Koszty związane z zapobieganiem błędom, np. wydatki poniesione na zakup automatycznego sprzętu [99, komentarze D2, 2005].

Cel wdrożenia

Wartości graniczne emisji zanieczyszczeń oraz uniknięcie utleniania termicznego/katalitycznego.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.3.5.18 Wybór techniki obróbki LZO i poziomy ich emisji

Opis

Wybór techniki obróbki LZO to kluczowe zadanie jakie należy wykonać na terenie wielofunkcyjnego zakładu. Oprócz kondensatorów procesu, typowa „skrzynką narzędziowa” dla głównej regeneracji/redukcji LZO z gazów wylotowych składa się z:

- Płukania (zazwyczaj wodą)
- Kriogenicznej kondensacji
- Adsorpcji aktywnym węglem
- Utleniania katalitycznego
- Utleniania termicznego/spalania.

Etap do bardziej zaawansowanej techniki obróbki uruchamiany jest przez zwiększenie terenu zakładu (wskazując również na potrzebę większej elastyczności na terenie bardziej skomplikowanego zakładu) lub rzeczywistego osiągalnego poziomu emisji zanieczyszczeń. Wariantami uniknięcia tego etapu są zmniejszenie przepływu objętościowego lub zwiększona zdolność, np. dla płukania lub adsorpcji aktywnym węglem, a także/lub niższe temperatury kondensacji. Tabela 91 przedstawia przykładowe dane dla płuczek, które zastąpiono następnie utleniaczami termicznymi.

	Stężenie	Przepływ objętościowy	Przepływ masy
	mg C/m ³	m ³ /godz.	kg C/godz.
Płuczka a	38 – 53	5000	0,2 – 0,3
Płuczka b	37 – 177	5300	0,2 – 1
Płuczka c	100	10000	1
Płuczka d	124 - 128	5400	0,7 – 1,2

Tabela 91. Przykładowe dane dla poziomów emisji LZO z płuczek, które zastąpiono następnie utlenianiem termicznym.

Zastosowanie bardziej zaawansowanej techniki obróbki jest również konieczne, jeśli gaz wylotowy zawiera materiał wysoce lotny lub toksyczny, np. acetylen (zobacz rozdział 4.3.5.11) lub 1,2-dichloroetan (zobacz rozdział 4.3.5.12).

Rysunek 109 i rysunek 110 przedstawiają wartości stężenia i przepływu masy dla całkowitego organicznego C wydzielanego ze źródeł punktowych (dane zaczerpnięte z tabeli 34 i tabeli 35). Na terenie zakładu wielofunkcyjnego, niskie stężenia całkowitego organicznego C w emisjach gazu odpadowego nie odpowiadają automatycznie niskim emisjom całkowitym (zobacz również tabela 92). Z uwagi na fakt, iż rzeczywiste przepływy objętościowe są bardzo zmienne, poziomy emisji zanieczyszczeń dają się uchwycić tylko pod względem stosunku kg/godz. (\equiv stężenie x przepływ objętościowy), np.

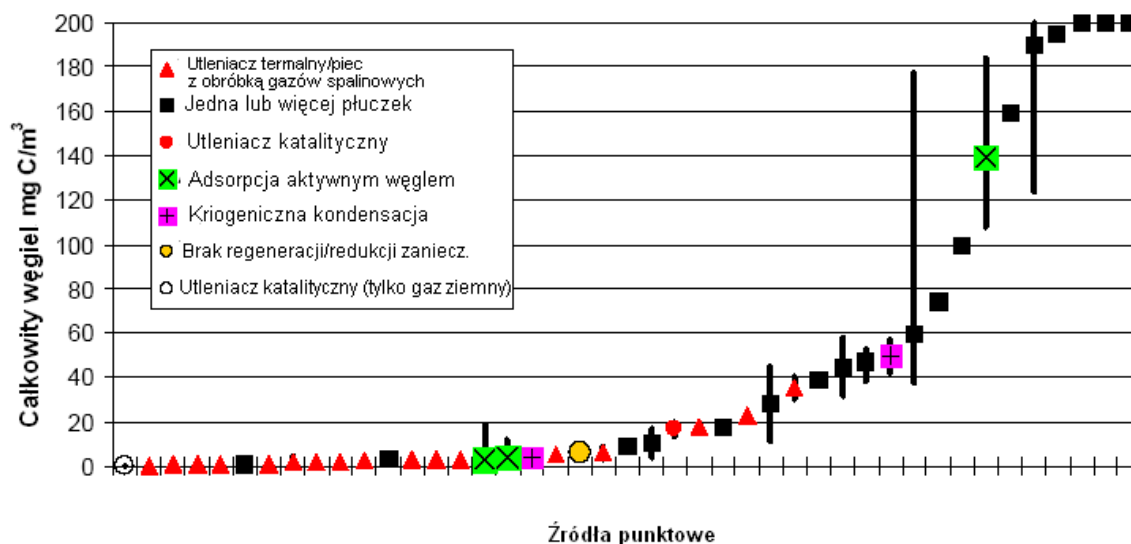
- Płuczki: 50 -38000 m³/godz.
- Utleniacze termiczne/piece do spopielania: 400 – 45000 m³/godz.

Wskazuje to na fakt, iż „rozpuszczenie” występuje w instalacjach, w których obróbce poddawane są dodatkowe objętości, np.

- W instalacjach, w których wentylacja budynku podłączona jest do głównej płuczki
- W instalacjach, w których gazy wylotowe miesza się z powietrzem w celu umożliwienia spalania w utleniaczu (zapotrzebowanie na tlen) lub w szczególności, ograniczenia zagrożeń związanych z wybuchem (utrzymanie poniżej wartości granicznych emisji).

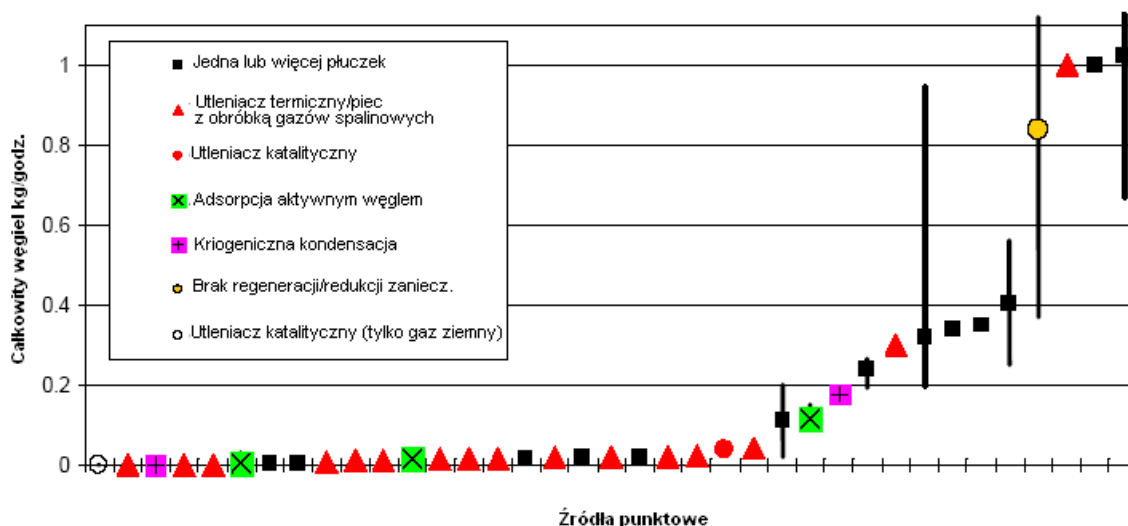
	Stężenie	Przepływ objętościowy	Przepływ masy
	mg C/m ³	m ³ /godz.	kg C/godz.
Płuczka 1	279	57	0,016
Płuczka 2	9	38000	0,34
Utleniacz termiczny 1	0,8	20000	0,016
Utleniacz termiczny 2	35	8600	0,3

Tabela 92. Przykładowe dane dla stężeń i przepływów masy LZO ze źródeł punktowych



Rysunek 109. Wartości stężeń emisji LZO ze źródeł punktowych związków organicznych głęboko przetworzonych

Wyrażenie „źródło punktowe” odnosi się do jednego zgłoszonego zestawu danych na temat emisji zanieczyszczeń. Możliwe, że kilka zestawów danych należy do tego samego zakładu lub nawet tego samego punktu emisji zanieczyszczeń w obrębie zakładu, ale odzwierciedla inne warunki eksploatacji. Stężenie o wartości większej niż 200 mg/m³ przedstawiono po prostu jako 200 mg/m³, przy czym pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne i minimalne. Przedstawione dane zaczerpnięte z tabeli 34.



Rysunek 110. Wartości przepływu masy dla emisji LZO ze źródeł punktowych związków organicznych głęboko przetworzonych

Wyrażenie „źródło punktowe” odnosi się do jednego zgłoszonego zestawu danych na temat emisji zanieczyszczeń. Możliwe, że kilka zestawów danych należy do tego samego zakładu lub nawet tego samego punktu emisji zanieczyszczeń w obrębie zakładu, ale odzwierciedla inne warunki eksploatacji. Pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne i minimalne. Przedstawione dane zaczerpnięto z tabeli 35.

Korzyści dla środowiska

- Omówienie doboru technik i poziomów emisji zanieczyszczeń.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Skutki przenoszenia zanieczyszczeń poszczególnych technik ich redukcji
- Wyższe emisje zanieczyszczeń ze względu na ustalenie operacyjnego „poziomu granicznego ich emisji”.

Dane operacyjne

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń spowodowane użyciem technik ich regeneracji/redukcji są następujące:

- Płukanie tworzy strumienie ścieków
- Adsorpcja aktywnym węglem wymaga desorpcji węgla poprzez utworzenie strumienia ścieku lub utylizację naładowanego węgla
- Kondensacja kriogeniczna wymaga energii do chłodzenia
- Utlenianie katalityczne i termiczne wymaga pomocniczego paliwa.

Dlatego też etap prowadzący do bardziej zaawansowanej techniki obróbki zazwyczaj nasili skutki przenoszenia zanieczyszczeń. Mniejsze takie skutki dla utleniania katalitycznego/termicznego występują w sytuacji, gdy:

- Istnieje możliwość zastąpienia paliwa pomocniczego użytymi rozpuszczalnikami
- Możliwa jest praca endotermiczna
- lub energia może być odzyskana na potrzeby wytworzenia pary.

Dane operacyjne

Dane operacyjne poszczególnych technik obróbki.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Techniki przedstawione jako typowa „skrzynka narzędziowa” są szeroko stosowane w całych sektorach związków organicznych głęboko przetworzonych. Etapowi prowadzącemu do bardziej zaawansowanej (i bardziej kosztownej) techniki zwykle towarzyszy zwiększenie terenu zakładu. Tabela 93 podaje szacowane koszty na każdą usuniętą tonę LZO [60, SICOS, 2003]. Koszty kriogenicznej kondensacji są znacznie niższe, gdy do zasilenia sieci gazu inertnego użyjemy N₂ [99, komentarze D2, 2005].

Koszty		EUR na usuniętą tonę LZO
Inwestycyjne	Sprzęt produkcyjny	38000
	Układ kolektora gazu	1400 – 12000
	Utlenianie termiczne i obróbka gazów kwaśnych	6000
	Kondensacja kriogeniczna	1600 – 29000
	Utlenianie termiczne i wspólne spalanie odpadów ciekłych	500
Eksploatacji	Utlenianie termiczne i obróbka gazów kwaśnych	600
	Kondensacja kriogeniczna	300 – 1600
	Utlenianie termiczne i wspólne spalanie odpadów ciekłych	100
	Pomiary	400
Całkowita ilość roczna	Sprzęt produkcyjny	5500
	Układ kolektora gazu	200 – 1800
	Utlenianie termiczne i obróbka gazów kwaśnych	1500
	Kondensacja kriogeniczna	600 – 5800
	Utlenianie termiczne i wspólne spalanie odpadów ciekłych	200

Tabela 93. Szacowane koszty na każdą usuniętą tonę LZO [60, SICOS, 2003]

Cel wdrożenia

Dobór technik regeneracji/redukcji zanieczyszczeń na terenie zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych jest kwestią kluczową.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Zobacz zakłady odniesienia w tabeli 34 oraz tabeli 35 [60, SICOS, 2003].

4.3.5.19 NO_x: regeneracja, redukcja i poziomy emisji

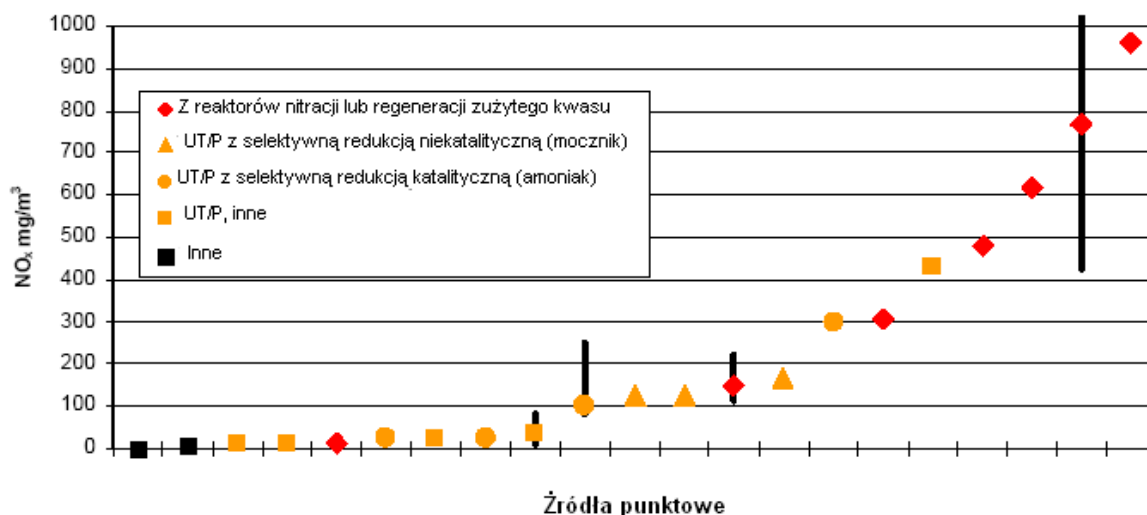
Opis

Źródła dla gazów wylotowych zawierających NO_x na terenach zakładów związków organicznych głęboko przetworzonych to głównie:

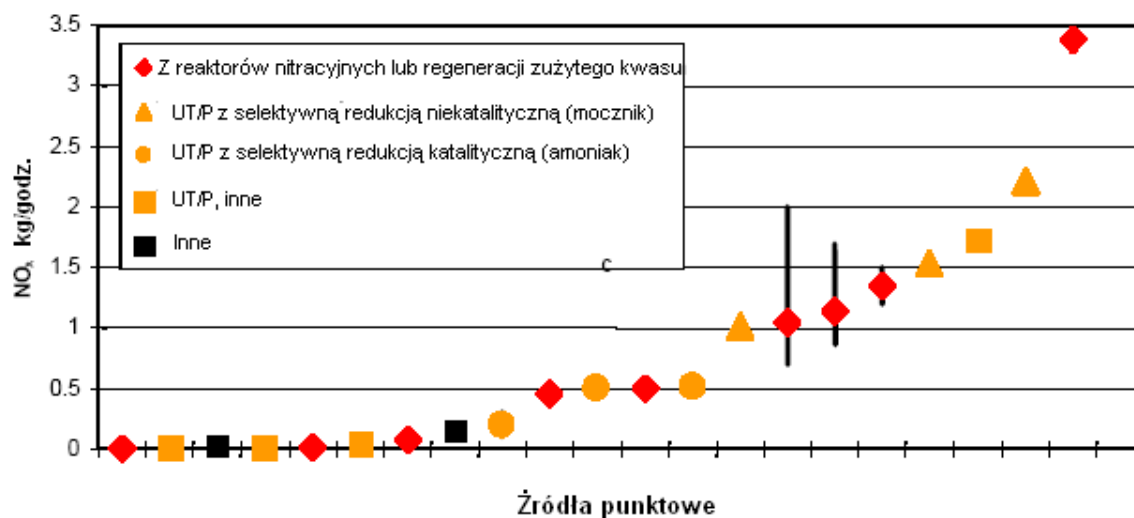
- procesy chemiczne, np. nitracje
- utlenianie termiczne/spalanie gazów wylotowych (utlenianie termiczne związków organicznych zawierających azot, np. acetonitryl lub N_2 z powietrza).

W zakładach, na terenie których nitracje przeprowadza się na dużą skalę (np. produkcja materiałów wybuchowych), regeneracja zużytych kwasów stanowi silne źródło NO_x . Wiele gazów wylotowych zawierających NO_x z procesów chemicznych zawiera również LZO i podlega obróbce w utleniaczu termicznym/piecu do spopielenia wyposażonym w system $DeNO_x$ (w zakładach, gdzie jest on już dostępny). Innym wariantem jest konstrukcja utleniacza w formie spalania dwuetapowego [99, komentarze D2, 2005].

Często używana jednostka stężenia ppm (ml/m^3) można przekształcić na stężenie masy (mg/m^3) z następującym czynnikiem: $1 \text{ ppm} = 1,88 \text{ mg/m}^3$ (w oparciu o monomeryczny NO_2 przy ciśnieniu 101,3 kPa, temperaturze 298 Kelvinów i idealnym zachowaniu gazu). Zgodnie z zasadą, wypływający NO_x jest bezbarwny, jeśli jego stężenie jest $<200 \text{ ppm}$ (370 mg/m^3) [6, Ullmann, 2001].



Rysunek 111. Wartości stężeń dla emisji NO_x ze źródeł punktowych



Rysunek 112. Wartości przepływu masy dla emisji NO_x ze źródeł punktowych

Wyrażenie „źródło punktowe” odnosi się do jednego zgłoszonego zestawu danych na temat emisji zanieczyszczeń. Możliwe, że kilka zestawów danych należy do tego samego zakładu lub nawet tego samego punktu emisji zanieczyszczeń w obrębie zakładu, ale odzwierciedla inne warunki eksploatacji. Skrót UT/P oznacza utleniacz termiczny i piec do spopielenia. Pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne i minimalne.

a) NO_x z utleniania termicznego/spopielenie

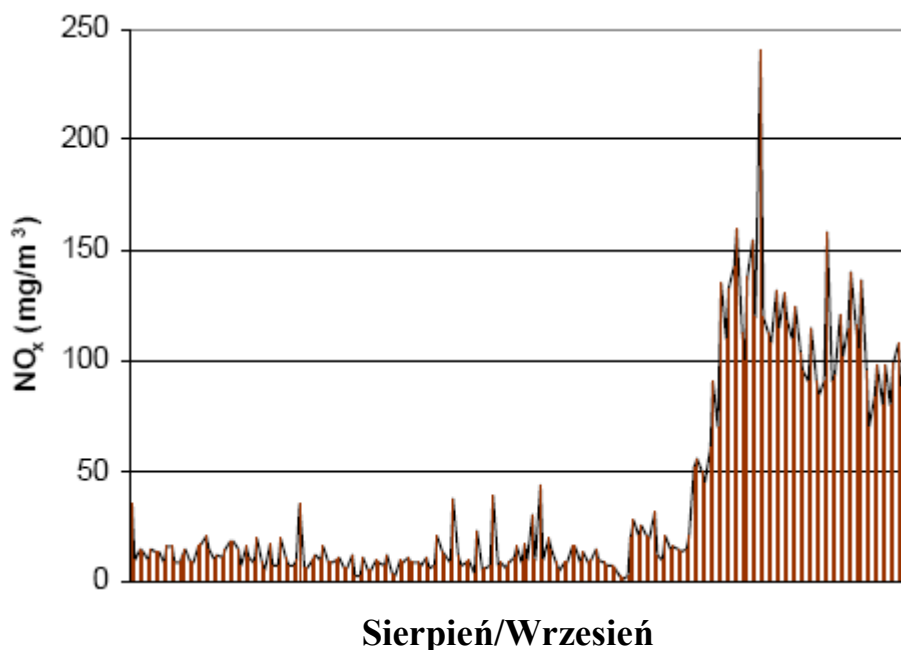
Poziomy NO_x w gazach spalinowych z utleniania termicznego zależą głównie od temperatury spalania, a ponadto od wkładu związków zawierających azot. Przykładowo, w przypadku zakładu *019A,I*, w temperaturze 1150 °C uzyskuje się poziomy NO_x o objętości około 650 mg/m³, a następnie redukuje za pomocą selektywnej redukcji katalitycznej z wydajnością około 96%.

	Stężenie ¹	Przepływ masy ¹	Przepływ objętościowy ¹	Temperatura	DeNO _x
	mg/m ³	kg/godz.	m ³ /godz.		
010A.B.D.I.X	38	0.018	473	830 °C	
059B.I	13	0.045	3460		
019A.I (1)	25 (CO: 17)	0.5	20000	1150 °C	Selektywna redukcja katalityczna (NH ₃)
019A.I (2)	26	0.52	20000	1150 °C	Selektywna redukcja katalityczna (NH ₃)
107L.X	100	0.1-0.3	1200		Selektywna redukcja katalityczna (NH ₃)
03 7A.I	126	1.01	8015	1100 °C	Selektywna redukcja niekatalityczna (mocznik)
020AI	124 (CO: 2.5)	1.53	12338	1150 °C	Selektywna redukcja niekatalityczna (mocznik)

106AI (2)	430	1.72	4000	980 °C	110
001 A.I (2)	164	2.21	13475		Selektywna redukcja niekatalityczna (mocznik)
114 A.I	300	13.4	45000	900- 1000 °C	110
¹ Poziomy przedstawiono jako NO ₂ i odnoszą się one do suchego gazu, Nm ³ i 11% objętości O ₂					

Tabela 94.

W instalacjach, w których stosuje się wyższe temperatury spalania, lub w których gazy wylotowe zawierają związki azotowe, w celu redukcji poziomu emisji NO_x stosuje się selektywną redukcję katalityczną lub niekatalityczną przy użyciu NH₃ lub mocznika jako równoważnika reakcji. NH₃ lub mocznik jest dozowany na żądanie w przeciwieństwie do ciągłego wsadu. Jedna kolumna destylacyjna umieszczona jest przed jednostką DeNO_x i mierzy wartość surową, podczas gdy druga kolumna znajduje się za otworem wylotowym. Programowalny sterownik porównuje te dwie wartości i dozuje mocznik w odpowiedniej ilości. Rysunek 113 przedstawia wpływ poszczególnego dozowania mocznika dla zakładu *020A,I* poprzez zmianę nastawy NO_x z 50 do 150 mg/m³. Tabela 95 przedstawia powiązane zużycie mocznika.



Rysunek 113. Wpływ zmienionej wartości zadanej NO_x dla selektywnej redukcji niekatalitycznej dla zakładu *020A,I*.

	Dozowanie mocznika	Wartość zadana NO _x	
2000	20 t	50 mg/m ³	
2001	17,9 t	150 mg/m ³	Zwiększone wykorzystanie na terenie zakładu acetonitrylu
2002	17 t		
2003	18 t		
Cena za mocznik: około 170 euro/tonę (2003)			

Tabela 95. Zużycie mocznika w procesie selektywnej redukcji niekatalitycznej zgodnie z wartością zadaną NO_x

b) NO_x z procesów chemicznych: nitracji i regeneracji zużytych kwasów

Spośród zgłoszonych emisji NO_x największe wartości odnotowano w zakładach produkcyjnych, w których przeprowadza się nitrację alkoholi (np. nitroceluloza, NC lub nitroglikol, NG), regenerację zużytych kwasów siarkowych/azotowych. Tabela 96 podaje dane dostępne z wytwarzania NC i regeneracji zużytych kwasów. Szczególnie duże poziomy NO_x występują w instalacjach, gdzie zastosowanie stężonego HNO₃ jako reakcja uboczna powoduje utlenienie związków organicznych [99, komentarze D2, 2005].

	Poziom emisji NO _x ¹		Przepływ objętościowy m ³ /godz.	System regeneracji	Dominująca produkcja	Regeneracja kwasu
	kg/godz.	mg/m ³				
062E	0.069	480	145	Brak	NG	
026E	1.2-1.5	up to 4000			NC	
044E	3.38	615	5500	6 x H ₂ O	NC	
063E	0.7-2.0	425 - 1098	1650- 1820	4 x H ₂ O	NC	
098E	0.87-1.69	113-220	7700	3 x H ₂ O 1 x H ₂ O ₂	NC	2300 kg/godz.

¹ Poziomy podano jako emisję NO₂ i odnoszą się one do suchego gazu i Nm³

Tabela 96. Dane dotyczące emisji NO_x z nitracji i regeneracji zużytych kwasów

Regeneracja HNO₃ przebiega za pomocą kaskad absorpcyjnych. Wydajność absorpcji zależy od ciśnienia absorpcji, ilości etapów i temperatury. Temperatura gazu występującego pomiędzy etapami jest szczególnie ważna, ponieważ steruje ona postępowaniem utleniania, który stanowi parametr ograniczający dla całego procesu absorpcji [6, Ullman, 2001]. Stąd, największą wydajność uzyskuje się przez zastosowanie płukania za pomocą H₂O₂ w ostatnim etapie absorpcji (zobacz również rozdział 4.3.5.1).

Korzyści dla środowiska

Mniejsze emisje NO_x oraz wydajna regeneracja.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie wody, zużycie energii i reagentów.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji zanieczyszczeń i ich wydajna regeneracja.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

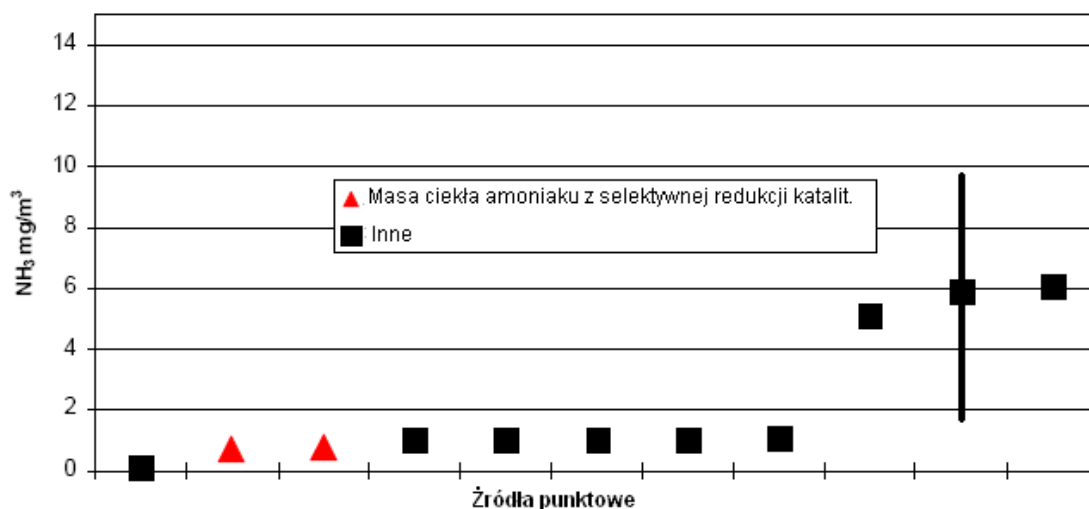
Zobacz zakłady odniesienia w tabeli 96.

4.3.5.20 Płukanie NH₃ z gazów wylotowych i powiązane poziomy emisji

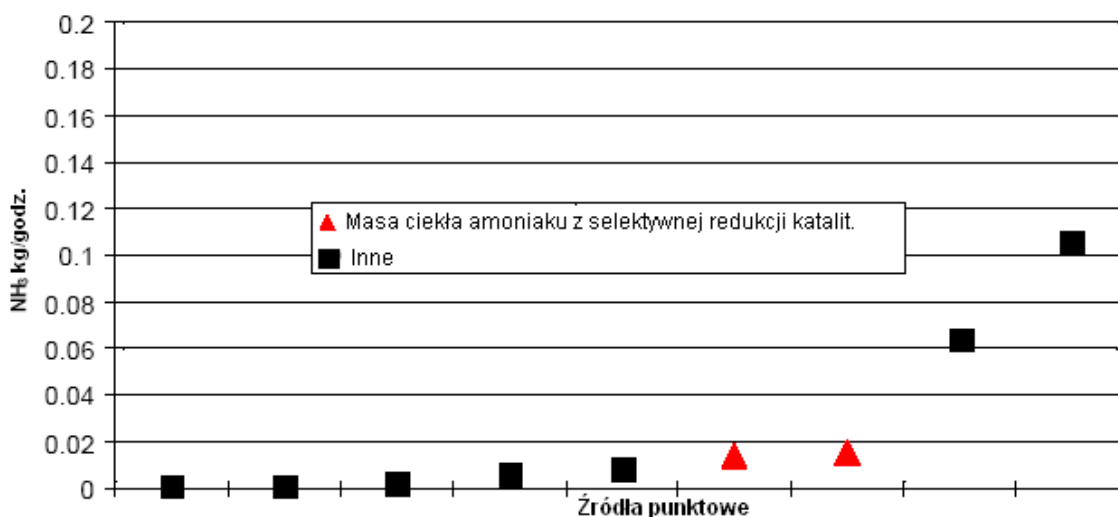
Opis

Rysunek 114 i rysunek 115 przedstawiają wartości emisji NH₃ (stężenia i przepływy masy) ze źródeł punktowych (pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne oraz minimalne). Przedstawione dane zaczerpnięto z tabeli 34 i tabeli 35. Zgromadzone dane świadczą o następującej charakterystyce:

- Emisja poprzez jedną lub więcej płuczek z różnymi środkami płuczającymi (np. H₂O, kwas)
- Wszystkie stężenia emisji dla NH₃ są <10 mg/m³
- Wszystkie przepływy masowe emisji dla NH₃ są <10 kg/godz.



Rysunek 114. Wartości stężeń dla emisji NH₃ ze źródeł punktowych



Rysunek 115. Wartości przepływu masy dla emisji NH₃ ze źródeł punktowych

Wyrażenie „źródło punktowe” odnosi się do jednego zgłoszonego zestawu danych na temat emisji zanieczyszczeń. Możliwe, że kilka zestawów danych należy do tego samego zakładu lub nawet tego samego punktu emisji zanieczyszczeń w obrębie zakładu, ale odzwierciedla inne warunki eksploatacji. Pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne i minimalne.

Korzyści dla środowiska

Eliminacja NH_3 z gazów wylotowych i niższe poziomy emisji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie wody i reagentów.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. Płuczki stanowią standardowe wyposażenie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji

Cel wdrożenia

Niższe poziomy emisji NH_3 .

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

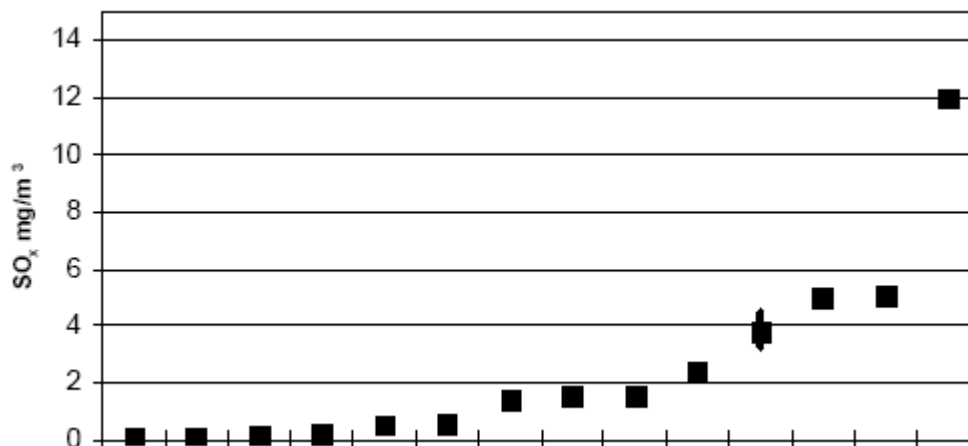
Wszystkie zakłady odniesienia stosują płukanie.

4.3.5.21 Płukanie SO_x z gazów wylotowych i powiązane poziomy emisji

Opis

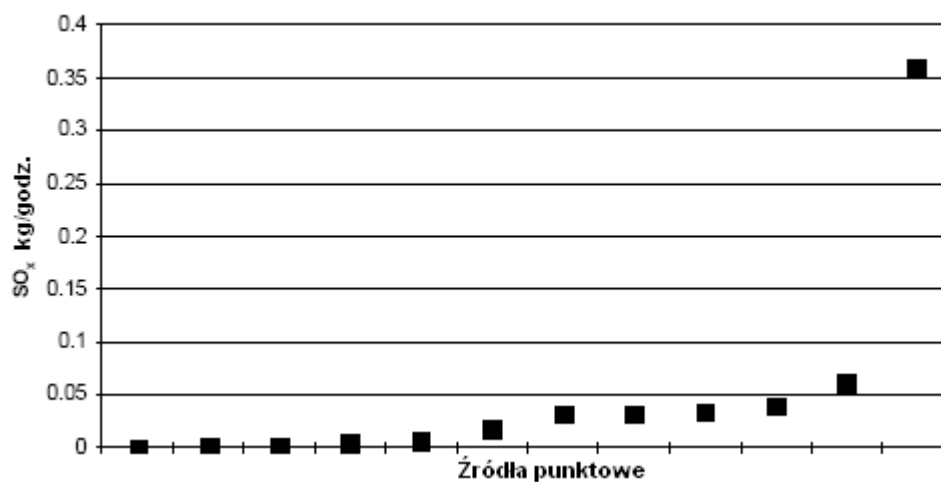
Rysunek 116 i rysunek 117 przedstawiają wartości emisji SO_x (stężenia i przepływy masy) ze źródeł punktowych (pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne oraz minimalne). Przedstawione dane zaczerpnięto z tabeli 34 i tabeli 35. Zgromadzone dane świadczą o następującej charakterystyce:

- Emisja poprzez jedną lub więcej płuczek z różnymi środkami płuczącymi (np. H_2O , NaOH)
- Zgłoszono tylko wartości stężeniowe $<15 \text{ mg/m}^3$
- Zgłoszono tylko przepływy masowe mniejsze niż $0,4 \text{ kg/godz.}$
- Duże przepływy masowe dotyczą wysokich poziomów stężeń
- Wartość odstająca 82 mg/m^3 zakładu *001A,I(1)* została opuszczona na schemacie ze względu na zmianę źródła.



Źródła punktowe

Rysunek 116. Wartości stężeniowe dla emisji SOX ze źródeł punktowych



Rysunek 117. Wartości przepływu masy dla emisji SOX ze źródeł punktowych

Wyrażenie „źródło punktowe” odnosi się do jednego zgłoszonego zestawu danych na temat emisji zanieczyszczeń. Możliwe, że kilka zestawów danych należy do tego samego zakładu lub nawet tego samego punktu emisji zanieczyszczeń w obrębie zakładu, ale odzwierciedla inne warunki eksploatacji. Pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne i minimalne.

Korzyści dla środowiska

Eliminacja SO_x z gazów wylotowych i niższe poziomy emisji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie wody i reagentów.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. Płuczki stanowią standardowe wyposażenie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji

Cel wdrożenia

Poziomy emisji SO_x.

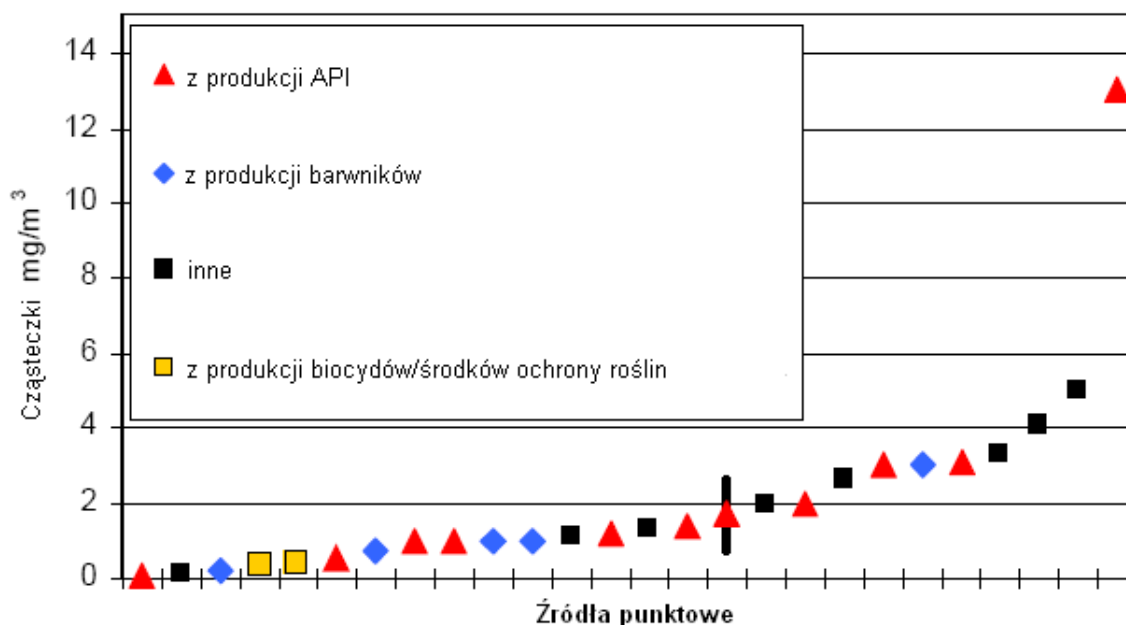
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Wszystkie zakłady stosują płukanie.

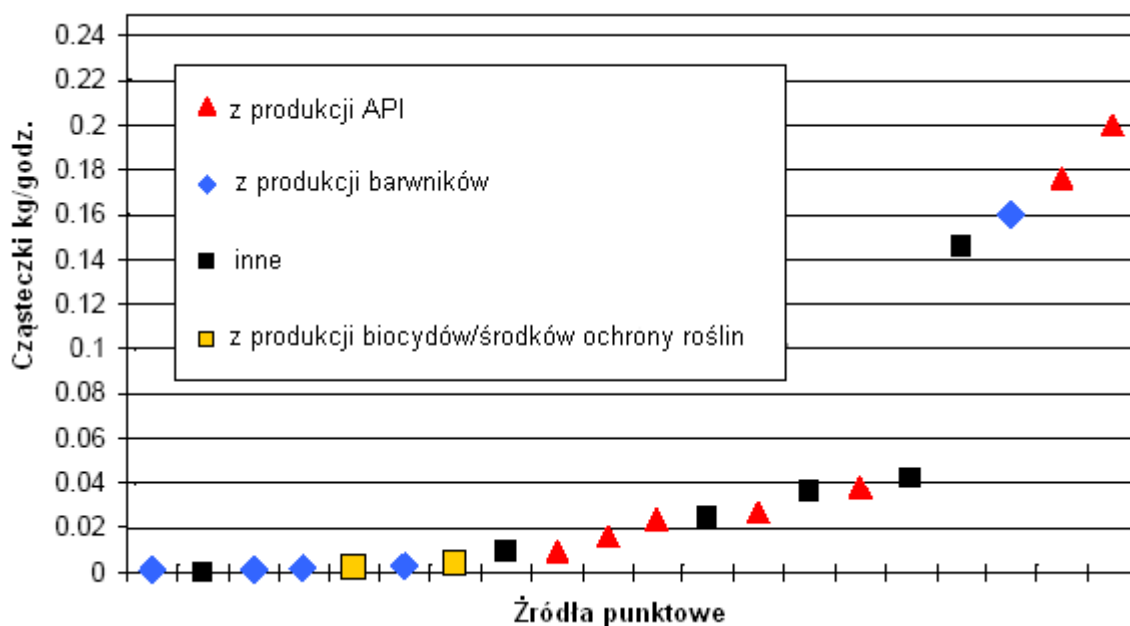
4.3.5.22 Eliminacja pyłów z gazów wylotowych

Rysunek 118 i rysunek 119 przedstawiają wartości emisji SO_x (stężenia i przepływy masy) ze źródeł punktowych (pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne oraz minimalne). Przedstawione dane zaczerpnięto z tabeli 34 i tabeli 35. Zgromadzone dane świadczą o następującej charakterystyce:

- Regeneracja/redukcja zanieczyszczeń przez zastosowanie filtrów rurowych, filtrów workowych, filtrów tkaninowych, odpylaczy cyklonowych i/lub w obrębie głównych systemów redukcji zanieczyszczeń, takich jak utleniacz termiczny z opcjonalnym elektrofiltrem mokrym lub płukanie
- W instalacjach, w których pyły wydzielane są z utleniacza termicznego/pieca do spopielenia zakłada się, że pyły składają się ze zmineralizowanych substancji
- Odnotowany zakres stężeń od 0,05 do 5 mg/m³. Wartość odstająca 13 mg/m³ wydziela się z utleniacza termicznego bez elektrofiltru mokrego
- Odnotowany zakres przepływu masowego od <0,001 do 0,2 kg/godz.
- Największy przepływ masowy (0,2 kg/godz.) dotyczy najniższej wartości stężenia (0,05 mg/m³).



Rysunek 118. Wartości stężenia dla emisji cząstek stałych ze źródeł punktowych



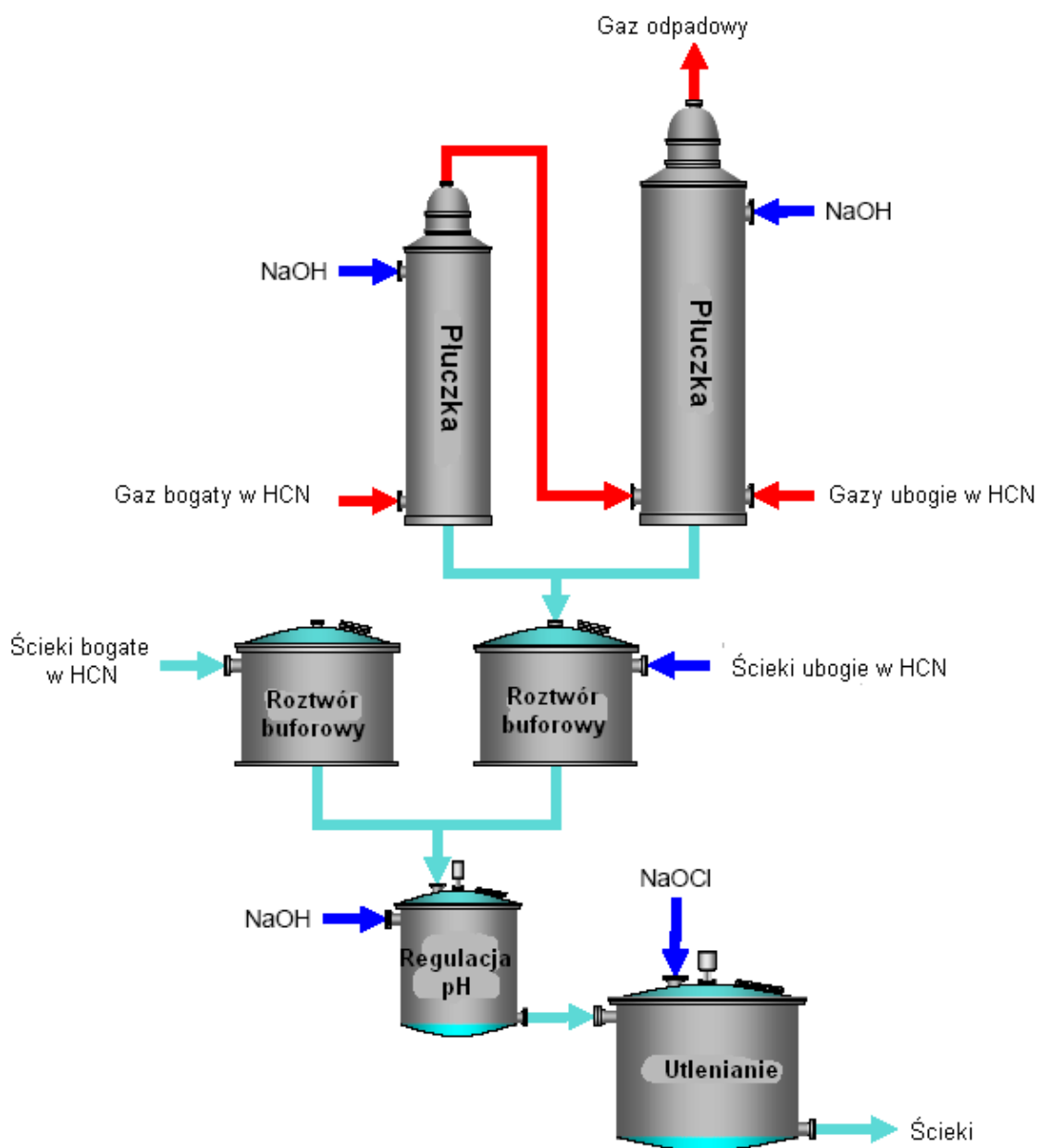
Rysunek 119. Wartości przepływu masy dla emisji cząstek stałych ze źródeł punktowych
 Wyrażenie „źródło punktowe” odnosi się do jednego zgłoszonego zestawu danych na temat emisji zanieczyszczeń. Możliwe, że kilka zestawów danych należy do tego samego zakładu lub nawet tego samego punktu emisji zanieczyszczeń w obrębie zakładu, ale odzwierciedla inne warunki eksploatacji. Pionowe słupki oznaczają wartości maksymalne i minimalne.

4.3.6 Niszczanie wolnych cyjanków

4.3.6.1 Niszczanie wolnych cyjanków przy użyciu NaOCl

Opis

Ze względu na ich toksyczny wpływ cyjanki usuwa się z bogatych i niskokalorycznych gazów wylotowych/strumieni ścieków stosując płukanie, regulację pH i niszczenie oksydacyjne zgodnie z rysunkiem 120 dla jednostki 1 na terenie zakładu *023A,I*. Instalacja dla jednostki 2 pomija drugą płuczkę i zbiornik buforowy. W etapie końcowym CNO^- przy użyciu sody przechodzi w CO_2 i N_2 .



Rysunek 120. Niszczenie cyjanków

Korzyści dla środowiska

- Eliminacja HCN/CN⁻ z gazów wylotowych i strumieni ścieków
- Uzyskane wartości emisji (tabela 97):

		Stężenie	Przeływ masy	Odniesienie
Jednostka 1	Gaz wylotowy	0,9 mg/m ³	3,2 g/godz.	*023A,I*
	Strumień ścieków	Poniżej granicy wykrycia		
Jednostka 2	Gaz wylotowy	1,0 mg/m ³	2,0 g/godz.	
	Strumień ścieków	Poniżej granicy wykrycia		

Tabela 97. Uzyskane wartości emisji po zniszczeniu cyjanków

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Zużycie reagentów do obróbki
- Zużycie energii
- Większe ładunki soli w ściekach
- Potencjał do tworzenia AOX.

Dane operacyjne

		Jednostka 1	Jednostka 2	Odniesienie
Zdolność obróbki	Gaz bogaty w HCN	50 m ³ /godz. 16 kg/godz. HCN 320 g/m ³ HCN	2000 m ³ /godz. 40 kg/godz. HCN 20 g/m ³ HCN	*023A,I*
	Gaz ubogi w HCN	3500 m ³ Śladowe ilości HCN		
	Utlenianie	85 kg NaCN/okres	30 kg NaCN/okres	
Całkowite wydajności	99,99%			

Tabela 98. Dane operacyjne dla niszczenia cyjanków

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. W instalacjach, w których cyjanki występują w strumieniach ścieków o dużych ładunkach ChZT, głównie do niszczenia cyjanków stosuje się również warianty wstępnej obróbki oksydacyjnej eliminującej ładunki organiczne (np. oksydacja na mokro za pomocą O₂, zobacz również rozdział 4.3.7.4).

Inne związki organiczne mogą być przeszkadzające, np. alkohole [62, komentarze D1, 2004].

Zamiennie, cyjanki organiczne można zniszczyć za pomocą HCHO [62, komentarze D1, 2004].

Podobnej instalacji używa się dla usuwania fosgeny z następującym uzyskanym poziomem emisji do powietrza (*024A,I*):

- <0,04 mg/m³ przy przepływie masy <0,5 g/godz.

Ekonomia

Brak dostępnych informacji

Cel wdrożenia

Eliminacja związków toksycznych z gazów odpadowych i ścieków

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

023A,I, *024A,I*

4.3.6.2 Niszczenie wolnych cyjanków za pomocą H₂O₂

Opis

Ze względu na ich toksyczny wpływ, cyjanki usuwane są ze strumienia powietrza przy użyciu płuczki wieżowej z roztworem NaOH. Roztwór jest rozprowadzany pomiędzy zbiornikiem buforowym a płuczką. Ponadto, roztwór jest regularnie próbkowany i wymieniany, jeśli zawartość wolnych OH⁻ jest zbyt niska dla absorpcji HCN ze strumienia powietrza.

Roztwór cyjanku poddaje się następnie odnowieniu przy użyciu innych strumieni ścieków bogatych w CN⁻ w celu zastąpienia surowców. Strumień ścieku o niskiej zawartości CN⁻ opuszcza proces odnawiania. Pozostały cyjanek niszczy się wraz ze strumieniami ścieku o niskiej zawartości CN⁻ za pomocą regulacji pH i niszczenia oksydacyjnego za pomocą H₂O₂.

Korzyści dla środowiska

- Eliminacja HCN/CN⁻ z gazów wylotowych
- Uzyskane wartości emisji: zobacz tabelę 4.60
- Ponowne wykorzystanie strumieni ścieków
- Brak powstawania AOX
- Brak zanieczyszczonych osadów stałych.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Zużycie energii i środków chemicznych
- Względy bezpieczeństwa związane z użyciem H₂O₂.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

W instalacjach, w których cyjanki występują w strumieniach ścieków o dużych ładunkach ChZT, głównie w niszczeniu cyjanków stosuje się również warianty wstępnej obróbki oksydacyjnej używane normalnie do eliminacji ładunków organicznych (np. oksydacja na mokro za pomocą O₂, zobacz również rozdział 4.3.7.4).

Alternatywne przykłady:

Na terenie zakładu *087I*, strumienie ścieków zawierające cyjanki do 50000 mg/l poddawane są hydrolizie (np. ogrzewaniu do 180 °C) w celu uzyskania poziomów <1mg/l. Strumienie ścieków o niższej zawartości cyjanków (do 5000 mg/l) poddaje się obróbce H₂O₂, aby uzyskać poziomy emisji <0,03 mg/l.

Na terenie zakładu *036L*, odcieki procesu zawierające cyjanki poddaje się obróbce zasadowej (pH = 11) i reakcji z formaldehydem. Otrzymany wodorek cyjanu zasila dostosowaną biologiczną OŚ i jest rozkładalny. Jeśli monitorowanie pokaże zawartość wolnych CN > 30 mg/l, to powtarza się obróbkę wstępną.

	Stężenie	Przepływ masy	Odniesienie
Gaz wylotowy	1 mg/m ³	3 g/godz.	[62, komentarze D1, 2004]
Strumienie ścieków	1,1 mg/l	2,3 g/godz.	

Tabela 99. Uzyskane wartości emisji po niszczeniu cyjanków

			Odniesienie
Zdolność obróbki	Strumień gazu	3400 m ³ /godz. 50 mg/m ³ HCN	[62, komentarze D1, 2004]
	Ścieki o dużym stężeniu CN ⁻	1 m ³ /godz. 5% CN ⁻	
	Ścieki o małej zawartości cyjanków	15 m ³ /godz. 700 mg/m ³ HCN	
Ogólna wydajność	99%		

Tabela 100. Dane operacyjne dla niszczenia cyjanków za pomocą H₂O₂

Ekonomia

Redukcja kosztów dla obróbki ścieków.

Cel wdrożenia

Eliminacja toksycznych związków z gazów wylotowych i strumieni ścieków

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[62, komentarze D1, 2004]

4.3.7 Zarządzanie i obróbka strumieni ścieków

4.3.7.1 Obróbka wstępna strumieni ścieków przez oddzielanie

	Destylacja	Odpędzanie	Adsorpcja	Ługowanie	Procesy membranowe
Opis	Usunięcie części niskowrzącej ze strumienia ścieku przez destylację frakcjonowaną	Usunięcie związku lotnego ze strumienia ścieku za pomocą inertnego gazu odpędzającego, a następnie kondensację lub spalanie	Eliminacja komponentów ze strumienia ścieku przez adsorpcję do aktywnego węgla. Desorpcja naładowanego aktywnego węgla gorącą parą lub przez spalanie	Eliminacja komponentów nierozpuszczalnym w wodzie. Różnica w gęstości prowadzi do separacji faz, a następnie: (1) Spalania ekstrahentu zawierającego usunięty komponent (2) Odparowania rozpuszczalnika i spalania osadu (3) Biologicznej obróbki fazy wodnej	Docelowy komponent jest zatrzymany przez półprzepuszczalną membranę (osmoza odwrotna lub nanofiltracja)
Korzyści dla środowiska	Eliminacja lotnych związków organicznych oraz dużych lub ogniotrwałych AOX, lub ładunków ChZT przed obróbką biologiczną, możliwa regeneracja materiału	Szczególnie eliminacja lotnych związków chlorowanych przed obróbką biologiczną strumienia ścieku, możliwa regeneracja materiału	Skuteczna eliminacja fenoli, związków halogenowych (AOX) przed obróbką biologiczną. Wydajność eliminacji [15, Köppke, 2000]: Fenole: >92% AOX: >91%	Eliminacja dużych lub ogniotrwałych ładunków AOX lub ChZT przed obróbką biologiczną	Zwiększenie stężenia lub wysalanie strumieni ścieków o dużych lub ogniotrwałych ładunkach ChZT lub AOX przed dalszą obróbką (zazwyczaj spalaniem)
Dane operacyjne	W zależności od zadania oddzielenia	W zależności od zadania oddzielenia	Desorpcja naładowanego węgla aktywnego na lub poza terenem zakładu	Przykładowe rozpuszczalniki to lekki olej surowy, toluen, pentan, heksan	W zależności od zadania oddzielenia

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	Duże zużycie energii w przypadku konieczności zastosowania szczytowej destylacji dużych ilości wody w celu osiągnięcia żądanych stężeń	Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska zależą od obróbki gazu odpędzającego (np. kondensacji, spalania)	Należy rozważyć warianty utylizacji dla naładowanego węgla aktywnego lub materiału pod desorpcji	W zależności od obróbki ekstrahentu (np. spalanie lub odparowanie/spalanie)	W zależności od obróbki otrzymanego stężonego strumienia ścieku
Stosowalność	Metoda odpowiednia dla związków lotnych, nieodpowiednia w przypadku konieczności destylacji szczytowej większych ilości wody	Ograniczona do związków lotnych	Inne substancje skażające również ulegają adsorpcji i w ten sposób zmniejszają wydajność, a zatem metoda używana także jako etap polerowania po biologicznej obróbce	Metoda nieodpowiednia dla niskich stężeń substancji skażającej	Metoda odpowiednia dla zwiększenia stężenia i wysalania. Mała selektywność dla AOX
Ekonomia	<p>Przykład: Zwiększenie stężenia przed spalaniem (1995)</p> <p>Ładunek organiczny: 25 % ciężaru</p> <p>Prędkość przepływu: 15 ton/dzień</p> <p>Eliminacja 5% ładunku i 78% objętości przez destylację, aby doprowadzić do obniżenia całkowitych kosztów o 10%</p>	<p>Przykład: produkt pośredni dla herbicydu (1995)</p> <p>Prędkość przepływu: 4 m³/godz.</p> <p>Stężenie: 70 mg AOX/l</p> <p>Redukcja do <1 mg AOX/l</p>		Koszty zależą od ceny za rozpuszczalnik i potencjalnego użycia wartości kalorycznej	Niższe koszty energii w porównaniu z metodami termicznymi
<p>120 EUR (230 DEM)/kg AOX, w tym dalsze utlenianie katalityczne</p>		<p>750 EUR (1400 DEM)/kg AOX</p> <p>Ługowanie związków chloro-aromatycznych za pomocą i-dekanolu:</p> <p>Prędkość przepływu: 28 m³/godz.</p> <p>AOX: 150 – 1500 mg/l</p> <p>Koszty obejmują odparowanie, spalanie osadów i obróbkę biologiczną:</p> <p>5,75 EUR (11,24 DEM)/m³ (2000)</p>			

Cel wdrożenia	Odciążenie etapu biologicznej obróbki z ładunków ChZT/AOX niską zdolnością do biologicznej degradacji lub działaniem hamującym/toksycznym				
Odniesienia	Zbyt wiele odniesień, aby je tutaj wymienić	*047B*, *082A,I*, *020A,I*	*009A,B,D*,	*069B*, *047B*	
	[33, DECHEMA, 1995]; [31, Komisja Europejska, 2003]; [15, Köppke, 2000] oraz odniesienia tam zawarte				

4.3.7.2 Obróbka wstępna strumieni ścieków przez utlenianie

	Spalanie ścieków	Utlenianie chemiczne	Utlenianie na mokro w czynniku kwasowym	Utlenianie na mokro pod niskim ciśnieniem	Utlenianie na mokro w czynniku zasadowym
Opis	Całkowite utlenianie ładunku organicznego przez spalanie wraz z paliwem pomocniczym. Warunki autotermiczne są możliwe powyżej 50 – 100 g/l ChZT	Całkowite lub częściowe utlenianie organicznych substancji skażających ozonem lub H ₂ O ₂ wspartym światłem UV lub katalizatorami (np. środek Fentona)	Utlenianie organicznych substancji skażających za pomocą powietrza, po którym zazwyczaj następuje obróbka biologiczna	Częściowe utlenianie organicznych substancji skażających za pomocą powietrza lub czystego O ₂ i katalizatora, po którym zazwyczaj następuje obróbka biologiczna	Częściowe utlenianie organicznych substancji skażających za pomocą powietrza lub O ₂ , po którym zazwyczaj następuje obróbka biologiczna
Korzyści dla środowiska	Całkowita eliminacja ładunków organicznych o niskiej degradalności lub właściwościach toksycznych	Eliminacja ładunków organicznych o niskiej degradalności lub właściwościach toksycznych, lub zwiększenie zdolności do biologicznej degradacji	Eliminacja ładunków organicznych o niskiej degradalności lub właściwościach toksycznych	Zwiększenie zdolności do biologicznej degradacji ładunku organicznego: Eliminacja ChZT 80% Eliminacja AOX 90%	Eliminacja ładunków organicznych o niskiej degradalności lub właściwościach toksycznych

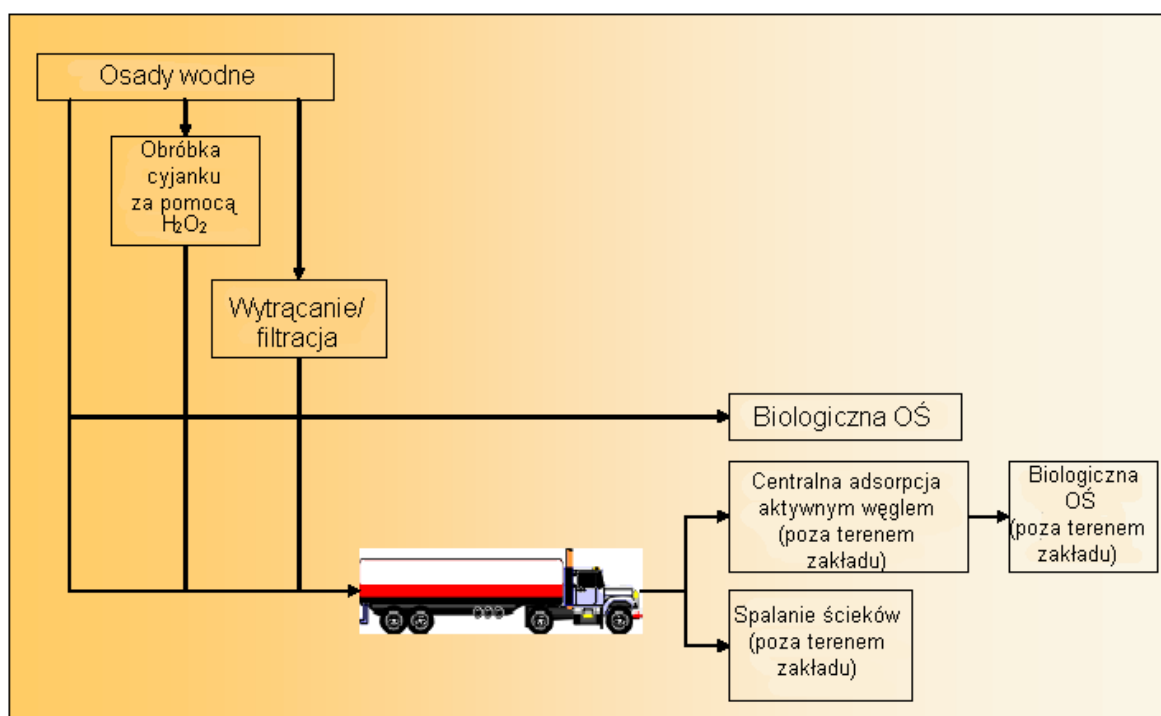
Dane operacyjne	1200 °C w przypadku spalania związków halogenowych	W celu zapoznania się z przykładem zobacz rozdział 4.3.8.2.	<ul style="list-style-type: none"> Temperatura: 175 – 325 °C Ciśnienie 20 -200 bar Czynnik kwasowy 	Kolumna barbotażowa: Temperatura: 120 – 220 °C Ciśnienie 3 -25 bar Katalizator: sole Fe, chinony	Temperatura: 250 – 320 °C Ciśnienie 100 - 150 bar Czynnik zasadowy
Skutki przeniesienia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	<ul style="list-style-type: none"> Zużycie energii w sytuacji zastosowania metody nieautotermicznej Możliwy wymóg dla obróbki gazu wylotowych 	<ul style="list-style-type: none"> Zużycie reagentów Ubytek Fe do ścieków Zużycie energii 	<ul style="list-style-type: none"> Zużycie energii Potencjał do tworzenia dioksyn 	<ul style="list-style-type: none"> Zużycie energii Potencjał do tworzenia dioksyn 	<ul style="list-style-type: none"> Zużycie energii
Stosowalność	Metoda odpowiednia (autotermiczna) przy ChZT powyżej 50 -100 g/l, w alternatywnym wariancie poprzedzona etapem nakierowanym na zwiększenie stężenia lub przeprowadzona z użyciem pomocniczego paliwa	Ograniczona do związków lotnych	Duża zawartość soli może wymagać zastosowania etapu odsalania (membranowe lub ekstrakcyjne), problemem może być korozja	<u>Wkład:</u> Zawartość chlorku do 5% ChZT > 10000 mg/l	Brak problemów z korozją do zawartości soli 8,5% udziału wagowego
Ekonomia	Typowe koszty: 530 EUR (1000 DEM)/t ścieków (1995)	<p>Przykład całkowitego utleniania (1995): Stosunek ChZT/AOX: 20:1 Zużycie H₂O₂: 2,125 kg/kg ChZT 42,5 kg/kg AOX przy 1,1 EUR (2 DEM)/kg H₂O₂ (100 %)</p> <p>W celu zapoznania się z dodatkowymi kosztorysami zobacz rozdział 4.3.8.2</p>	Specjalne materiały konstrukcyjne, np. wykorzystanie tytanu może pociągać za sobą duże koszty [62, komentarze D1, 2004]	Niższe koszty w porównaniu do oksydacji na mokro ze względu na prostsze wymogi materiałowe	0,6 – 0,7 EUR/kg ChZT, w tym obniżenie wartości
	Porównanie kombinacji (1995) 40 ton ścieków/dzień		Typowe koszty: 530 EUR (1000 DEM)/t ścieków (1995) (bez odsalania)		

	Destylacja + spalanie 67 EUR (125 DEM)/m ³	Utlenianie częściowe + obróbka biologiczna 41 EUR (76 DEM)/m ³			
Cel wdrożenia	Odciążenie etapu biologicznej obróbki z ładunków ChZT/AOX niską zdolnością do biologicznej degradacji lub działaniem hamującym/toksycznym				
Odniesienia	*001A,I*, *019A,I*, *023A,I*, *047B*, *079D*, *080I*, *033L*, *036L*, *081A,I*, *042A,I*, *043A,I*, *091D,I*, *092B,I*	*004D,O*, *068B,D,I*, *108B,I*, *109A,V*, *110B*, *111A,I*, 112L, zobacz również rozdział 4.3.8.2	*015D,I,O,B*	*014V,I*, *033L*, *034A,I*, *035D*, *042A,I*, *046I,X*, *050D*	*078L*, *087I*, *088I,X*
	[90, 3V Green Eagle, 2004]; [92, Collivignarelli, 1999]; [33, DECHEMA, 1995]; [39, Bayer Technology Services, 2003]; [31, Komisja Europejska, 2003]; [15, Köppke, 2000], oraz odniesienia tam zawarte				

4.3.7.3 Warianty obróbki wstępnej dla strumieni ścieków na terenie zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych

Opis

Zakład *010A,B,D,I,X* zaplanował różne warianty obróbki wstępnej, aby poradzić sobie z poszczególnymi rodzajami strumieni ścieków. Rysunek 121 przedstawia przegląd tych wariantów. Warianty standardowe obejmują obróbkę biologiczną, adsorpcję aktywnym węglem i spalanie ścieków. Dodatkowe etapy stosuje się, gdy ściek zawiera cyjanki (obróbka za pomocą H₂O₂) lub metale ciężkie (wytrącanie/filtracja). Typowe przykłady przydzielania strumieni ścieków przedstawiono w tabeli 101 (decydujący parametr/przyczyna została pogrubiona).



Rysunek 121. Warianty obróbki wstępnej/obróbki ustalone przez zakład *010A,B,D,I,X*

Warianty (wstępnej) obróbki		Jedno stka	Przed (wstępną) obróbką	Po (wstępnej) obróbce	Objętość poddana wstępnej obróbce	Komentarz
Obróbka biologiczna	ChZT	mg/l	2880	22	4 m ³ /dzień	99% eliminacja
	OWO		855	11		
Adsorpcja na aktywnym węglu	ChZT		21630	1081	20 m ³ /dzień	
	DOC		12600	2016		
	AOX		1100	99		
	ChZT		18000	55	11 m ³ /dzień	
	DOC	9700	11			
	AOX	2900	10			
Obróbka cyjanku	ChZT	28700	24200	16 m ³ /dzień	Względy zdrowotne i względy bezpieczeństwa	
	DOC	12500	11450			
	AOX	1650	1540			

	CN ⁻	ppm	280	5		
Wytrącanie/filtracja	Ni	mg/l	950	9.9		

Tabela 101. Typowe przykłady przydzielenia strumieni ścieków do wariantów obróbki (pogrubiono decydujący parametr/powód)

Korzyści dla środowiska

- Ustalone warianty obróbki wstępnej/obróbki umożliwiają operatorowi obsłużyć strumienie ścieków według ich właściwości
- Odciążenie biologicznej OŚ.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii i reagentów w stosowanych technikach.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. Z powodzeniem na terenach zakładów związków organicznych głęboko przetworzonych stosuje się różnorodne inne kombinacje wariantów obróbki .

Ekonomika

Ekonomika stosowanych wariantów obróbki. Uniknięto wysokich kosztów inwestycyjnych poprzez zastosowanie rozwiązań poza terenem zakładu, co umożliwia również zmianę strategii w przyszłości.

Cel wdrożenia

- Odpowiednia obróbka strumieni ścieków
- Odciążenie biologicznej OŚ.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *010A,B,D,I,X*

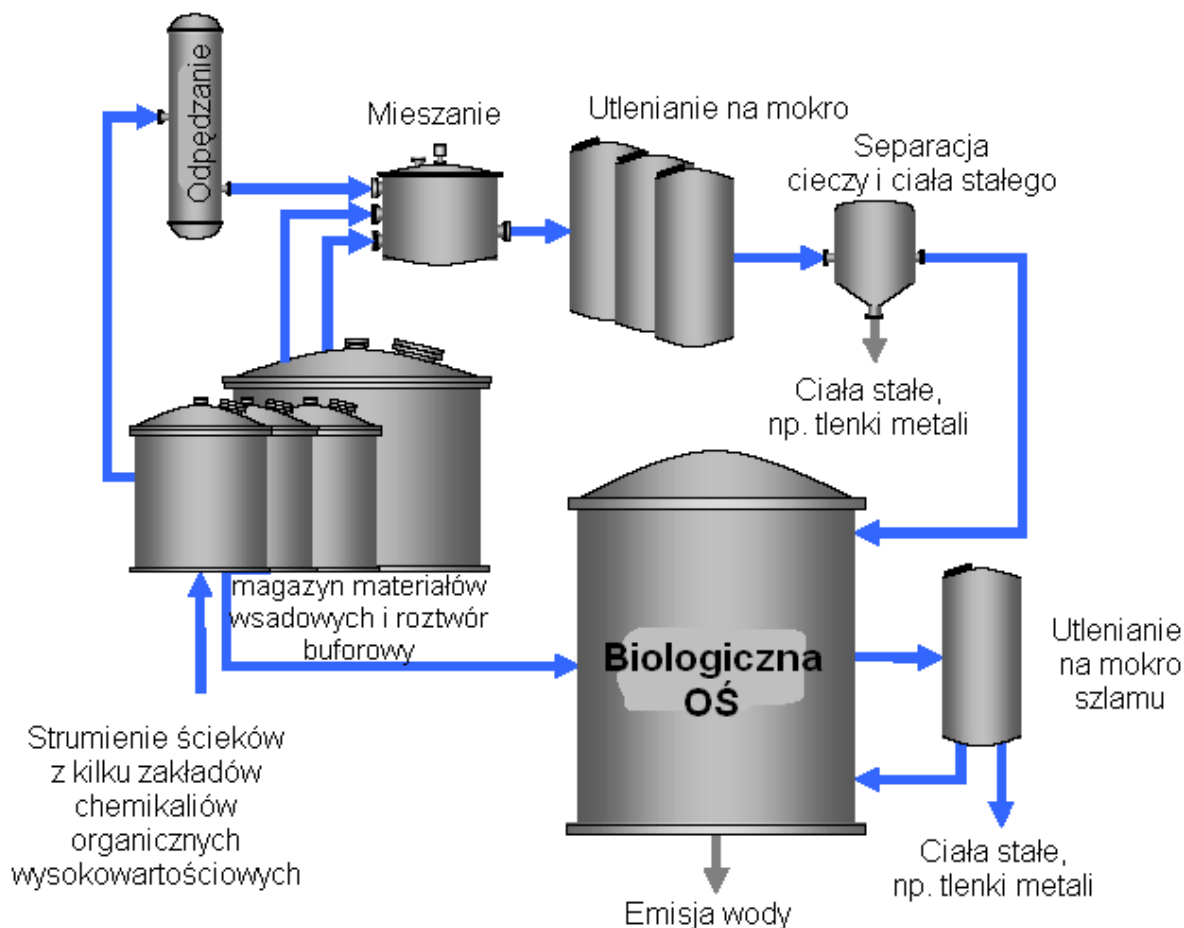
4.3.7.4 Łączna obróbka wstępna strumieni ścieków przez utlenianie na mokro za pomocą O₂

Opis

Zakład *088I,X* steruje platformą obróbki ścieków, która oferuje warianty utleniania na mokro stężonych strumieni ścieków, biologicznej obróbki i utleniania na mokro szlamu (zobacz rysunek 122). W instalacjach, gdzie jest to wymagane, z poszczególnych strumieni ścieków można usunąć rozpuszczalniki w celu umożliwienia utleniania na mokro. Mieszanie pozwala na szeroki zakres materiałów wsadowych i autotermiczną pracę utleniania na mokro podczas normalnej eksploatacji. Utleniania strumieni ścieków na mokro eliminuje około 80% ładunku ChZT, gdzie pozostały ładunek ChZT jest wysoce zdolny do biologicznej degradacji (związki organiczne o małej wadze cząsteczkowej). Przekształcenie ważnych związków (np. aktywnych składników) jest bardzo

wysokie (zazwyczaj >99%). Ostatecznie wszystkie ścieki poddawane są obróbce w biologicznej OŚ. Metale ciężkie oddziela się po utlenianiu na mokro jako tlenki metali. W sumie (utlenianie na mokro i obróbka biologiczna), uzyskuje się średnią eliminację ChZT >99%. Obróbce poddaje się również szlam z biologicznej obróbki, ale w mniej ostrych warunkach (niska zawartość wody). Odcieki z utleniania na mokro szlamu są doprowadzane z powrotem do biologicznej oczyszczalni.

Tabela 102 podaje wybrane przykłady wstępnej obróbki strumieni ścieków przez utlenianie na mokro.



Rysunek 122. Obróbka łączna przez utlenianie na mokro za pomocą O₂

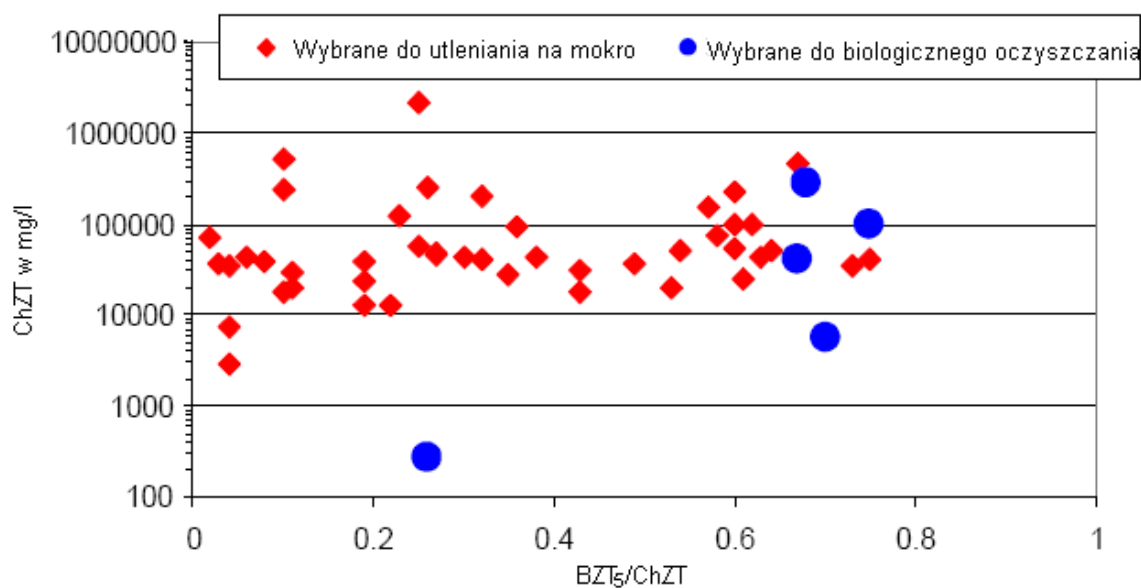
Główne kryteria w rozpatrywaniu strumienia ścieków dla utleniania na mokro to:

- Strumień ścieku zawiera aktywne składniki z produkcji API lub biocydów/środków ochrony roślin
- Strumień ścieku hamuje nityfikację w biologicznej OŚ (hamowanie traktowane jest jako problematyczne od 20% w górę)
- Strumień ścieku zawiera słabo degradowany ładunek organiczny
- Strumień ścieku zawiera duży ładunek ChZT. Niezależnie od zdolności do degradacji biologicznej, duże ładunki ChZT są skuteczniej (i bardziej opłacalnie) obrabiane przez utlenianie na mokro
- Strumień ścieku zawiera metale ciężkie
- Strumień ścieku zawiera cyjanki. Cyjanki nie stanowią problemu, gdyż utlenianie na mokro przebiega w warunkach pH 12 -13.

Rysunek 123 przedstawia przykłady oceny strumieni ścieków i podjęte na ich podstawie odpowiednie decyzje.

	Pierwotna próbka	Utlenianie na mokro	
		Przed	Po
	mg/l		
Żółte wody płuczkowe z produkcji biocydów			
Chlorowane i nitrowane benzotrifluorki	9700		<15
ChZT	23600	21991	3435
Chlorek	7090	4727	4963
Rozpuszczalniki	470	470	470
Produkcja antybiotyków			
ChZT	70388	32214	3856
BZT ₅		582	2642
BZT ₅ /ChZT		0.02	0.69
Kjeldahl N		39060	32970
Zawiesiny ciał stałych		16160	4556
Rozpuszczalniki	284	209	199
Produkcja antybiotyków			
ChZT	1570	1486	191
BZT ₅	580	549	162
BZT ₅ /ChZT	0.37	0.37	0.85
Rozpuszczalniki	52	48	18
Produkcja API			
ChZT	54000	25700	6000
OWO	30000	15000	830
BZT ₅	2000	1000	150
BZT ₅ /ChZT	0.04	0.04	0.03
Cyjanki	35000	17500	<1
Chlorki	85000	42500	42500
Azotan	<1	<1	7500

Tabela 102. Przykłady i wyniki dla strumieni ścieków poddanych obróbce utleniania na mokro za pomocą O₂



Rysunek 123. Wyniki oceny strumieni ścieków z zewnętrznego źródła

Korzyści dla środowiska

- Wysoce wydajne połączenie obróbki wstępnej i oczyszczania biologicznego strumieni ścieków
- Wysoce wydajna eliminacja składników aktywnych, ładunków organicznych wykazujących słabą zdolność do degradacji, metali ciężkich, AOX oraz CHC
- Ponadto rozwiązano problem związany ze szlamem.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Zużycie O_2
- Chemikalia do regulacji pH
- Energia do pompowania

Dane operacyjne

Tabela 103 przedstawia przegląd danych operacyjnych dotyczących utleniania na mokro strumieni ścieków.

Stosowalność

Instalacja jest bardzo elastyczna i zapewnia wariant obróbki wstępnej dla szerokiego zakresu strumieni ścieków. Układ dla pojedynczej jednostki jest możliwy od 2 do 25 m³/godz. Względnie wysokie koszty inwestycyjne znajdują lepsze uzasadnienie dla dużych zakładów wielofunkcyjnych lub, jak w tym przykładzie, wspólnej obróbki wstępnej. Niskie koszty obróbki sprawiają, że utlenianie na mokro za pomocą O_2 stanowi atrakcyjną alternatywę dla biologicznego oczyszczania strumieni ścieków zawierających duże ładunki ChZT. Do zawartości soli 8,5% stosunku wagowego nie występują żadne problemy z korozją.

Inne przykłady, gdzie stosuje się lub planuje utlenianie na mokro za pomocą O_2 :

- *042A,I*: zobacz rozdział 4.3.7.11
- *102X*: platforma wspólnej obróbki w budowie.

Utlenianie na mokro za pomocą O ₂			
Kryteria materiałów wsadowych	ChZT	1000 – 15000 mg/l	Dodatkowo możliwe jest mieszanie
	Średni wkład ChZT	40000 mg/l	
	Lotne związki organiczne (rozpuszczalniki)	do 2000 mg/l	Jako wariant oferowane jest odpędzanie
	Chlorek, bromek	Do 85000 mg/l	Dodatkowo możliwe jest mieszanie
Warunki procesu	Tryb	Ciągły, autotermiczny	
	Przerób	18 m ³ /godz.	
	pH	12 – 13	
	Temperatura	Około 300 °C	
	Ciśnienie	Około 100 – 150 bar	
Rozpuszczalniki poddane reekstrakcji	Zewnętrzna utylizacja		
Gaz odlotowy	Temperatura	60 °C	
	Obróbka	Płukanie, utleniania termiczne z regeneracją energii	
Uzysk	Średnia eliminacja ChZT	80%	
	Średnia zdolność do biologicznej degradacji	> 95%	

Tabela 103. Dane operacyjne dla utleniania na mokro za pomocą O₂ na terenie zakładu *088I,X*

Ekonomika

- Duże koszty inwestycyjne
- Niskie koszty eksploatacji
- Utlenianie na mokro: 0,20 EUR – 0,25/kg ChZT.

Cel wdrożenia

Potrzeba wydajnej obróbki wstępnej w uzupełnieniu do oczyszczania biologicznego.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[90, 3V Green Eagle, 2004], [91, Serr, 2004], [92, Collivignarelli, 1999], *088I,X*, *087I*

4.3.7.5 Obróbka wstępna w zakładach produkcyjnych dla biocydów/środków ochrony roślin

Opis

Produkcja biocydów i środków ochrony roślin może pociągać za sobą duże stężenia składników aktywnych w odprowadzanych ściekach i wysokie wartości toksyczności dla ryb i rozwielitek (zobacz rozdział 4.3.8.18). Stwierdzono szczytkowe dzienne średnie ładunków po przeprowadzeniu ostatniej obróbki w przedziale od 5 do 500 g/d na substancję, podczas gdy inne wytwarzane składniki aktywne były poniżej poziomu wykrycia. Ścieki z powstawania produktu mogą wywoływać podobny wpływ na biologiczne OŚ, nawet jeśli takie ścieki podlegają utylizacji

za pośrednictwem firm zajmujących się utylizacją odpadów i są od nich odprowadzane po zakończeniu obróbki. Dlatego też ścieki powstałe z produkcji biocydów/ środków ochrony roślin są współcześnie poddawane wstępnej obróbce zwłaszcza za pomocą odpędzania/ługowania, hydrolizy ciśnieniowej, utleniania na mokro lub adsorpcji na aktywnym węglu. Procesy te przedstawiono zgodnie z przykładami w tabeli 105.

Korzyści dla środowiska

- Ochrona biologicznych OŚ
- Ochrona wód odbiorczych przed działaniem toksycznym oraz uporczywymi substancjami.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii i reagentów do obróbki wstępnej.

Dane operacyjne

Tabela 104 przedstawia dane na temat eksploatacji i wydajności dla etapu ozonolizy:

Ozonoliza	2,5 m ³ /godz., 15000 m ³ /rok	
	Przed obróbką	Po obróbce
AOX	50 mg/l	<20 mg/l
Degradalność	60%	90%
OWO	Raczej bez zmian	

Tabela 104. Dane operacyjne i wydajność ozonolizy

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Koszty inwestycyjne dla ozonolizy: 1000000 EUR (2001).

Cel wdrożenia

Zapisy dotyczące AOX w wyciekach.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[53, UBA, 2004], [67, UBA, 2004], *047B*

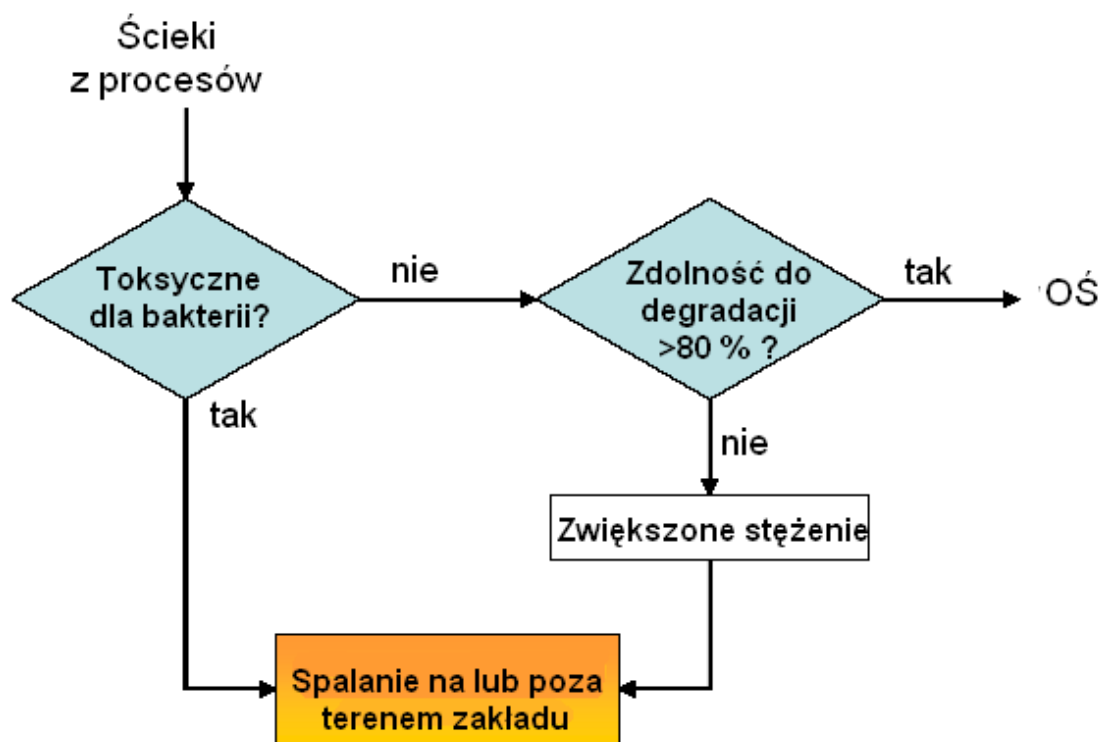
Przykłady [67, UBA, 2004], [68, Anonymous, 2004]			Obróbka wstępna							
Produkcja	Procesy jednostkowe	Odpad	Ługowanie	Odpędzanie	Ozonoliza	Utlenianie na mokro	Adsorpcja na aktywnym węglu	Spalanie	Wytrącanie/filtracja	
1	Estry kwasu fosforowego		Wszystkie strumienie ścieków	X	X					Spalanie ekstraktu, ekstrakcja za pomocą tego samego rozpuszczalnika, co używany do reakcji, końcowe biologiczne oczyszczanie na i poza terenem zakładu
2	Produkt pośredni dla insektycydu		Wszystkie strumienie ścieków		X	X				Następnie biologiczne oczyszczanie na terenie zakładu
3	Insektycyd		Wszystkie strumienie ścieków				X		X	
4	Środek ochrony roślin	Estryfikacja, Sprzęganie, Przegrupowanie	Ług macierzysty: 28 m ³ ChZT 18.5 g/l (500 kg/dzień) AOX 1.4 g/l (40 kg/dzień)				X	X		Ług macierzysty zawiera cyjanek, natomiast po obróbce wstępnej następuje oczyszczanie biologiczne. Całkowita eliminacja dla ChZT i AOX wynosi 93%. Regeneracja rozpuszczalnika przez dwuetapową destylację.
5	Produkt ochrony roślin	Podstawienie	Ług macierzysty						X	Następnie biologiczne oczyszczanie i spalanie osadu
6	Produkt ochrony roślin	Dehydratacja, cyklizacja	Ług macierzysty z separacji faz	X						Następnie biologiczne oczyszczanie i wieloetapowa ekstrakcja z częściową regeneracją poekstrakcyjnego składnika aktywnego
7	Herbicyd mocznikowy	Addycja	Nadmiarowy ług macierzysty					X		Większość ługu macierzystego ulega ponownemu wprowadzeniu do obiegu
8	Herbicyd	Addycja, podstawienie	Woda deszczowa jeśli AOX >5 mg/l lub herbicyd >10 µg/l					X		

Tabela 105. Obróbka wstępna strumieni ścieków z produkcji biocydów/produktów ochrony roślin

4.3.7.6 Zarządzanie strumieniami ścieków (1)

Opis

Decyzja odnośnie tego, czy dany strumień ścieku można przekazać bezpośrednio do OŚ jest ważną kwestią dla wielofunkcyjnego zakładu. Istotnymi kryteriami są toksyczny wpływ na aktywny szlam i zdolność do biologicznej eliminacji ładunku organicznego.



Rysunek 124. Zarządzanie strumieniami ścieków na terenie zakładów odniesienia

Korzyści dla środowiska

- Ważne kryteria decyzyjne dla zarządzania strumieniami ścieków w zakładzie API
- Metoda mająca na celu zapewnienie dużej stabilności operacyjnej biologicznej OŚ
- Uniknięcie wkładu do OŚ niezdolnego do degradacji
- Osiągalna całkowita eliminacja ChZT > 95% (średnia roczna z 2003 r.)
- Metoda nakierowana na osiągnięcie eliminacji BZT 99,8% (średnia roczna).

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii do spalania.

Dane operacyjne

Zdolność do degradacji określona testem Zahn-Wellens'a.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. Spalanie nie jest jedynym wariantem obróbki wstępnej. Aby zapoznać się z innymi przykładami zobacz rozdział 4.3.7.1 oraz 4.3.7.2.

Ekonomika

Przechowywanie, koszty zwiększenia stężenia i spalania.

Cel wdrożenia

- Stabilność OŚ
- Wartości graniczne emisji dla ładunku organicznego z OŚ.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

015D,I,O,B, *023A,I*, *027A,I*, *028A,I*, *029A,I*, *030A,I*, *031A,I*, *032A,I*

4.3.7.7 Zarządzanie strumieniami ścieków (2)

Opis

Decyzja odnośnie tego, czy dany strumień ścieku można przekazać bezpośrednio do OŚ jest ważną kwestią dla wielofunkcyjnego zakładu. Istotnymi kryteriami są toksyczny wpływ na aktywny szlam i ogniotrwałą część ładunku organicznego. Standardowo, zakład *068B,D,I* uwzględnia wszystkie strumienie ścieków ze zdolnością do biologicznej eliminacji <80% dla obróbki wstępnej.

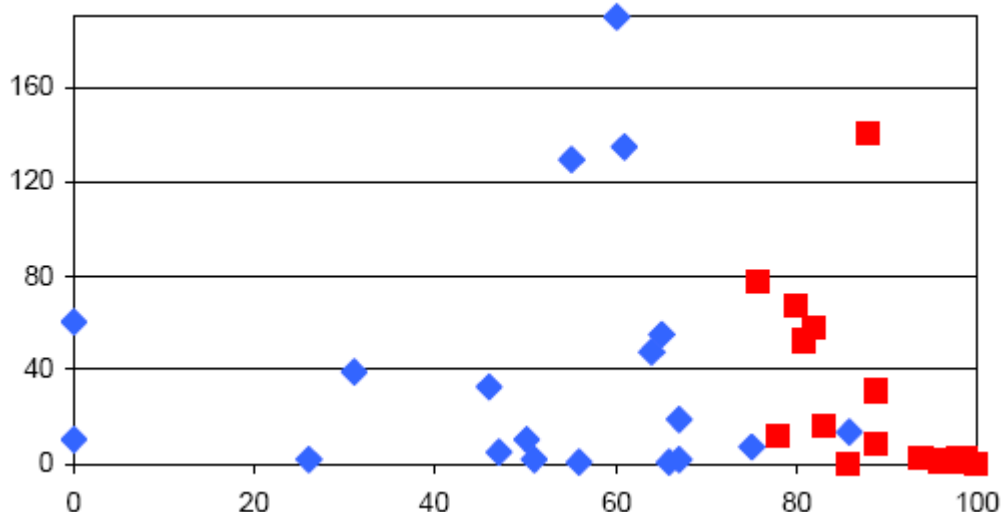
Do innych kryteriów należą:

- Hamowanie bakterii
- Substancje priorytetowe
- Substancje karcinogenne
- Metale ciężkie.

Na terenie zakładu dostępne są następujące warianty obróbki wstępnej:

- Flokulacja, filtracja/chemiczne utlenianie
- Niszczenie kompleksów metali ciężkich
- Wytrącanie, filtracja dla metali ciężkich.

Rysunek 125 przedstawia decyzje podjęte w zakładzie odniesienia. Wyjątki o zdolności do eliminacji biologicznej większej niż 80% występują w przypadkach, gdzie stosuje się jeden z pozostałych kryteriów prowadzący do obróbki wstępnej. Wyjątki o zdolności do eliminacji biologicznej mniejszej niż 80% występują tam, gdzie utlenianie chemiczne nie prowadzi do wystarczających rezultatów (eliminacja OWO lub zwiększona zdolność do degradacji biologicznej).



Pionowo: ładunek ogniotrwałego OWO/seriej w kg
 Poziomo: Zdolność do biologicznej eliminacji w %

Na niebiesko: do oksydacyjnej obróbki wstępnej, na czerwono: do OŚ

Rysunek 125. Decyzja podjęta w zakładzie odniesienia

Korzyści dla środowiska

- Ważne kryteria decyzyjne dla zarządzania strumieniami ścieków w zakładzie API
- Metoda mająca na celu zapewnienie dużej stabilności operacyjnej biologicznej OŚ
- Eliminacja OWO o niskiej zdolności do degradacji przed biologicznym oczyszczaniem
- Zwiększona zdolność do biologicznej degradacji organicznego wkładu do OŚ.

Tabela 106 przedstawia wpływ wstępnej obróbki na zdolność do biologicznej eliminacji ładunku organicznego w całym wycieku.

Rok	Zdolność do biologicznej degradacji strumieni ścieków wybranych do obróbki wstępnej		Zdolność do biologicznej eliminacji całego wycieku przed obróbką biologiczną
	Przed obróbką	Po obróbce	
2001	60%	81%	91%
2002	64%	78%	92%

Tabela 106. Zdolność do degradacji/zdolność do eliminacji całego wycieku po obróbce wstępnej poszczególnych strumieni ścieków

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie reagentów i energii do obróbki wstępnej.

Dane operacyjne

Zdolność do biologicznej degradacji strumieni ścieków określana jest przez test przesiewowy organizacji OECD, natomiast zdolność do biologicznej eliminacji całego wycieku przed obróbką wstępną określa się przez test wewnętrznej zdolności do biologicznej degradacji (zobacz również rozdział 2.4.2.4 oraz 4.3.1.3).

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Koszty obróbki wstępnej.

Cel wdrożenia

- Stabilność OŚ
- Graniczne wartości emisji dla zdolności do biologicznej eliminacji organicznego wkładu do OŚ.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *068B,D,I*

4.3.7.8 Zarządzanie strumieniami ścieków (3)

Opis

Decyzja odnośnie tego, czy dany strumień ścieku można przekazać bezpośrednio do OŚ jest ważną kwestią dla wielofunkcyjnego zakładu. Istotnymi kryteriami są toksyczny wpływ na aktywny szlam i zwłaszcza ogniotrwałą część ładunku organicznego. Standardowo, zakład *0089A,I* uznaje wszystkie strumienie ścieków ze zdolnością do biologicznej eliminacji <80% z testu Zahn-Wellensa jako przeznaczone do utylizacji.

Mniejszy ładunek ogniotrwały w wycieku pozwala zakładowi wykorzystywać w sposób wydajny końcowy filtr aktywnego węgla jako zabezpieczenia przed AOX (adsorbowanymi organicznie związanymi chlorowcami).

Korzyści dla środowiska

- Ważne kryteria decyzyjne dla zarządzania strumieniami ścieków w zakładzie związków organicznych głęboko przetworzonych
- Metoda mająca na celu zapewnienie dużej stabilności operacyjnej biologicznej OŚ
- Eliminacja OWO o niskiej zdolności do degradacji przed biologicznym oczyszczaniem

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska wywołane przez technikę utylizacji

Dane operacyjne

Zdolność do degradacji strumieni ścieków określona testem Zahn-Wellens'a.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Koszty utylizacji.

Cel wdrożenia

- Stabilność OŚ
- Mniejsze emisje ogniotrwałego ładunku organicznego.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

068B,D,I

4.3.7.9 Strumienie ścieków przeznaczone do obowiązkowej obróbki wstępnej lub utylizacji

Opis

W pewnych przypadkach ze względu na charakterystyczne właściwości (np. wysoką toksyczność) niektóre ługi macierzyste (zobacz tabelę 107) nie powinny być poddawane obróbce w biologicznych OŚ i wymagają obróbki wstępnej (regeneracji lub redukcji zanieczyszczeń) lub utylizacji (spalanie).

Strumień ścieku	Istotne parametry	Odniesienie
Ługi macierzyste z halogenowania	Duże ładunki AOX (adsorbowane organicznie związane chlorowce) ze względu na reakcje uboczne, toksyczność	*001A,I*, *006A,I*, *007I*, *017A,I*, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*, *023A,I*, *024A,I*, *027A,I*, *028A,I*, *029A,I*, *030A,I*, *030A,I*, *031A,I*, *032A,I*
Wody procesu, kondensaty i regeneraty z wytwarzania aktywnych składników wykazujących toksyczność dla bakterii	Toksyczność wobec bakterii, zagrażająca lub zmniejszająca funkcjonalność biologicznej OŚ	[15, Köppke, 2000]
Strumienie ścieków z produkcji lub powstawania aktywnych składników	Pozostałe poziomy toksyczności po obróbce w biologicznej OŚ, wyrażone jako np. LID _F , LID _D , LID _A	[62, komentarze D1, 2004]
Zużyte kwasy, np. z sulfonowań, nitracji	Zwykle duże ładunki ChZT o niskiej zdolności do biologicznej eliminacji	[15, Köppke, 2000], *026E*, *044E*, *045E*

Tabela 107. Strumienie ścieków przeznaczone do obowiązkowej obróbki wstępnej lub utylizacji

Korzyści dla środowiska

- Odciążenie biologicznej OŚ z wkładu toksycznego/hamującego/o niskiej zdolności do degradacji
- Mniejsze ładunki AOX w wyciekach
- Mniejsza toksyczność wycieków
- Uniknięcie zubożenia wysoce kwasowych cząstek.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

W zależności od techniki wstępnej obróbki.

Dane operacyjne

W zależności od techniki wstępnej obróbki.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Większe koszty obróbki wstępnej lub utylizacji.

Cel wdrożenia

Regeneracja surowca lub produktu. Zmniejszenie kosztów oczyszczania ścieków.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Zobacz tabelę 107.

4.3.7.10 Ogniotrwałe ładunki organiczne (1)

Opis

Decyzja odnośnie tego, czy dany strumień ścieku można przekazać bezpośrednio do OŚ jest ważną kwestią dla wielofunkcyjnego zakładu. Istotnym kryterium jest ładunek organiczny wywołany przez proces i jego część ogniotrwała, ponieważ przechodzi ona przez obróbkę biologiczną niezmienną:

$$\text{Ładunek ogniotrwały} = \text{ładunek organiczny} \times (100 - \% \text{ eliminacji})$$

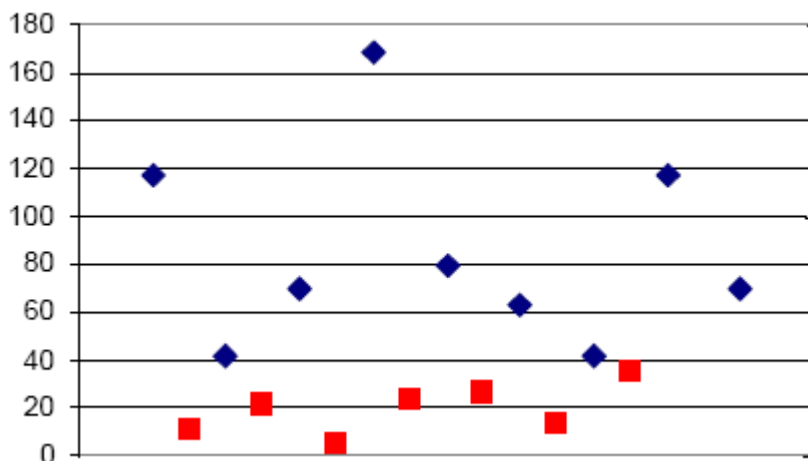
Ogniotrwałe ładunki OWO większe niż około 40 kg na okres (lub dzień) poddaje się obróbce utleniania (lub metodom, które osiągają porównywalną skuteczność) w górę strumienia biologicznej OŚ.

W celu zapoznania się z objaśnieniem zobacz przykład podany w tabeli 108:

Przykład: Sprzęganie oksydacyjne dwóch produktów pośrednich				
Wytrącanie, filtracja, mycie produktu				
	Ładunek OWO/okres	Eliminacja (Zahn-Wellens)	Ogniotrwały ładunek OWO/okres lub/dzień	Przeznaczenie
Ług macierzysty	180 kg	35 %	117 kg	Utlenianie na mokro
Woda płuczkowa	50 kg	65%	17,5 kg	OŚ

Tabela 108. Przykład oceny ogniotrwałego ładunku organicznego z procesu

Rysunek 126 przedstawia podjęte decyzje w zakładach odniesienia.



Pionowo: Ładunek ogniotrwałego OWO/okres w kg
Poziomo: Strumień ścieków

Na niebiesko: do obróbki wstępnej oksydacyjnej/ na czerwono: do OS

Rysunek 126. Decyzje podjęte w zakładach odniesienia

Korzyści dla środowiska

- Ważne kryterium decyzyjne dla zarządzania strumieniami ścieków wielofunkcyjnego zakładu
- Narzędzie, które umożliwia operatorom i władzom ustalenie priorytetów i skupienie na strumieniach odpadów o dużym potencjale redukcji
- Skuteczna strategia nawet dla zakładów z trudnymi mieszankami produktów
- Redukcja emisji ogniotrwałych ładunków organicznych, np. w przypadku zakładu *015D,I,O,B*, 98% eliminacja ogniotrwałego ładunku w segregowanych strumieniach ścieków.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

W celu zapoznania się ze skutkami przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska zobacz opis tekstowy na temat każdej z technik obróbki wstępnej.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana szczególnie w przypadkach, gdzie mieszanka produktu z wieloma strumieniami ścieków o słabej zdolności do degradacji wymaga ustalenia priorytetów zakładając, że nie jest możliwe, aby poddać wstępnej obróbce wszystkie strumienie ścieków.

W szczególnych przypadkach ograniczenia technologiczne mogą uniemożliwić obróbkę wstępną [62, komentarze D1, 2004]. Na przykład, ług macierzysty z produkcji produktu pośredniego dla barwnika wykazuje następujący ładunek ogniotrwałego OWO (zobacz również przykład 3 w tabeli 73):

- Od 70 do 90 kg (10 – 30% eliminacja zgodnie z testem Zahn-Wellens'a).

Pomimo tych wartości ług macierzysty poddaje się tylko obróbce w biologicznej OS. Nie stosuje się obróbki wstępnej ze względu na to, że:

- Nie jest możliwe utlenianie na mokro na terenie zakładu ze względu na osady oleiste na etapie zwiększonego stężenia
- Spalanie okazało się niewydajne ze względu na rzeczywiste stężenie OWO
- Nie jest możliwa utylizacja w formie kwasu odpadowego ze względu na stężenie H_2SO_4 od 20 – 25 % i rzeczywiste stężenie OWO.

Ekonomika

Dodatkowe koszty wynikające z zastosowania danej techniki obróbki wstępnej pomimo osiągnięcia pewnych korzyści. Ustalenie wariantów obróbki wstępnej dla strumieni odpadów występujących jedynie okazjonalnie (rzadka produkcja okresowa) jest z punktu widzenia ekonomicznego niewykonalne. W przypadku zakładu *015D,I,O,B*, strumienie odpadów uznaje się za zdatne do obróbki wstępnej, jeśli ładunek ogniotrwały przekracza 2 tony OWO na rok [99, komentarze D2, 2005].

Cel wdrożenia

Potrzeba zdefiniowania kryterium odcinającego.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

014V,I, *015D,I,O,B*

4.3.7.11 Ogniotrwałe ładunki organiczne (2)

Opis

Ze względu na niższe koszty i okres zwrotu kosztów szacowany na około 5 – 6 lat, zakład *042A,I* uwzględnia etapowe zastąpienie spalaniem ścieków poza terenem zakładu przez miejscowe utlenianie na mokro. Kandydatami do takiej obróbki wstępnej są strumienie ścieków o dużych ładunkach lub strumienie ścieków wykazujące toksyczne właściwości.

Jako podstawa planowania używa się typowych strumieni ścieków (do tej pory uznawanych za zdatne do spalania ścieków) z następującymi właściwościami:

- OWO: 15g/l lub więcej
- Objętość: 20 m³.

Korzyści dla środowiska

- Ważne kryterium decyzyjne dla zarządzania strumieniami ścieków wielofunkcyjnego zakładu
- Narzędzie, które umożliwia operatorom i władzom ustalenie priorytetów i skupienie na strumieniach odpadów o dużym potencjale redukcji
- Skuteczna strategia nawet dla zakładów z trudnymi mieszankami produktów
- Redukcja emisji ogniotrwałych ładunków organicznych

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

W celu zapoznania się ze skutkami przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska zobacz opis tekstowy na temat każdej z technik obróbki wstępnej.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Dodatkowe koszty wynikające z zastosowania danej techniki wstępnej obróbki, pomimo osiągnięcia pewnych korzyści.

Cel wdrożenia

Potrzeba znalezienia kryterium odcinającego.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *042A,I*

4.3.7.12 Ogniotrwałe ładunki organiczne (3)

Opis

Zakład *082A,I* uznaje spalanie ścieków za technikę przeznaczoną do odciążenia biologicznej OŚ od strumieni ścieków zawierających duże ładunki ogniotrwałe, zgodnie z poniższymi kryteriami:

- Zdolność do biologicznej eliminacji
- Ładunek ogniotrwały (OWO): 7,5 – 28 kg lub większy.

Korzyści dla środowiska

- Ważne kryterium decyzyjne dla zarządzania strumieniami ścieków wielofunkcyjnego zakładu
- Narzędzie, które umożliwia operatorom i władzom ustalenie priorytetów i skupienie na strumieniach odpadów o dużym potencjale redukcji
- Skuteczna strategia nawet dla zakładów z trudnymi mieszankami produktów
- Redukcja emisji ogniotrwałych ładunków organicznych

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

W celu zapoznania się ze skutkami przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska zobacz opis tekstowy na temat każdej z technik obróbki wstępnej.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Dodatkowe koszty wynikające z zastosowania danej techniki wstępnej obróbki, pomimo osiągnięcia pewnych korzyści.

Cel wdrożenia

Potrzeba znalezienia kryterium odcinającego.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *082A,I*

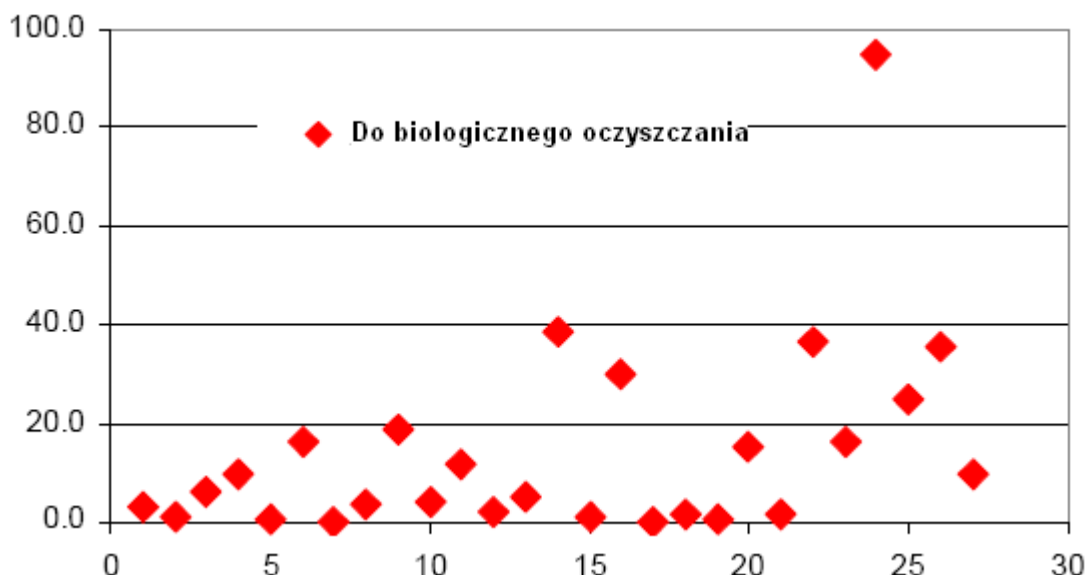
4.3.7.13 Ogniotrwałe ładunki organiczne (4)

Opis

Zakład *001A,I* uznaje spalanie ścieków za technikę przeznaczoną do odciążenia biologicznej OŚ od strumieni ścieków zawierających duże ładunki ogniotrwałe, zgodnie z poniższymi kryteriami:

- Zdolność do biologicznej eliminacji >80%
- Ładunek ogniotrwały (OWO): < 40 kg.

Rysunek 127 przedstawia decyzje podjęte w zakładzie *001A,I* (2002). Wyjątkiem od reguły jest ług macierzysty o ładunku ogniotrwałego OWO szacowanym na około 95kg/okres, ale wysoką zdolnością do biologicznej eliminacji.



Pionowo: ładunek ogniotrwałego OWO/okres w kg
Poziomo: Ługi macierzyste lub wody płuczkowe

Rysunek 127. Decyzje podjęte w zakładzie odniesienia

Uwaga: Przedstawiono tylko dane dla ługów macierzystych/wód płuczkowych poddawanych obróbce biologicznej, wody procesu o dużym ogniotrwałym ładunku organicznym uznano za zdadne do spalania

Korzyści dla środowiska

- Ważne kryterium decyzyjne dla zarządzania strumieniami ścieków wielofunkcyjnego zakładu
- Narzędzie, które umożliwia operatorom i władzom ustalenie priorytetów i skupienie na strumieniach odpadów o dużym potencjale redukcji
- Skuteczna strategia nawet dla zakładów z trudnymi mieszankami produktów
- Redukcja emisji ogniotrwałych ładunków organicznych

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

W celu zapoznania się ze skutkami przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska zobacz opis tekstowy na temat każdej z technik obróbki wstępnej.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Dodatkowe koszty wynikające z zastosowania danej techniki wstępnej obróbki, pomimo osiągnięcia pewnych korzyści.

Cel wdrożenia

Potrzeba znalezienia kryterium odcinającego.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

001A,I

4.3.7.14 Eliminacja AOX ze strumieni ścieków (1)

Opis

AOX to należycie określony parametr przesiewowy dla analizy halogenowych związków organicznych w wodnym roztworze, który stanowi podstawę dla rozwoju strategii doskonalenia. Głównymi źródłami strumieni odpadów z właściwym ładunkiem AOX są procesy/operacje obejmujące:

- Halogenowane rozpuszczalniki
- Halogenowane produkty pośrednie, produkty i produkty uboczne.

Eliminacja AOX ze strumieni ścieków może być przeprowadzona głównie przez stosowanie technik wstępnej obróbki dla ogniotrwałych ładunków organicznych lub określone techniki obróbki. Tabela 109 przedstawia przykład z zakładu *014V,I*.

	Przykłady dla strumieni z ładunkiem AOX	OŚ	
		Wkład AOX	Odprowadzone AOX
		Średnia dla 2000	

Utlenianie na mokro pod niskim ciśnieniem	120 mg/l AOX 16 m ³ /dzień	2710 kg 1,1 mg/l	339 kg 0,13 mg/l
	60 mg/l AOX 50 m ³ /dzień		
	i inne		
Hydroliza za pomocą NaOH	145 mg/l AOX 5 m ³ /dzień	2003: 0,9 mg/l	2003: 0,11 mg/l
	130 mg/l AOX 2 m ³ /dzień		
	i inne		

Tabela 109. Eliminacja i otrzymane emisje AOX po biologicznym oczyszczeniu ścieków

Korzyści dla środowiska

- Odciążenie biologicznej OŚ
- Mniejsza emisja halogenowych związków organicznych.

Inne przykłady otrzymanych poziomów wkładu do biologicznej OŚ i emisji z biologicznej OŚ podano w tabeli 110 i przedstawiono na rysunku 128.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii i reagentów na potrzeby stosowanych technik obróbki.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

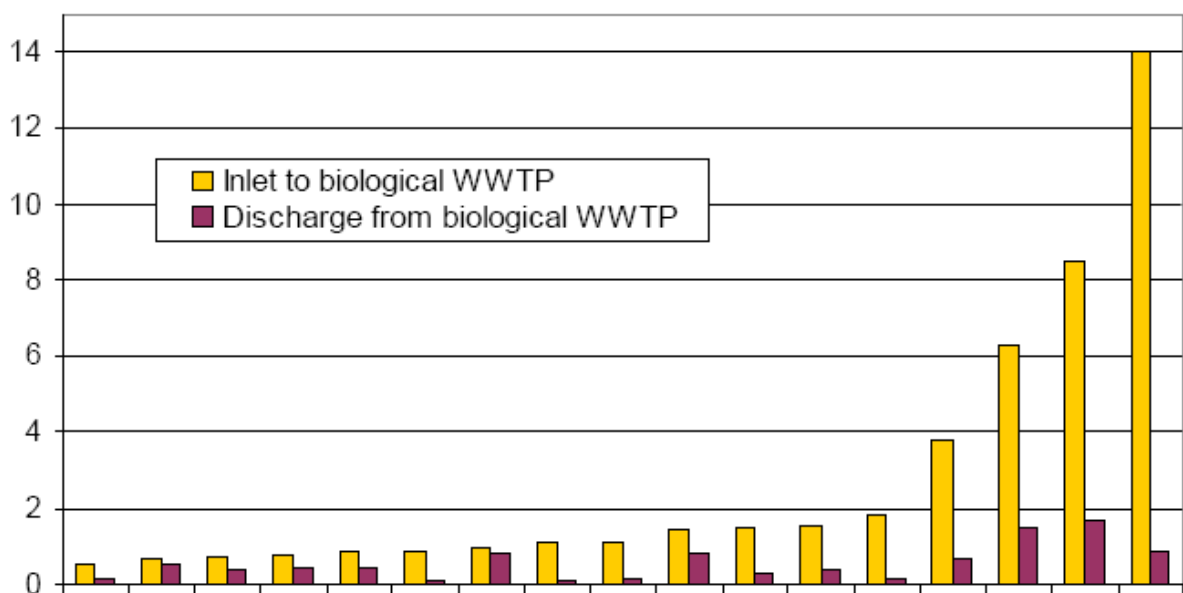
Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie. Hydroliza jest wydajna jedynie ze związkami organicznymi po halogenacji łańcucha bocznego [99, komentarze D2, 2005].

		Biologiczna OŚ	
		Wkład	Odprowadzenie
		Roczna średnia AOX mg/l	
009A,B,D (2000)	Centralny obiekt aktywnego węgla	1.1	0.16
009A,B,D (2002)		1.8	0.15
010A,B,D,I,X (2000)	Odpędzanie CI-CHC, destylacja strumieni ścieków	14 ^{a)}	0 ^{a)}
010A,B,D,I,X (2003)		3.8	0.68
011X (2000)	Destylacja strumieni ścieków	1.5	0.25
011X (2003)			0.14
012X (2000)	Utlenianie na mokro za pomocą H ₂ O ₂		0.3
012X (2003)			0.34
013A,V,X	Odpędzanie strumieni ścieków o dużych stężeniach oczyszczalnych AOX		0.4
015D,I,O,B	Utlenianie na mokro pod wysokim ciśnieniem, adsorpcja/ługowanie	8.5	1.7
055A,I	Odpędzanie CHC, adsorpcja do aktywnego węgla, spalanie	1.5	
059B,I	Adsorpcja do aktywnego węgla	4 - 8	

068B,D,I	Chemiczne utlenianie		1.5
069B	Ługowanie	8	
082A,I	Połączenie odpędzania, rektyfikacji, ługowania w celu usunięcia CHC ze strumieni ścieków	1.17	
100A,I	Okazjonalnie addycja aktywnego węgla do aktywnego szlamu, segregacja i utylizacja (spalanie)	0.8 ^{b)}	0.3 ^{b)}
008A,I (1997)	Indywidualna obróbka wstępna: ługowania, adsorpcja na aktywnym węglu, wytrącanie/filtracja, zmiany procesu, połączenia bioreaktora i adsorpcji na aktywnym węglu, segregacja i utylizacja (spalanie)	1.44	0.84
008A,I (1998)		0.75	0.42
008A,I (1999)		0.64	0.54
008A,I (2000)		0.95	0.81
008A,I (2001)		0.89	0.45
008A,I (2002)		0.70	0.40
008A,I (2003)		0.57	0.18
^{a)} Największa wartość (14 mg/l) jako wkład wynika ze strumieni ścieków o wyjątkowej zdolności do degradacji, powstałych w wyniku produkcji acetaldehydu (93,4%) ^{b)} Inna metoda analityczna, wynik wyrażony jako EOX (halogeny organiczne)			

Tabela 110. Inne przykłady eliminacji AOX



Pionowo: Stężenie AOX w mg/l, Poziomo: Całe odcieki po obróbce wstępnej wybranych osadów wodnych
Na żółto oznaczono: wkład do biologicznej OŚ, na fioletowo oznaczono: materiał wyprowadzany z biologicznej OŚ

Rysunek 128. Stężenia AOX odnotowane dla wkładu i odprowadzanego materiału z biologicznych OŚ.

Ekonomika

Ekonomika stosowanych technik obróbki.

Cel wdrożenia

Względy legislacyjne.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[84, Meyer, 2004], zobacz tabelę 4.71, *014V,I*

4.3.7.15 Eliminacja AOX ze strumieni ścieków (2)

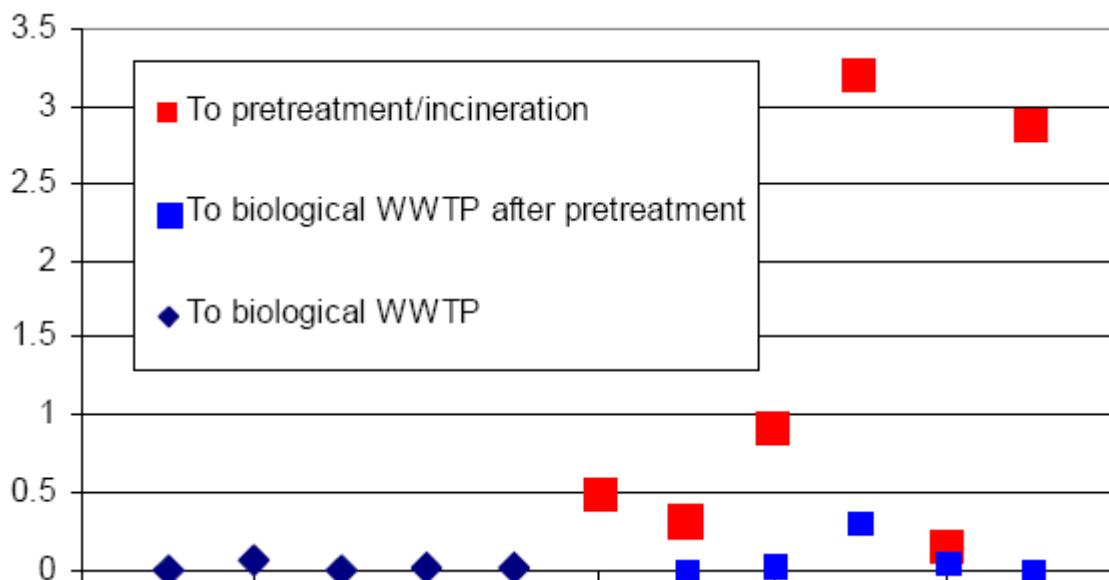
Opis

AOX to należyście określony parametr przesiewowy dla analizy halogenowych związków organicznych w wodnym roztworze, który stanowi podstawę dla rozwoju strategii doskonalenia. Głównymi źródłami strumieni odpadów z właściwym ładunkiem AOX są procesy/operacje obejmujące:

- Halogenowane rozpuszczalniki
- Halogenowane produkty pośrednie, produkty i produkty uboczne.

Eliminacja AOX ze strumieni ścieków może być przeprowadzona głównie przez stosowanie technik wstępnej obróbki dla ogniotrwałych ładunków organicznych lub określone techniki obróbki. Rysunek 129 przedstawia przykład z zakładu *055A,I*. Dla przykładu tabela 111 przedstawia wpływ obróbki wstępnej na stężenie wsadowego AOX do biologicznej OŚ.

Pierwszym kryterium wyboru strumienia ścieku do obróbki wstępnej jest stężenie > 30 mg/l AOX i zdolność do biologicznej eliminacji. W procesach, w których wytwarza się jedynie niewielkie ilości serii uwzględniono również ładunek AOX.



Pionowo: ładunek AOX w kg/serię, Poziomo: Ługi macierzyste

Na czerwono oznaczono: ładunek do obróbki wstępnej/spalania, na niebiesko: ładunek do obróbki w biologicznej OŚ po wstępnej obróbce, na granatowo: ładunek do obróbki w biologicznej OŚ

Rysunek 129. Obróbka strumieni ścieków zawierających AOX

055A,I: pięć wybranych strumieni ścieków zawierających AOX					
Ładunek AOX bez obróbki wstępnej (kg)	0,31	0,91	3,19	0,14	2,78
Ładunek AOX po obróbce wstępnej (kg)	0,005	0,03	0,3	0,055	0,004
Poziom AOX dodany do całego wycieku o objętości 2000 m³ przed obróbką biologiczną					
Bez obróbki wstępnej	3,67 mg AOX/l				
Z obróbką wstępną	0,20 mg AOX/l				

Tabela 111. Przykład wpływu obróbki wstępnej na ilość wsadową AOX do biologicznej OŚ

Korzyści dla środowiska

- Odciążenie biologicznej OŚ
- Rok 2002: wkład rzędu 1,53 mg/l AOX do biologicznej OŚ (około 2000 m³/dzień)
- Mniejsza emisja halogenowych związków organicznych
- Zdolność do biologicznej eliminacji osiągnięta dla AOX w biologicznej OŚ wynosi 75 – 80%.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii i reagentów na potrzeby stosowanych technik obróbki.

Dane operacyjne

Obróbkę wstępną przeprowadza się poprzez:

- Odpędzanie
- Adsorpcję do aktywnego węgla
- Określone reakcje
- Utylizację (spalanie).

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie

Ekonomika

Ekonomika stosowanych technik obróbki.

Cel wdrożenia

Względy legislacyjne.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[33, DECHEMA, 1995], [91, Serr, 2004], *055A,I*

4.3.7.16 Eliminacja AOX ze strumieni ścieków (3)

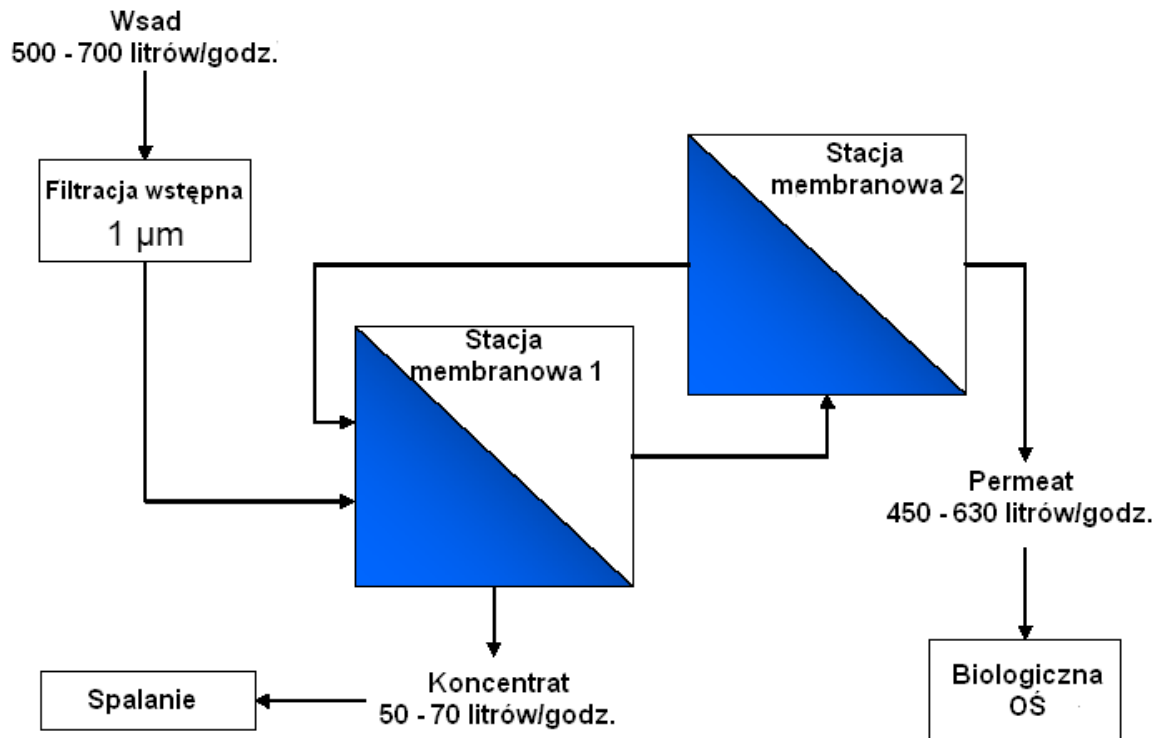
Opis

W przypadku zakładu *082A,I*, strumienie ścieków z produkcji wysoce aktywnych składników poddawane są wstępnej obróbce za pomocą odwrotnej osmozy (zobacz rysunek 130). Przewodnym parametrem do śledzenia związków halogenowych jest AOX. Tabela 112 podaje przegląd typowych właściwości strumieni ścieków uznanych za podatne do wstępnej obróbki.

	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia
ChZT	mg/l	1000	25000	5000
AOX	mg/l	4	50	30
Składnik aktywny	mg/l	500	2000	1000
pH		3	8	7
Temperatura	°C	20	50	30

Tabela 112. Typowe właściwości strumieni ścieków w przykładowym przypadku

Układ membranowy realizowany jest w formie układu dwuetapowego z różnego rodzaju membranami. Ładunek organiczny w permeacie jest niezdolny do biologicznej degradacji i odprowadza się go za pomocą biologicznej OŚ. W tym przypadku koncentrat nie może być ponownie wykorzystany w procesie i podlega utylizacji (spalaniu).



Rysunek 130. Instalacja membranowa dwuetapowa dla eliminacji AOX ze strumieni ścieków

Korzyści dla środowiska

- Osiągalna zawartość AOX w permeacie: 0,5 mg/l (99,99 % eliminacja w odniesieniu do średniego wkładu)
- Odciążenie zespołu wody odbiorczej
- Zwiększone stężenie zmniejsza ilość przeznaczoną do utylizacji o 90% (spalanie).

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii.

Dane operacyjne

- Instalacja dwuetapowa, poliamid, aktywny typ kompozytowy
- Etap 1: 8" moduły DVA 003 „typ szerokiej przekładki”
- Etap 2: 8" moduły ROM 103 „typ standardowej przekładki”
- Powierzchnia membranowa około 160 m².

Stosowalność

Typ membrany i układ zależą od operacji rozdzielania. W podanym przykładzie membrana pracowała przez 4000 godzin bez utraty wydajności.

Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Odciążenie zespołu wody odbiorczej.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[82, Baumgarten, 2004], *082A,I*

4.3.7.17 AOX: eliminacja związków jodyny ze strumieni ścieków za pomocą nanofiltracji

Opis

Wody płuczkowe z produkcji rentgenowskich środków cieniujących zawierają około 1000 ppm jodyny ze względu na częstą obecność kwasu 2,4,6-trijodynobenzoesowego. Odpowiednie związki mogą być jonowe lub niejonowe, wykazują masy cząsteczkowe od 600 do 1600 g/mol i słabo ulegają biologicznej degradacji.

Na terenie zakładu *082A,I* takie wody płuczkowe gromadzone są oddzielnie i usuwane ze strumienia ścieków za pomocą 2-etapowej nanofiltracji. W pierwszym etapie związki jodyny są stężone do 60 g/l, natomiast drugi etap zapewnia stężenia permeatu poniżej 1 ppm AOX.

Korzyści dla środowiska

Odciążenie biologicznej OŚ i zespołu wody odbiorczej od ładunku organicznego o słabej zdolności do degradacji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii.

Dane operacyjne

- Membrana NFM1, poliamid, powierzchnia ujemna
- Wsad: 1 m³/godz. (możliwy przepływ szczytowy o objętości 36 m³/dzień), 20 bar, 20 °C, stężenia do 3 g/l
- Etap 1: 8" moduły typu „szerokiej przekładki”, 100 m²
- Etap 2: 8" moduły „standardowa przekładka”, 64 m²
- Eliminacja jodyny 99, 97%

Stosowalność

Typ i układ membrany zależą od operacji rozdzielania.

Ekonomika

W porównaniu do alternatywnego spalania ścieków koszty są mniejsze o 6%.

Cel wdrożenia

Odciążenie zespołu wody odbiorczej i graniczne poziomy emisji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[82, Baumgarten, 2004], *082A,I*

4.3.7.18 Eliminacja CHC i rozpuszczalników ze strumieni ścieków

Opis

Na terenie zakładu *082A,I* wszystkie strumienie ścieków zawierające (mieszaniny) rozpuszczalników poddawane są odpędzaniu, rektyfikacji i ekstrakcji lub kombinacjom tych technik w celu usunięcia rozpuszczalników. Tabela 113 podaje przegląd poziomów materiałów wsadowych i materiałów uzyskanych. Odzyskane rozpuszczalniki są następnie oczyszczalne w celu wewnętrznego lub zewnętrznego ponownego wykorzystania lub użyte jako paliwo zastępcze dla miejscowego pieca do spoielenia.

	Material wsadowy g/l	Material wytwórczy g/l	Eliminacja	Zawartość CHC
Odpędzanie za pomocą powietrza	2 – 12		CHC	< 1 mg/l
Rektyfikacja	10 – 200	0,1 – 1		< 1 mg/l
Rektyfikacja ekstrakcyjna	50 – 200	1 – 10	Alkohole	< 1 mg/l
Ekstrakcja	100 - 250	0,8 – 25		< 1 mg/l
		0,5 – 10	DMF	
		0,3 - 20	Alkohole	

Tabela 113. Eliminacja rozpuszczalników ze strumieni ścieków w przykładzie dla zakładu *082A,I*

Ze względu na zoptymalizowaną eliminację rozpuszczalników (które są zazwyczaj łatwo podatne na degradację), wskaźnik eliminacji ChZT w centralnej biologicznej OŚ jest niższy (około 90%).

Korzyści dla środowiska

- Utrata mniej wartościowego rozpuszczalnika do OŚ
- Zwiększone użycie biologicznej OŚ
- Ścieki poddane wstępnej obróbce zawierają <1 mg/l chlorowanych węglowodorów
- Mniejsze emisje CHC z odciekami
- Redukcja emisji uchodzących CHC z OŚ.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii.

Dane operacyjne

- Kolumna rektyfikacyjna 3 – 4 m³/godz.
- Ługowanie: 1 m³/godz.
- Odpędzanie: za pomocą powietrza: 1 – 2 m³/godz.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Regeneracja metanolu jest często nieopłacalna z punktu widzenia ekonomicznego ze względu na jego niską cenę rynkową. Dotyczy to zwłaszcza przypadku strumieni ścieków o niskich stężeniach metanolu. Zgodnie z opisem w rozdziale 4.3.5.9, stężenie metanolu > 14,5 g/l zmienia ekonomiczną sytuację i preferuje odpędzanie oraz termiczne utlenianie zamiast degradacji w biologicznej OŚ.

Przykład z zakładu *055A,I*:

- Wartość docelowa dla toluenu: 0,5 g/l
- Wartość docelowa dla THF/DMF: 0,3 g/l.

Przykład z zakładu *016A,I*:

Wartość docelowa dla rozpuszczalników (suma): 1g/l.

Poza bilansem ekonomicznym lub energetycznym, może być wymagana również eliminacja rozpuszczalników ze strumieni ścieków w celu zabezpieczenia instalacji wstępnej obróbki w dół strumienia, takich jak adsorpcja na aktywnym węglu [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

Koszty obróbki: około 67 EUR/m³ (2003).

Cel wdrożenia

Regeneracja wartościowych rozpuszczalników.

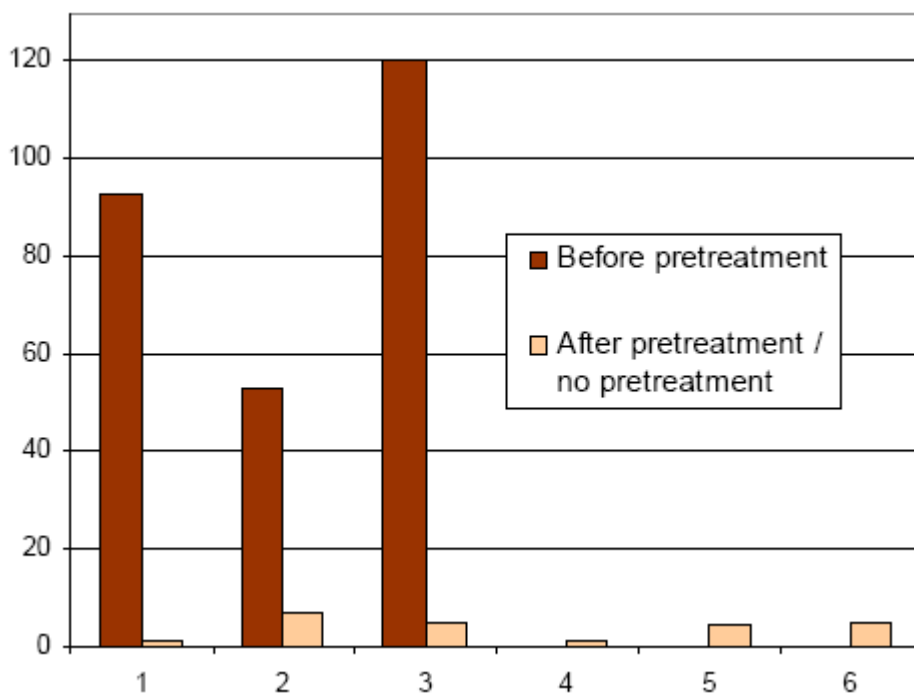
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[83, Gebauer, 1995], *055A,I*, *016A,I*, *082A,I*

4.3.7.19 Eliminacja CHC ze strumieni ścieków (2)

Opis

Na terenie zakładu *055A,I* wszystkie strumienie ścieków zawierające odpowiedni ładunek chlorowanych węglowodorów, zwłaszcza rozpuszczalniki chlorowane takie jak CH₂Cl₂ (R40), HCCl₃ (R22, R38, R40, R48/20/22) gromadzone są oddzielnie i poddawane wstępnej obróbce przez połączenie odpędzania i destylacji. Rysunek 131 przedstawia selekcję dla takich rodzajów obróbki wstępnej.



Pionowo: CHC w mg/l, poziomo: Ługi macierzyste

Ciemniejszym kolorem oznaczono ługi macierzyste przed obróbką wstępną,

Jaśniejszym kolorem oznaczono ługi macierzyste po obróbce wstępnej/nie poddane obróbce wstępnej

Rysunek 131. Obróbka wstępna CHC

Korzyści dla środowiska

- Mniejsze emisje CHC z odciekami
- Wsad CHC do biologicznej OŚ: 0,13 mg/l (2002)
- Redukcja emisji uchodzących CHC z OŚ.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Zabezpieczenie otoczenia i odbiorczej wody.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

055A,I, *043A,I*, *088I,X*, [33, DECHEMA, 1995], [91, Serr, 2004]

4.3.7.20 Eliminacja CHC ze strumieni ścieków (3)

Opis

Na terenie zakładu *014V,I* gazy wylotowe wydzielane ze zbiornika buforowego oraz oba etapy biologicznej obróbki OŚ zawierającej odpędzony CH_2Cl_2 poddaje się adsorpcji na aktywnym węglu.

Korzyści dla środowiska

Redukcja dyfuzyjnych emisji CHC z OŚ.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska wynikające z adsorpcji na aktywnym węglu.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Redukcja emisji dyfuzyjnych.

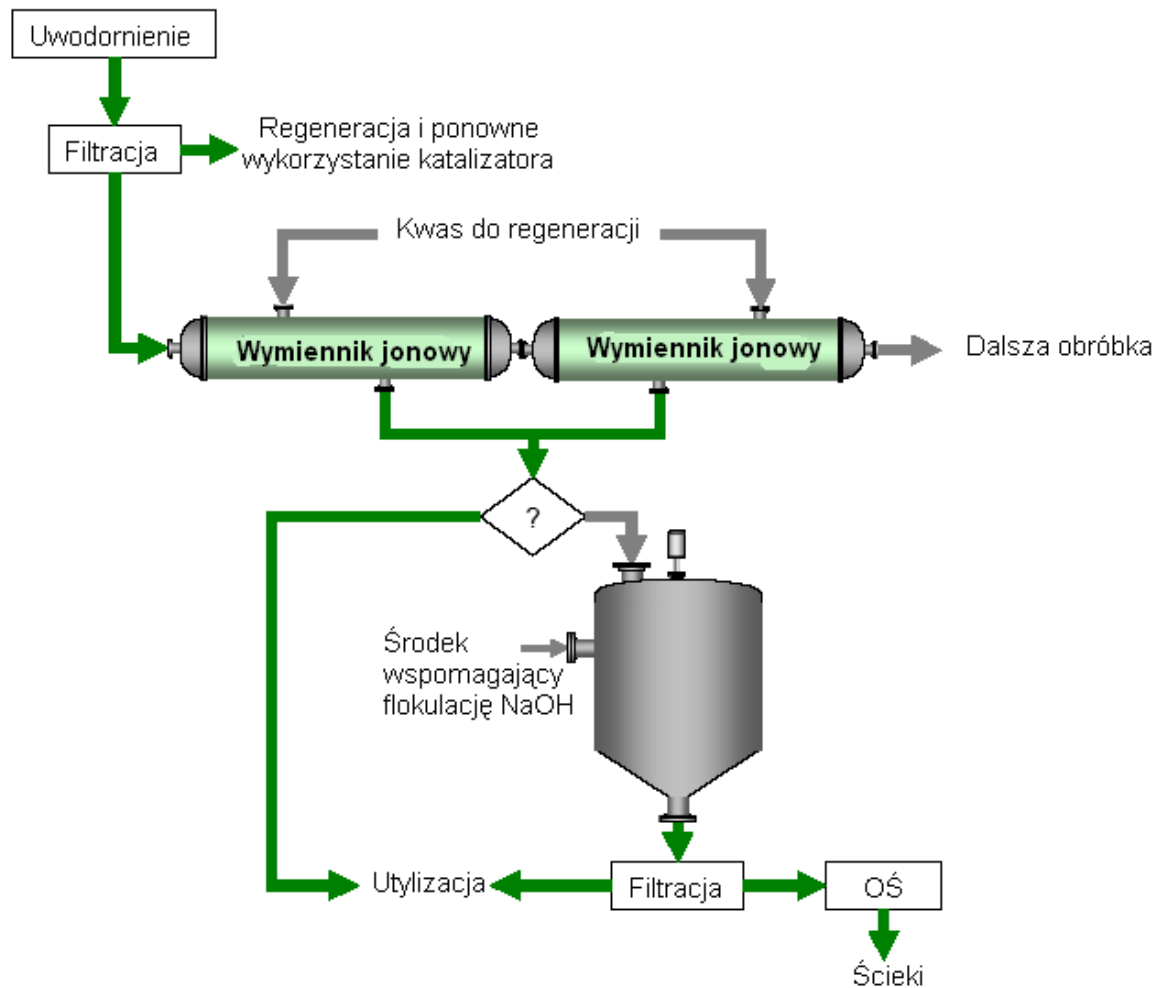
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

014V,I

4.3.7.21 Usuwanie niklu z wód procesu

Opis

Nikiel używany jest często jako katalizator niklowy Raneya do reakcji uwodornienia. Po zakończeniu reakcji, katalizator usuwa się w celu regeneracji i ponownego wykorzystania. W zależności od warunków reakcji w roztworze pozostaje odpowiednia część niklu, która wymaga dalszej obróbki w dwuetapowym wymienniku jonowym, podczas gdy drugi wymiennik jonowy pełni rolę zapasowego. Rysunek 132 podaje przegląd instalacji uruchomionej w zakładzie *018A,I*.



Rysunek 132. Usuwanie niklu z wód procesu

Korzyści dla środowiska

- Uniknięcie rozproszania Ni do innych etapów procesu
- Redukcja stężenia Ni do $<0,5$ mg/l
- Redukcja ładunku Ni w osadzie z OŚ
- Większa wydajność OŚ ze względu na hamowanie przez Ni wydajności aktywnego osadu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Dodatkowe zużycie kwasu
- Zużycie pomocniczego środka do flokulacji
- Przemieszczenie ładunku Ni ze ścieków do szlaku odpadów.

Dane operacyjne

- Zawartość Ni w regeneracji: od 2600 do 13500 mg/l
- Objętość na serię: 700 litrów.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie dla metali ciężkich z podobnymi układami w zależności od danych warunków.

W innych przypadkach chemiczne wytrącanie przebiegające z dalszym etapem wymiany jonów może być bardziej wydajne [62, komentarze D1, 2004].

Eliminacja metali ciężkich z wód procesu może być utrudniona przez matrycę organiczną, np. powstawanie związków kompleksowych lub niską wydajność wymiennika jonowego [62, komentarze D1, 2004].

- **Wytrącanie wodorotlenku:** roztwory niklu lub wielu innych jonów metali nieszlachetnych wytrąca się niemal ilościowo za pomocą wodorotlenku sodu, sody kaustycznej, lub ich mieszaniny o wartościach pH od 7,0 do 9,5. Bardzo przydatne są pomocnicze materiały filtracyjne i flokulanty [62, komentarze D1, 2004].
- **Wytrącanie siarczku:** oczyszczanie metali ciężkich do poziomu części miliardowych jest możliwe za pomocą siarczków, polisiarczków, a także, w ramach najlepszej praktyki, za pomocą nietoksycznego rozpuszczalnej w wodzie trimerkaptotriazyny sodu, TMT. Dla wytrącania niklu za pomocą TNT najlepszymi warunkami są np.: 1 g Ni jest wspólnie wytrącany za pomocą 20 ml 15% roztworu Na_3TMT i 0,5% roztworu aluminium o pH 12. Po szybkim mieszaniu przez jedną minutę, a następnie powolnym bełtaniu przez 15 minut, filtrat zawiera mniej niż 0,4 mg na litr [62, komentarze D1, 2004].
- **Procesy ogólne:** wszystkie procesy obróbki wody są również skuteczne w układach łączących [62, komentarze D1, 2004].

Ekonomika

Ponieważ wymienniki jonów są nieuchronne dla dalszych etapów procesu, w tabeli 114 przedstawiono porównanie tylko kosztów dla obróbki/utylicacji regeneratu.

Zewnętrzna utylizacja	Wartość w EUR (2001)	Wytrącanie i filtracja	Wartość w EUR (2001)
Koszt inwestycyjny zbiornika magazynującego	216000 - 254000	Jednostka i filtry modułowe	178000 +/- 10%
Koszty utylizacji	185000 na rok	Koszty inżynieryjne	25000

Tabela 114. Koszty wytrącania i filtracji regeneratu w porównaniu z kosztami utylizacji
Waluta została przeliczona z IEP do EUR za pomocą mnożnika przeliczeniowego 1 EUR = 0,787564 IEP

Korzyści ekonomiczne:

- Lepsza wydajność OŚ
- Mniejsze koszty utylizacji osadu z OŚ.

Cel wdrożenia

- Uniknięcie Ni w dalszej obróbce
- Graniczne wartości emisji dla metali ciężkich.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[15, Köppke, 2000], *018A,I*

4.3.7.22 Usuwanie metali ciężkich ze strumieni ścieków

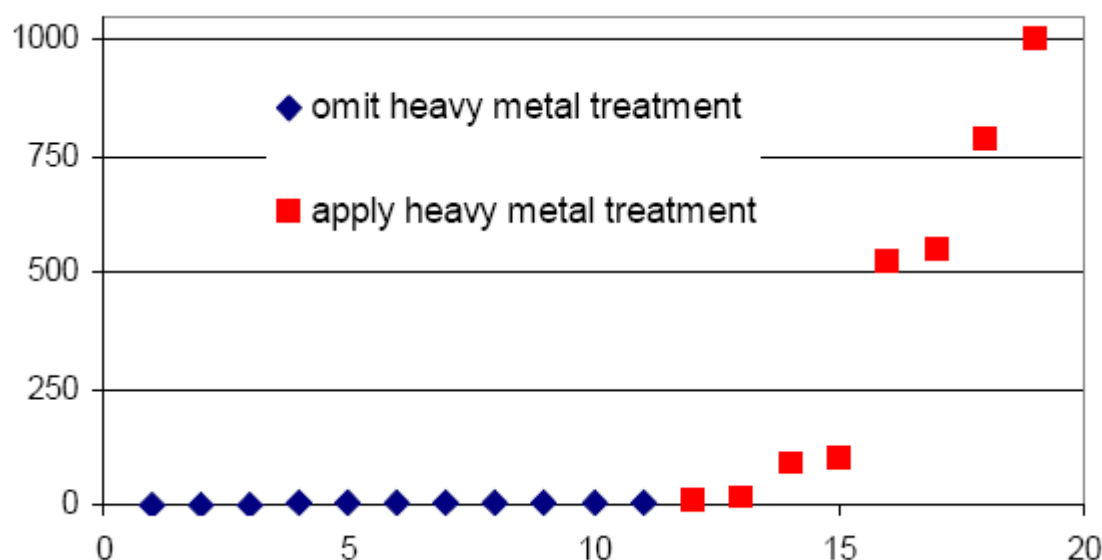
Opis

Do głównych źródeł dla strumieni ścieków z ładunkami metali ciężkich należą:

- Metalizacje, oksydacje, redukcje za pomocą metali ciężkich jako reagentów lub
- Procesy, w których metale ciężkie używane są jako katalizatory.

Aby zapoznać się z przykładami strumieni ścieków zobacz tabelę 30. Na terenie zakładu *068B,D,I* metale ciężkie stosowane są w szerokim zakresie, np. do metalizacji, a utworzone strumienie ścieków również zawierają związki kompleksowe metali ciężkich. Te strumienie ścieków poddawane są oddzielnej obróbce, aby usunąć zawartość metali ciężkich, w tym etapowi niszczenia kompleksowych związków metali tam, gdzie jest to wymagane.

Rysunek 133 przedstawia w jaki sposób strumienie ścieków zawierające metale ciężkie wybrano do oddzielnego oczyszczania z metali ciężkich, natomiast tabela 4.76 podaje wartości otrzymane dla całego wycieku przed i po obróbce w biologicznej OŚ. Wszystkie strumienie ścieków, które przekazuje się do zakładu biologicznej obróbki bez uprzedniego oczyszczenia z metali ciężkich, zawierają <5 mg/l Cu, Cr, Ni lub Zn.



Pionowo: Stężenie Cu w mg/l, poziomo: strumienie ścieków; na niebiesko: u których pominięto oczyszczenie z metali ciężkich, na czerwono: u których zastosowano oczyszczenie z metali ciężkich

Rysunek 133. Selekcja strumieni ścieków do oczyszczenia z metali ciężkich

		Metale ciężkie z zakładu *068B,DI* przed obróbką w OŚ	Metale ciężkie odprowadzone z OŚ
		Roczna średnia wartość w mg/l	
Wytrącanie i filtracja	Cu	0,41	0,02
	Cr	0,31	0,03
	Ni	0,08	0,03
	Zn	0,49	
Niszczenie związków kompleksowych metali ciężkich za pomocą Na ₂ S ₄ O ₄ , wytrącania, filtracji	Pb	0,1	
	Cd	0	
	Hg	0,004	

Tabela 115. Usuwanie metali ciężkich ze strumieni ścieków i otrzymane poziomy emisji. Warto zauważyć, że po oczyszczeniu z metali ciężkich ścieki miesza się z innymi ściekami (rozpuszczenie)

Korzyści dla środowiska

- Odciążenie biologicznej OŚ
- Mniejsze emisje metali ciężkich do wody.

Pozostałe przykłady podano w tabeli 116.

			Metale ciężkie z zakładu odniesienia przed obróbką w OŚ	Metale ciężkie odprowadzone z OŚ
			Roczna średnia wartość w mg/l	
Wytrącanie, filtracja	015D,I,.O,B ¹	Cr	0,13	0,05
		Cu	0,29	0,14
	014V,I ²	Ni	0,07	0,03
		010A,B,D,I,X (2003)	Cr	0,05
	Cu		0,10	0,007
	Ni		0,10	0,04
	Zn			0,017
	009A,B,D (2002)	Cr	0,04	0,003
		Cu	0,03	0,007
		Ni	0,03	0,02
		Zn	0,15	0,04
		013A,V,X	Ni	

Warto zauważyć, że po oczyszczeniu z metali ciężkich ścieki miesza się z innymi ściekami (rozpuszczenie)

¹*015D,I,O,B*: niszczenie związków kompleksowych Cu (utlenianie na mokro)

²*014V,I* usuwa metale ciężkie (zwłaszcza Zn) z gazów wylotowych przed płukaniem

Tabela 116. Pozostałe przykłady usuwania metali ciężkich i uzyskanych poziomów ich emisji

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii i reagentów dla stosowanych technik obróbki.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Na terenie zakładu odniesienia 068B,D,I, metale ciężkie stosowane są w szerokim zakresie, a otrzymane poziomy ich emisji przed wkładem do biologicznej OŚ świadczą o najgorszym przypadku.

Jeśli równoważne poziomy eliminacji dają się przedstawić w porównaniu z połączeniem obróbki wstępnej i biologicznym oczyszczaniu ścieków, metale ciężkie można usunąć z całego wycieku używając tylko procesu biologicznego oczyszczania ścieków pod warunkiem, że oczyszczanie biologiczne przeprowadzi się na terenie zakładu, a osad otrzymany w wyniku tej obróbki podda spalaniu [117, komentarze TWG 2, 2005].

Ekonomika

Ekonomika stosowanych technik obróbki.

Cel wdrożenia

Względy legislacyjne, odciążenie biologicznej OŚ oraz osady powstałe z ładunków metali ciężkich.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *014V,I*, *015D,I,O,B*, *068B,D,I*

4.3.7.23 Regeneracja jodyny ze strumieni ścieków

Opis

Na terenie zakładu *015D,I,O,B* do alkilacji używa się alkilowych związków jodyny. Ze względu na to, że jodyna nie jest częścią pożądaną cząsteczki pozostaje w formie I⁻ stechiometrycznie w strumieniach ścieków po separacji faz. Jodynę odzyskuje się z ługu macierzystego z pierwszego etapu separacji faz, ponieważ strumień ścieku zawiera jej największy ładunek.

Strumień ścieku	Stężenie I ⁻	Ładunek I ⁻	Regeneracja I ⁻ ?
Ług macierzysty	92 g/l	550 kg/partię	Tak
Woda płuczkowa 1	16 g/l	48 kg/serię	Nie
Woda płuczkowa 2	1,5 g/l	4,5 kg/serię	Nie

Tabela 117. Przykłady strumieni ścieków zawierających jodynę

Jodynę odzyskuje się jako CuI przez regulację pH, utlenianie za pomocą NaSO₃, addycję CuSO₄ i filtrację przesączu.

Korzyści dla środowiska

Regeneracja wartościowego materiału o ponownego wykorzystania/sprzedaży zamiast odprowadzenia do wody.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie reagentów.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Regeneracja wartościowego materiału.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

015D,I,O,B

4.3.7.24 Utylizacja strumieni odpadów zawierających duże ładunki P

Opis

Strumienie odpadów zawierające duże ładunki fosforu segreguje się i utylizuje oddzielnie na terenie zakładu *055A,I* w celu odciążenia biologicznej OŚ i wody odbiorczej od dużych ładunków fosforu. Tabela 118 podaje przykłady dla tego typu ługów macierzystych.

	Całkowita ilość P	Objętość na serię	Ładunek P na serię	Zawartość H₃PO₄
Ług macierzysty 1	130 g/l	0,5 m ³	65 kg	34 % udziału wagowego
Ług macierzysty 2	181 g/l	1,5 m ³	271,5 kg	

Tabela 118. Ługi macierzyste zawierające P do utylizacji

Korzyści dla środowiska

Odciążenie biologicznej OŚ i wody odbiorczej od dużych ładunków P.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Odciążenie biologicznej OŚ i wody odbiorczej.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

055A,I

4.3.8 Obróbka całego wycieku i związane z nim poziomy emisji

4.3.8.1 Osiągalne wartości dla metali ciężkich w całym wycieku

Opis

Dane zbadane wrywkowo i dostarczone dla [31, Komisja Europejska, 2003] z Niemiec pokazały, że dla typowych zakładów chemicznych osiąga się poniżej przedstawione wartości w całym wycieku (bez rozcieńczenia ścieków deszczem lub wodą chłodzącą). Możliwe są raczej wyższe wartości dla metali ciężkich, zwłaszcza Zn, Cu i Ni pomimo odpowiedniej obróbki wstępnej w mniejszych instalacjach, zwłaszcza z wytwarzania związków organicznych głęboko przetworzonych (zobacz tabelę 119).

Parametr	Osiągalne wartości emisji w mg/l			
	Cr	Cu	Ni	Zn
Międzynarodowe użycie metali ciężkich (przy zastosowaniu obróbki wstępnej)	0,05	0,1	0,05	0,1

Tabela 119. Osiągalne wartości dla metali ciężkich w całym wycieku

Osiągalne wartości uwzględniają usuwanie metali w biologicznych OŚ tylko, jeśli nie występuje przemieszczenie do innych środków (np. w wyniku użycia osadu z oczyszczania ścieków jako sztucznych nawozów).

Korzyści dla środowiska

Odciążenie wody zbiorczej z ładunków metali ciężkich.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Odciążenie wody zbiorczej z ładunków metali ciężkich.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[50, UBA, 2001]

4.3.8.2 Obróbka wstępna całego wycieku poprzez chemiczne utlenianie za pomocą H₂O₂

Opis

Zakład *004D,O* to małe lub średnie przedsiębiorstwo, które produkuje barwniki organiczne (głównie barwniki azowe) i wybielacze optyczne (typu stilbenu) w wielofunkcyjnym zakładzie. Ze względu na słabą zdolność do biologicznej eliminacji (i intensywny kolor), wszystkie wody procesu magazynuje się i poddaje przed odprowadzeniem do ścieków komunalnych wstępnej obróbce ciągłego utleniania za pomocą odczynniku Fentona (H₂O₂/katalizator). Obróbkę wstępną przeprowadza się w standardowym reaktorze z idealnym wymieszaniem.

Korzyści dla środowiska

- Utlenianie chemiczne ładunku organicznego w małym stopniu zdolnego do biologicznego rozkładu
- Eliminacja ChZT do 95% już przed oczyszczaniem biologicznym
- Zakłada się, że pozostały ChZT jest bardziej zdolny do biologicznej degradacji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Zużycie reagentów.
- Zużycie energii.

Dane operacyjne

- Zdolność wytwórcza: 40000 m³ na rok (około 150 m³ na dzień)
- Zawartość wsadowej soli: 10%
- Warunki: 110 °C i 1 bar
- Wkład ChZT do obróbki wstępnej: 5000 mg/l (750 kg na dzień)
- Eliminacja ChZT przez obróbkę wstępną: zależna od czasu przebywania w reaktorze i dozowania H₂O₂, do 95%, faktycznie 80%
- Ładunek ChZT po obróbce wstępnej: 38 kg na dzień (wydajność eliminacji 95%)
150 kg na dzień (wydajność eliminacji 80%).

Stosowalność

- Metoda znajduje zastosowanie w instalacjach, w których oczyszczanie biologiczne nie doprowadziłoby do wystarczającej eliminacji
- Metoda znajduje zastosowanie w instalacjach, w których cały wyciek obejmuje wody płuczkowe, czyszczące i przemywające o małych ładunkach organicznych, obróbka wstępna jest wydajna tylko przy zastosowaniu jej do strumieni ścieków o dużych ładunkach ogniotrwałych (zobacz również rozdział 4.3.7.10)
- Przykład poddania wybranych strumieni ścieków obróbce chemicznego utleniania za pomocą H₂O₂ przedstawiono w rozdziale 4.3.7.7.

Zakład odniesienia	Zdolność wytwórcza w m ³ /godz. (maks.)	Wkład ChZT ppm (maks.)	Uzysk ChZT ppm	Substancje skażające	Średnie zużycie H ₂ O ₂ w kg/m ³ w stosunku do 100 % utleniania	Koszty inwestycyjne w EUR	Koszty eksploatacji w EUR/m ³
108B,I	8	15000	5000	Anilina, pirydyna, tiofen, inne toksyczne związki organiczne	15	500000	10
109A,V	5	5000	1500	Niezdolne do degradacji związki, rozpuszczalniki organiczne	7	500000	5
110B	2	5000	500	Glifosat, inne toksyczne związki organiczne	10	450000	8
112X	100	3500	2500	Merkaptobenzotiazol i inne	2	1900000	1,3

Tabela 120. Przykłady zastosowania chemicznego utleniania za pomocą H₂O₂

Ekonomia

Koszty eksploatacji: 1 – 1,5 EUR/kg usuniętego ChZT. Zobacz również tabelę 4.81.

Cel wdrożenia

Redukcja ładunków ChZT. Odciążenie planowanej komunalnej biologicznej OŚ.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

004D,O, [58, Serr, 2003], [99, komentarze D2, 2005]

4.3.8.3 Biologiczna OŚ na terenie zakładu zamiast biologicznej OŚ poza terenem zakładu

Opis

Zakład *016A,I* posiada dwie lokalizacje produkcji farmaceutyków w Szwecji. Ścieki wycieku zostały uprzednio odprowadzone do komunalnego zakładu oczyszczania ścieków, ale badania wykazały, że biologiczna eliminacja w zakładzie komunalnym została okresowo zakłócona przez wyciek zakładu *016A,I*. Ponadto niektóre substancje organiczne nie uległy degradacji i stwierdzono ich obecność w wycieku doprowadzanego do cieku wodnego odbiorcy. Zakład *016A,I* postanowił usprawnić obróbkę i stworzyć na zamówienie proces dla własnych strumieni ścieków celem wytworzenia wycieku o dopuszczalnej jakości do bezpośredniego odprowadzenia do cieku wodnego odbiorcy.

Korzyści dla środowiska

- Zastąpienie obróbki łącznej o niskiej wydajności przez określoną obróbkę na terenie zakładu
- Obróbka na terenie zakładu umożliwia sprawną kontrolę, zarządzanie i monitorowanie strumieni ścieków z wielofunkcyjnych lokalizacji, a także powiązaną wydajność obróbki i emisje do wód odbiorczych.

- Uniknięcie zagrożeń wynikających ze związków lotnych wprowadzanych wraz z wyciekami przemysłowymi do systemu kanalizacji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- Obróbka miejscowa może obejmować dodawanie składników pokarmowych i wymagać dodatkowej objętości roztworu buforowego w celu zbilansowania przepływu i ładunków zanieczyszczeń
- W poszczególnych przypadkach trudne związki mogą być zdolne do rozkładu tylko poniżej stężenia progowego hamowania reakcji (dostępne w obróbce łącznej).

Dane operacyjne

W zależności od danego przypadku.

Stosowalność

Dla współczesnych zakładów posiadających przygotowanie pozazakładowe (w tym kontrakty, układ fabryczny) zdecydowanie się na wariant z miejscową OŚ stanowi większą przeszkodę.

Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Uniknięcie zakłóceń w komunalnej OŚ i późniejsze problemy związane z jakością wycieku OŚ. Redukcja emisji ChZT do wód odbiorczych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[52, Berlin, 2000], *016A,I*

4.3.8.4 Łączna obróbka z komunalnymi ściekami

Opis

W łącznej obróbce komunalnych ścieków za pomocą ścieków z lokalizacji związków organicznych głęboko przetworzonych do pierwszego przybliżenia nie występuje żadne synergiczne lub antagonistyczne oddziaływanie, tj. można zwyczajnie dodać szczytkowe ładunki. Jednakże obróbka łączna może mieć wady i zalety (zobacz część **Korzyści dla środowiska** oraz **Stosowalność**). Aby ograniczyć zagrożenia związane z obróbką łączną istotne jest dokładne przeanalizowanie strumieni ścieków zasilających zakład oczyszczania wycieku pod kątem wszelkich czynników hamujących reakcję nityfikacji oraz, jeśli to odpowiednie, zwiększenie ważnych strumieni częściowych przez obróbkę wstępną lub ich zasilenie w warunkach mierzonej kontroli.

Z przyczyn gospodarki wodnej oraz celem ograniczenia emisji azotu występujących podczas rozkładów nityfikacyjnych, często wskazane może być przeprowadzenie wstępnej obróbki fizykochemicznej strumieni ścieków zanieczyszczonych amoniakiem stosownie w połączeniu z ponownym wprowadzeniem amoniaku do obiegu.

Dla łącznej obróbki ścieków należy zapewnić we wszystkich przypadkach, że eliminacja azotu nie będzie bardziej niedostateczna niż w przypadku całkowitej eliminacji w oddzielnej obróbce ścieków.

Jako szczególny przypadek obróbki łącznej wprowadzenie w sposób kontrolowany chemicznych ścieków do komunalnych zakładów oczyszczania ścieków okazało się przydatne. Przykładami takiej obróbki jest określone mierzone wprowadzanie stężonych strumieni częściowych łatwo poddających się rozkładowi do etapu beztlenowego (wieża ekstrahowania) lub etapu denitryfikacji.

Korzyści dla środowiska

- Poprawa warunków składników pokarmowych
- Optymalizacja temperatury ścieków, a co za tym idzie kinetyki rozkładu
- Wyrównanie ładunków zasilających, jeśli dzienne krzywe dwóch strumieni ścieków są odpowiednio zbudowane lub można je dopasować do siebie
- Tłumienie toksycznego i hamującego działania składników ścieków przez obniżenie stężeń poniżej krytycznych progów toksycznej aktywności.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

W zależności od danego przypadku.

Stosowalność

Wymagana ocena indywidualna. Nie stosuje się jej w następujących przypadkach:

- W zakładach komunalnych, z których odprowadza się zanieczyszczenia za pomocą kanalizacji ogólnospławnej oraz w przypadku względnie dużego opadu deszczu mogą wystąpić przeciążenia hydrauliczne, które prowadzą do większej emisji substancji skażających, a także do środków nitryfikujących i innych bakterii o względnie długim czasie reprodukcji w przypadku ich rozproszczenia z zakładu łącznej obróbki wycieku
- Mniejsze wskaźniki dekontaminacji ze względu na usterki operacyjne związane z produkcją, które prowadzą w przypadku instalacji wspólnej obróbki do większego zanieczyszczenia wody, ponieważ frakcję komunalnych ścieków również poddaje się nieodpowiedniej obróbce
- Wiele chemikaliów, a niektóre w niskich stężeniach, może hamować nitryfikację. Po nieudanym procesie nitryfikacji może być konieczne odczekanie kilku tygodni do czasu ponownego zapewnienia odpowiedniej eliminacji azotu.

Łączna obróbka za pomocą komunalnych ścieków nie daje się zastosować dla złożonych wycieków z dużą ilością nieznanymi metabolitów i produktów ubocznych. Dla tych wycieków preferowana powinna być biologiczna obróbka w OŚ na terenie zakładu [99, komentarze D2, 2005].

Na ogół im większy zakład obróbki tym stabilniejszy proces biologicznego oczyszczania i lepszy osiągalny wynik [117, komentarze TWG 2, 2005].

Ekonomika

Łączna obróbka ścieków i osadu ściekowego może w poszczególnych przypadkach dać potencjalne oszczędności pod względem kosztów inwestycyjnych i kosztów eksploatacji.

Cel wdrożenia

Oszczędności kosztowe.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[62, komentarze D1, 2004] i wiele przykładów z sektorów związków organicznych głęboko przetworzonych

4.3.5.8 Wykazanie wydajności obróbki ścieków poza terenem zakładu

Opis

Ścieki zakładu *001A,I* poddaje się ostatecznej obróbce w oczyszczalni komunalnych ścieków. Degradacja/eliminacja została wykazana dla właściwych parametrów (np. ChZT/OWO, AOX, całkowitego P) przez gromadzenie i zmieszanie próbek, i przeprowadzenie badań na temat degradacji/eliminacji tych próbek z symulacją warunków w komunalnej OŚ.

Korzyści dla środowiska

Umożliwia ocenę wydajności w lokalizacji OŚ poza terenem zakładu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

- Częstotliwość: kwartalnie
- Symulacja obróbki beztlenowej: test Zahn-Wellens'a (zobacz również rozdział 4.3.1.3).

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Dodatkowe koszty próbkowania i testowania.

Cel wdrożenia

Wykazanie wydajności obróbki ścieków poza terenem zakładu.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

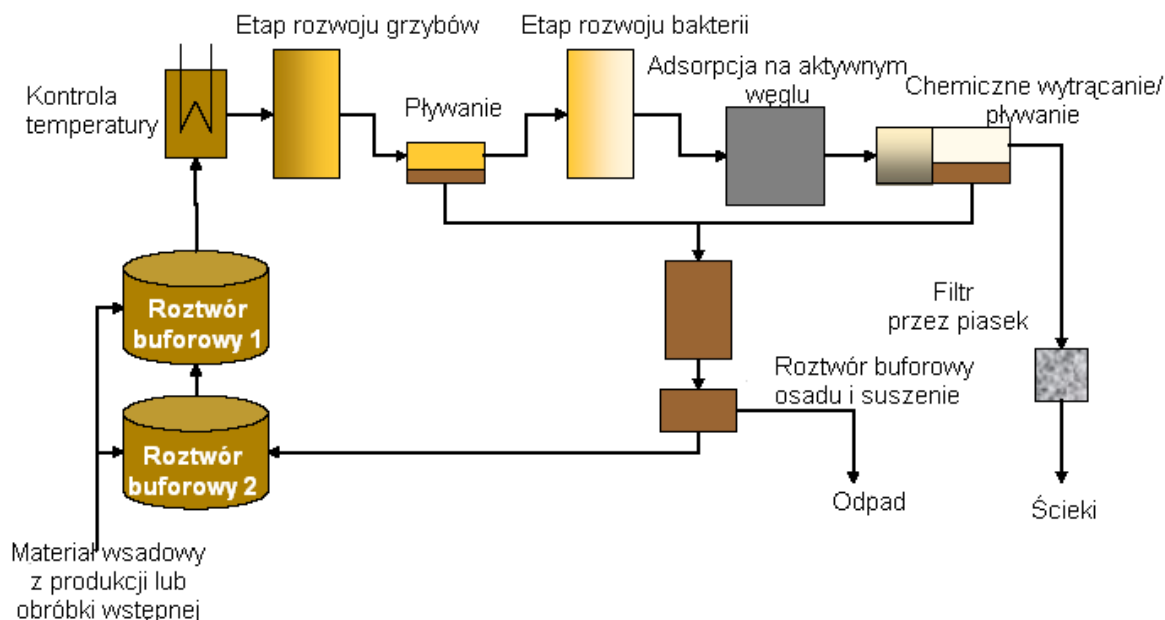
001A,I (ze zmianami: *0071*, *021B,I*)

4.3.8.6 Obróbka całego wycieku

Opis

Głównym etapem zmniejszenia ładunku organicznego ścieków jest obróbka całego wycieku. Zintegrowane działania i obróbka wstępna wybranych strumieni ścieków prowadzą do całego wycieku o dobrej zdolności do biologicznej obróbki. Ze względu na zmieniający się materiał wsadowy z produkcji wielofunkcyjnej etap biologiczny będzie musiał nadal sprostać zmieniającym się ładunkom i

właściwościom (toksyczność, zdolność do biologicznej degradacji) materiału wsadowego. Rysunek 134 przedstawia solidną konfigurację zdolną sprostać temu wyzwaniu (typową zwłaszcza w sektorach związków organicznych głęboko przetworzonych) z dobrą wydajnością. Konfiguracja ta obejmuje dwa etapy biologicznego oczyszczania, adsorpcję na aktywnym węglu, chemiczne wytrącanie (eliminacja fosforu) oraz filtrowanie przez piasek.



Rysunek 134. Obróbka całego wycieku za pomocą dwóch etapów biologicznych i jednego etapu z udziałem aktywnego węgla

Korzyści dla środowiska

- Eliminacja ładunku organicznego: 97% (2001)
- Eliminacja azotu: 80%
- Eliminacja fosforu: 98,5% (2001)
- Redukcja dużej toksyczności, duża stabilność w zależności od fali uderzeniowych toksyczności
- Efektywna również dla pozostałych substancji o niskiej zdolności do degradacji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak dodatkowych skutków w porównaniu z innymi zakładami biologicznego oczyszczania. Aktywny węgiel wymaga ponownego wprowadzenia do obiegu lub utylizacji.

Dane operacyjne

- Zdolność: 2000 m³/dzień
- Temperatura materiału wsadowego: 29 – 30 °C
- Okres przebywania: 30 godzin
- Objętość roztworu buforowego: 2 x 4000 m³
- Etap rozwoju grzybów: warstwa biologiczna, pH 4/75% eliminacja ładunku organicznego
- Etap rozwoju bakterii: warstwa biologiczna, pH 8/90% eliminacja ładunku organicznego

Obróbka wstępna strumieni ścieków o małej zdolności do degradacji przez adsorpcję przed etapami biologicznej obróbki.

Stosowalność

W przypadku połączenia z odpowiednią obróbką wstępną dla poszczególnych strumieni ścieków o niskiej zdolności do degradacji lub właściwościach toksycznych, zakłada się szeroki zakres stosowania tej metody.

Podany przykład nie stanowi jedynej możliwej, rzetelnej konfiguracji. Aby dowiedzieć się więcej zobacz [31, Komisja Europejska, 2003], a w szczególności przykłady opisane i zawarte w załącznikach 7.6.1 oraz 7.6.2.

Do innych przykładów, w których adsorpcję na aktywnym węglu stosuje się do całego wycieku po etapie biologicznego oczyszczania należą:

- *009A,B,D*
- *082A,I*
- *089A,I* jako zabezpieczenie przed AOX.

Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Niska wydajność obróbki łącznej w obrębie komunalnej OŚ.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

016A,I

4.3.8.7 Ochrona i wydajność biologicznych OŚ (1)

Opis

Zakłada się, że podczas podejmowania odpowiednich działań w celu uniknięcia toksycznych strumieni ścieków zakłócających biologiczną degradację, średnie wskaźniki eliminacji BZT₅ większe niż 99% uzyskuje się przy wykorzystaniu w pełni potencjału biologicznej degradacji w biologicznej OŚ. Tabela 121 przedstawia osiągalne wartości emisji dla toksyczności i zawiesin ciał stałych.

Parametr		Osiągalna wartość emisji	Jednostka
Zawiesiny ciał stałych		10 - 20	mg/l
Toksyczność w stosunku do	LID _F dla ryb	2	Najmniejsze nieefektywne rozcieńczenie ¹ (LID)
	LID _D dla rozwielitek	4	
	LID _A dla alg	8	
	LID _L dla bakterii luminescencyjnych	16	

¹Aby zapoznać się z wyjaśnieniem zobacz „LID” w glosariuszu

Tabela 121. Osiągalne wartości emisji po etapie obróbki w biologicznej OŚ

Ochronę zakładu oczyszczania biologicznego zapewnia się przez:

- Segregację i obróbkę wstępną lub utylizację (spalanie) toksycznych strumieni ścieków
- Monitorowanie nieobrobionych odpadów za pomocą, np. automatycznego sprzętu do badań biologicznych („toksymetru”), pomiaru aktywności osadu lub za pomocą kontrolowania charakterystycznych parametrów dostępnych z procesów jawnej produkcji
- Zapewnienie wystarczającej objętości roztworu buforowego, aby uniknąć wahań w jakości materiału wsadowego pod względem ładunku organicznego, ładunku azotu lub stężeń soli (zwłaszcza w przypadku wystąpienia stężeń soli większych niż 10 g/l)
- Zapewnienie objętości retencji w celu oddzielenia niezakładanych skażonych ścieków, które mogą uszkodzić środowisko biotyczne zakładu biologicznego oczyszczania
- Zastosowanie zaawansowanych procedur komunikacyjnych pomiędzy produkcją a instalacjami OŚ (np. przekazywanie informacji na temat niezakładanych emisji z procesów).

Do przykładów osiągalnych poziomów emisji dla zawiesin ciał stałych (średnie roczne) należą:

- 014V,I 10 mg/l
- 011X > 10 mg/l
- 008A,I 10,4 mg/l
- 081A,I 17 – 20 mg/l
- 036L 20 mg/l

Korzyści dla środowiska

- Ochrona biologicznej OŚ
- Odciążenie wody odbiorczej od zapotrzebowania na tlen, zawiesin ciał stałych i toksyczności.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

W zależności od danego przypadku.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Oprócz ostrej toksyczności innymi ważnymi aspektami mogą być chroniczna toksyczność, bioakumulacja i wewnętrzne przerwanie. Dla bioakumulacji i wewnętrznego przerwania protokoły testowe są nadal w opracowaniu [99, komentarze D2, 2005].

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Zabezpieczenie biologicznej OŚ i odciążenie wody odbiorczej od zapotrzebowania na tlen, zawiesin ciał stałych i toksyczności.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[50, UBA, 2001]

4.3.8.8 Ochrona i wydajność biologicznych OŚ (2)

Opis

Zakład *100A,I* modernizuje swoją miejscową biologiczną OŚ, aby zapewnić stabilną wydajność, zwłaszcza w odniesieniu do eliminacji azotu. Przyszłym układem ma być układ A/B. Na etapie A wciek będzie detoksyfikowany przez eliminację ChZT i amonifikację organicznego N. Na etapie B, $\text{NH}_4\text{-N}$ zostanie wyeliminowany przez nityfikację/denitryfikację i addycję źródła C zdolnego do szybkiej biologicznej degradacji. Tabela 122 przedstawia aktualną konfigurację i otrzymane poziomy emisji N.

W obecnych warunkach, pomimo tłumienia wstrząsów i obróbki wstępnej, na wydajność ma wpływ:

- Wahania wkładu N, które wysoce korelują z określonymi produkcjami okresowymi
- Wkład toksyczny.

Rysunek 135 przedstawia uzyskane poziomy emisji dla trzech przykładowych okresów:

W **okresie 1**, z obecnym układem osiągnięto średnią wartość emisji nieorganicznego N rzędu 10 -20 mg/l. W tym okresie, w warunkach dość stabilnych i małych ładunków zanieczyszczeń, praktycznie nie wystąpiły NO_2^- i NO_3^- (dane na temat nie zostały przedstawione). Średnie stężenie $\text{NH}_4\text{-N}$ wyniosło 14,8 mg/l.

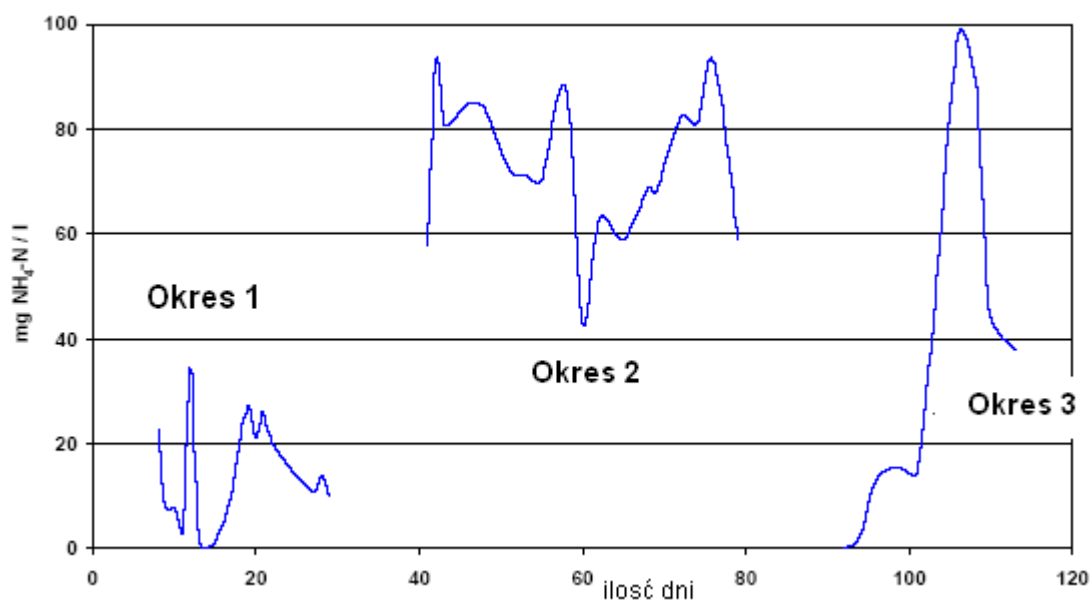
W **okresie 2**, wskaźnik ładunku N gwałtownie się zwiększył i w skutek tego osiągnięto średnie stężenie $\text{NH}_4\text{-N}$ rzędu 73,7 mg/l przez dłużej niż jeden miesiąc. Ze względu na toksyczność jednego lub więcej produktów występujących w ściekach, populacja mikrobów nie mogła zaadaptować się do wyższych wskaźników obciążenia N.

Okres 3 pokazuje wpływ wartości szczytowej azotu, który pociągnął za sobą zwiększenie wskaźnika obciążenia osadem przez czynnik 10 w wyniku określonej kampanii produkcyjnej. Chociaż mogła wystąpić tam szczątkowa toksyczność, nie jest ona zakładana ze względu na zaobserwowaną szybką regenerację systemu.

Wciek	2000 m ³ /dzień Całkowity N: 20 -120 mg/l Nieorganiczny N: 10% z całkowitego N		
Roztwór buforowy	2800 m ³		
Zobojętnienie			
1. Klarowanie			
Złoża biologiczne zraszane	3160 m ³		
2. Klarowanie			
Osad czynny	8000 m ³		
3. Klarowanie			
Wskaźnik obciążenia osadem	0,1 kg ChZT/kg gęstości zawiesin lotnych 6 g N/kg gęstości zawiesin lotnych		
	Dane z połowy 2002 – połowa 2004		
	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N
	mg/l		

Wartość średnia	33,8	12,2	4,4
75 percentyli	59,0	15,6	1,0
90 percentyli	84,6	51,4	8,8

Tabela 122. Konfiguracja i poziomy emisji N aktualnej biologicznej OŚ przed modernizacją



Rysunek 135. Poziomy emisji NH₄-N dla trzech wybranych okresów od 2002 do 2004 roku

Korzyści dla środowiska

- Stabilna wydajność biologicznej OŚ
- Planowana wartość po modernizacji: 10 -20 mg/l nieorganicznego N (wartość średnia).

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Koszty modernizacji.

Cel wdrożenia

Niestabilne działania biologicznej OŚ.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

100A,I

4.3.8.9 Wskaźniki eliminacji ChZT: strumienie ścieków

Opis

Wskaźniki eliminacji ChZT powyżej 95% uzyskuje się dla strumieni ścieków zawierających duże ogniotrwałe obciążenia za pomocą segregacji (zobacz również rozdział 4.3.7.10, 4.3.7.11, 4.3.7.12) i późniejszą obróbkę wstępną przed lub zamiast obróbki w biologicznej OŚ.

Odpowiednie techniki obróbki wstępnej obejmują:

- Instalacją adsorpcji na aktywnym węglu (przykład: *009A,B,D*)
- Utlenienie na mokro pod wysokim ciśnieniem (przykład: *015D,I,O,B*)
- Utlenianie na mokro pod niskim ciśnieniem (*014V,I*)
- Odparowywanie i spalanie strumieni ścieków (*040A,B,I*).

Korzyści dla środowiska

Efektywna redukcja emisji ChZT do wód odbiorczych.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

W zależności od zastosowanej techniki obróbki wstępnej.

Dane operacyjne

W zależności od zastosowanej techniki obróbki wstępnej.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Redukcja emisji ChZT do wód odbiorczych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[50, UBA, 2001]

4.3.8.10 Zrozumienie poziomów emisji i wskaźników eliminacji ChZT

Opis

Całkowity wyciek z lokalizacji związków organicznych głęboko przetworzonych zazwyczaj przed emisją ścieków do zespołu wody odbiorczej poddaje się obróbce na terenie zakładu lub poza terenem zakładu w biologicznej OŚ. Wyjątkiem jest obróbka całkowitego wycieku za pomocą innych technik obróbki (zobacz tabela 123).

Alternatywna obróbka całkowitego wycieku		
	Zastosowana technika	Uzasadnienie
067D,I	Utlenie na mokro	Ładunek organiczny niepodlegający degradacji
045E	Odparowywanie	Lokalne warunki meteorologiczne i niska objętość przepływu (60 m ³ /dzień) umożliwiają odparowywanie
024A,I	Spalanie	Lokalne warunki preferują bardzo kosztowne rozwiązanie

Tabela 123. Alternatywna obróbka całkowitego wycieku

Dla biologicznych OŚ wskaźniki eliminacji ChZT rzędu 93 – 97% normalnie osiąga się jako średnią roczną (zobacz rysunek 136). Ważne jest, aby nie pojmować wskaźnika eliminacji ChZT jako odrębnego parametru, ale widzieć go w kontekście danej sytuacji. Tabela 124 przedstawia niektóre z głównych czynników, które mają wpływ na stopień eliminacji ChZT. Wartości izolowane przedstawione na rysunku 136 o stopniach eliminacji rzędu 75 i 77% wywołane są czynnikiem (e), pomimo zastosowania szerokiego zakresu segregacji i obróbki wstępnej (całkowity stopień eliminacji z zastosowaniem obróbki wstępnej jest znacznie wyższy, zobacz również tabelę 36).

Dodatkowo tryb eksploatacji (okresy, kampanie, zmiana spektrum produkcji) zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych wywołuje różnorodne wariacje. Rysunek 137, rysunek 138 i rysunek 139 przedstawiają takie wariacje dotyczące wkładowego przepływu objętościowego, ładunku organicznego wkładu i uzysku oraz stopnie jego eliminacji. Wariacje te są przyczyną podawania stopni eliminacji ChZT zazwyczaj w formie średnich rocznych wartości.

Przykłady zgłoszone na potrzeby tego dokumenty wykazują poziomy emisji ChZT rzędu od 12 do 390 mg/l. Rysunek 136 pokazuje brak korelacji pomiędzy stężeniem uzysku a stopniem eliminacji ChZT. Zakładając, że etap biologiczny przebiega wydajnie (wysoki stopień eliminacji BZT), pozostały ładunek ogniotrwały można zmniejszyć tylko przez zwiększenie segregacji i obróbki wstępnej. Zbiór danych z zakładu *017A,I* stanowi dość dobry przykład w tej materii:

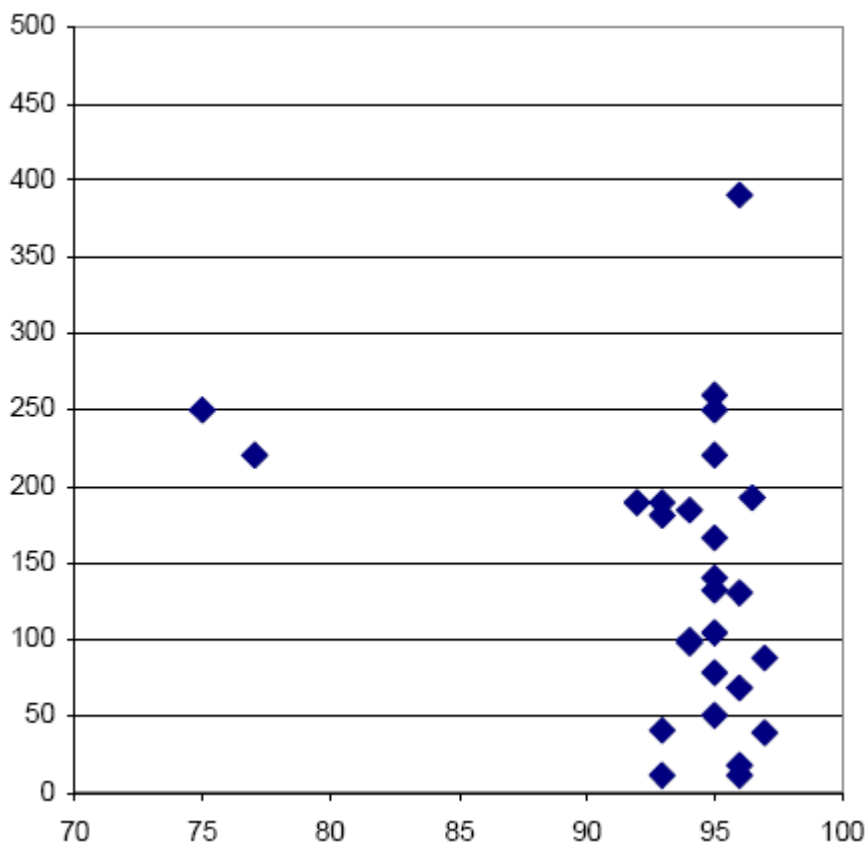
- Wkład ChZT: 9000 mg/l (względnie wysoki poziom wkładu)
- Eliminacja ChZT: 96% (wygląda dość dobrze).
- Eliminacja BZT: 99,6% (również wygląda dość dobrze).

przy czym spośród dostępnych zbiorów danych wykazuje największy poziom emisji zanieczyszczeń (390 mg/l).

Czynnik		Skutek
Stopień segregacji i obróbki wstępnej	(a)	Większa segregacja i eliminacja ChZT słabo podatnych na degradację przed obróbką biologiczną
	(b)	Słabsza segregacja i eliminacja ChZT słabo podatnych na degradację przed
		Większe stopnie eliminacji
		Mniejsze stopnie eliminacji

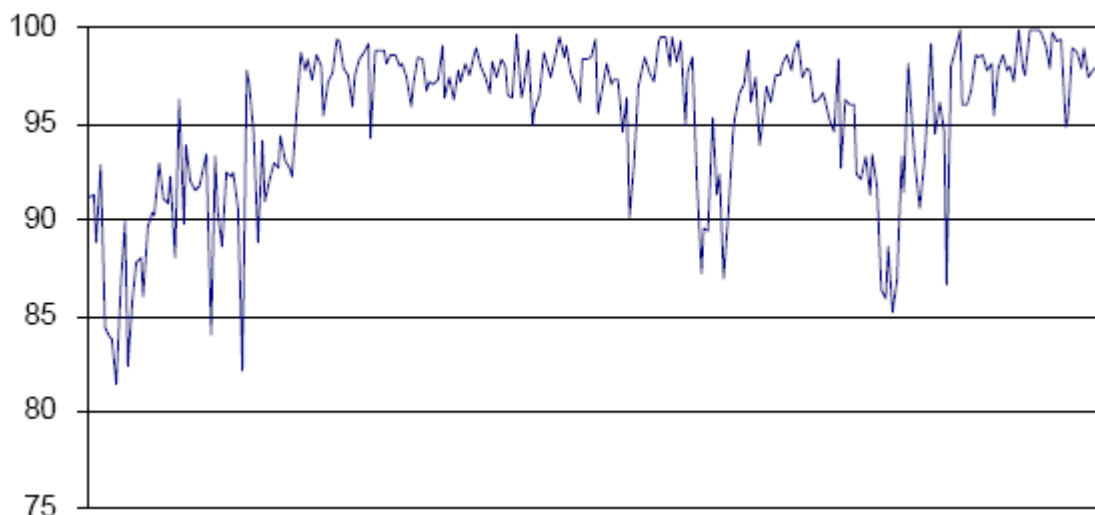
		obróbką biologiczną	
	(c)	Większa eliminacja rozpuszczalników	Mniejsze stopnie eliminacji
	(d)	Mniejsza eliminacja rozpuszczalników	Większe stopnie eliminacji
Spektrum produkcji	(e)	Spektrum produkcji wywołuje słabo podatne na degradację ładunki ChZT w większości strumieni ścieków	Mniejsze stopnie eliminacji pomimo wstępnej obróbki
	(f)	Spektrum produkcji wywołuje słabo podatne na degradację ładunki ChZT tylko w kilku strumieniach ścieków	Duże stopnie eliminacji

Tabela 124. Czynniki mające wpływ na stopnie eliminacji ChZT biologicznych OŚ



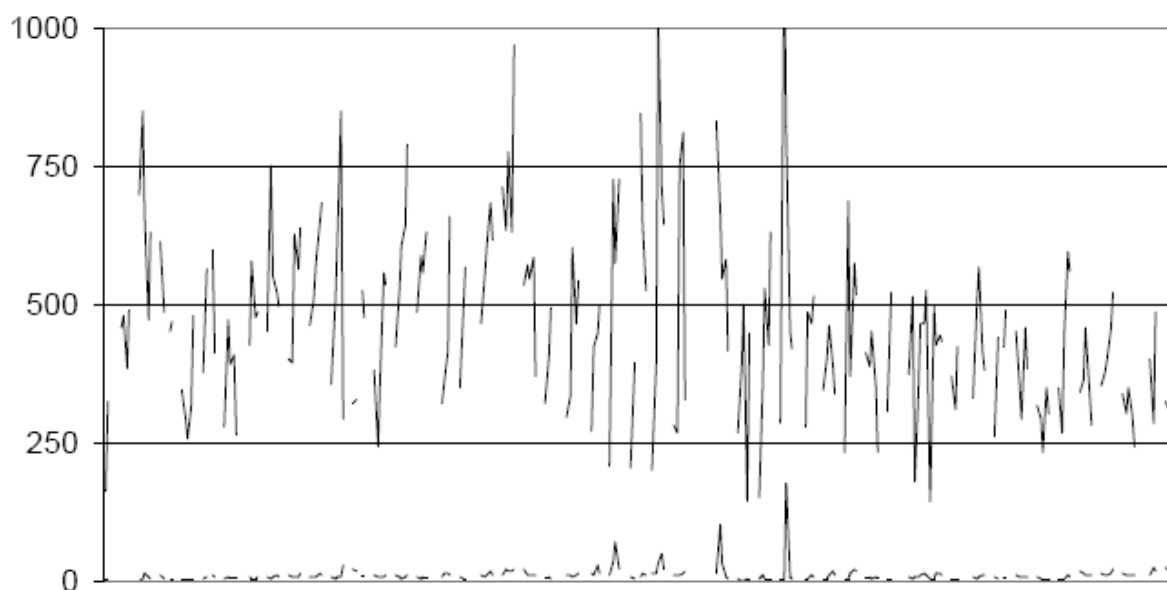
Pionowo: Poziomy emisji ChZT w mg/l, poziomo: stopnie eliminacji ChZT

Rysunek 136. Stopnie eliminacji i poziomy emisji ChZT z biologicznych OŚ na terenach zakładów związków organicznych głęboko przetworzonych



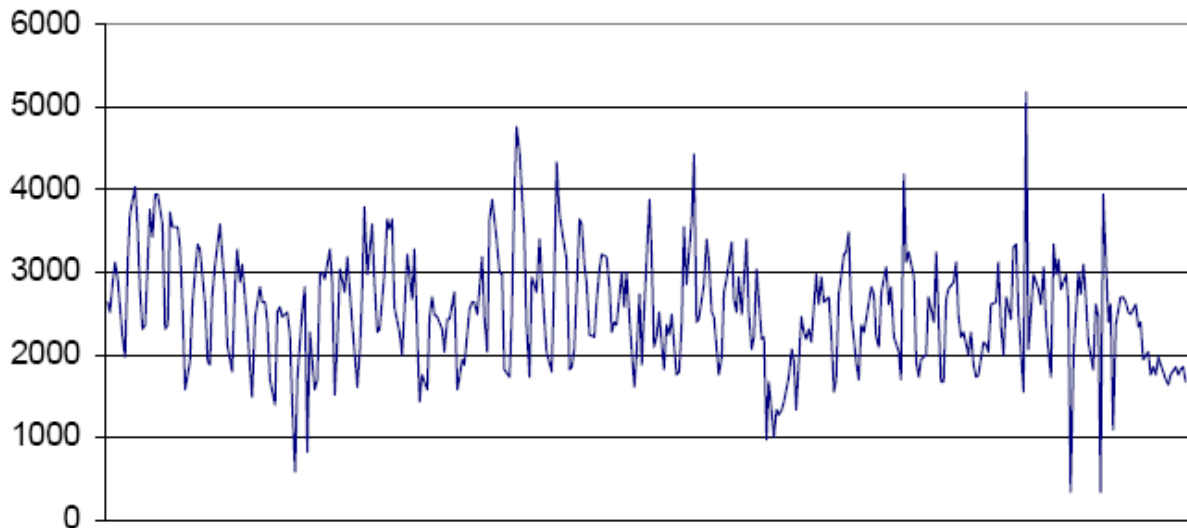
Pionowo: eliminacji ChZT, poziomo: rozkład miesięczny od stycznia do września

Rysunek 137. Profil eliminacji ChZT dla biologicznego oczyszczania całkowitego wycieku
 Profil oparty jest o dzienne wartości obliczone ze stężeń wkładu/uzysku i poddawanej obróbce objętości.



Pionowo: OWO w mg/l, poziomo: OWO: wkład do roztworu buforowego/emisja, średnie wartości
 dzienne uzyskane w roku 2003

Rysunek 138. Wkład i emisja z biologicznej OŚ w zakładzie wielofunkcyjnym



Pionowo: objętość w m³ na dzień, poziomo: dzienne wartości uzyskane w roku 2003

Rysunek 139. Przepływ objętościowy do biologicznej OŚ zakładu *043A,I*

Korzyści dla środowiska

Zrozumienie danych na temat wydajności jest podstawą ustalenia strategii optymalizacji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Zrozumienie danych na temat wydajności jest podstawą ustalenia strategii optymalizacji.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Aby zapoznać się z odpowiednimi danymi i zakładami odniesienia zobacz tabelę 3.3.

4.3.8.11

4.3.8.12 Stopnie eliminacji i poziomy emisji AOX

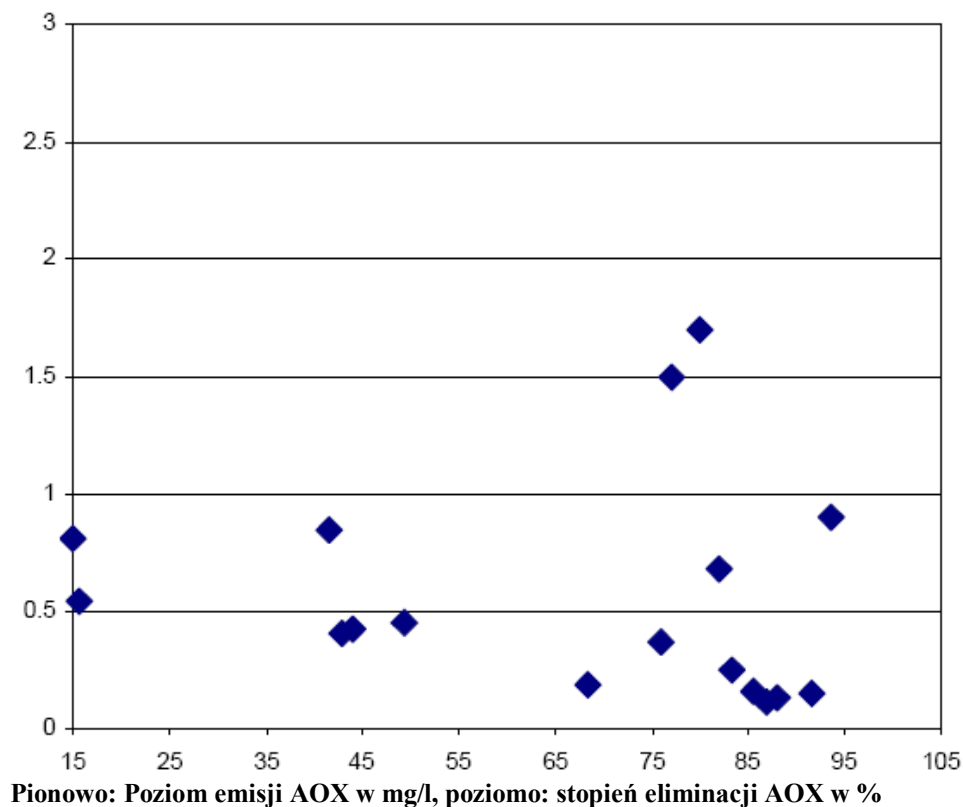
Opis

Całkowity wyciek z zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych zazwyczaj poddaje się końcowej obróbce w biologicznej OŚ. Eliminacja i poziomy emisji AOX wskazują na stopień, do którego proces biologicznej degradacji wyeliminował organohalogeny. Dostarczone dane wskazują na stopnie eliminacji AOX od 15 do 94% i poziomy emisji AOX od 0,006 do 1,7 mg/l. Rysunek 4.87 przedstawia stopnie eliminacji AOX w odniesieniu do uzyskanych poziomów emisji AOX. Aby zapoznać się z danymi na temat stężeń materiału wsadowego zobacz rozdział 4.3.7.14.

Biorąc pod uwagę fakt, iż dane dotyczące AOX uzyskano z tych samych zakładów odniesienia, stopnie eliminacji AOX są systematycznie niższe w porównaniu z eliminacją ChZT. Odzwierciedla to założenie, że halogeny (między innymi) należą do grup funkcjonalnych powodujących mniejsze zdolności do biologicznej degradacji [33, DECHEMA, 1995].

AOX jest tylko kolejnym z parametrów przesiewowych dla związków organicznych, stąd strategie mające na celu zmniejszenie emisji AOX są w podobny sposób oparte na segregacji i obróbce wstępnej strumieni ścieków.

Przykład: w przypadku zakładu *023A,I* nie przeprowadza się żadnej obróbki wstępnej związanej z AOX, a poziom emisji AOX wynosi 5 mg/l.



Rysunek 140. Stopnie eliminacji i poziomy emisji AOX

Korzyści dla środowiska

- Odciążenie zespołu wody odbiorczej od związków AOX
- Parametr przesiewowy w celu wypracowania strategii udoskonalenia.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Zobacz Korzyści dla środowiska powyżej.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Zobacz zakłady odniesienia podane w tabeli 38.

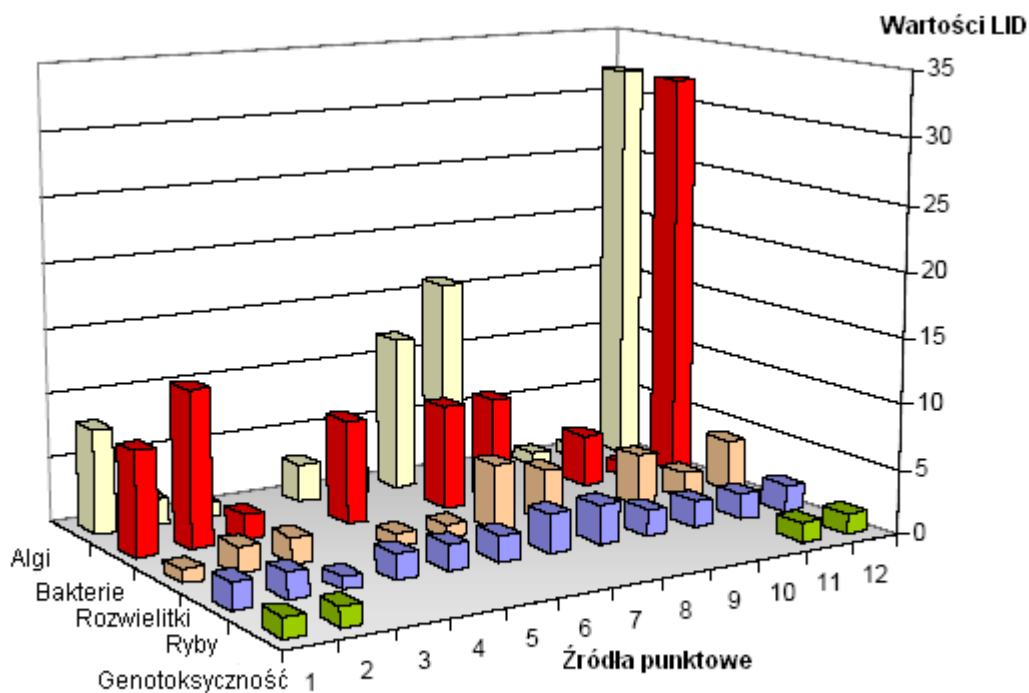
4.3.8.13 Poziomy emisji najmniejszego nieefektywnego rozcieńczenia (LID)

Opis

Całkowity wyciek z zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych zwykle poddaje się końcowej obróbce w biologicznej OŚ. Analiza wycieku (WEA) wykazuje pozostałą toksyczność wobec alg, bakterii luminescencyjnych, rozwielitek, ryb oraz genotoksyczność. Rysunek 141 przedstawia dostępne poziomy emisji LID (zobacz również tabelę 38).

Zwiększone poziomy toksyczności szczątkowej (wyrażone jako LID lub EC_{50}) po biologicznym oczyszczaniu wskazują na potencjał do udoskonalenia. Możliwe warianty obejmują:

- Rozszerzenie segregacji/obróbki wstępnej strumieni ścieków zawierających toksyczny ładunek organiczny
- Poprawę tłumienia wstrząsów/wyrównywania materiału wsadowego do biologicznej OŚ.



Rysunek 141. Wartości toksyczności otrzymane z analizy całkowitego wycieku

Korzyści dla środowiska

- Odciążenie zespołu wody odbiorczej
- Wskaźnik potencjału udoskonalenia.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Koszty dodatkowego monitorowania i dalszych działań.

Cel wdrożenia

Zobacz Korzyści dla środowiska powyżej.

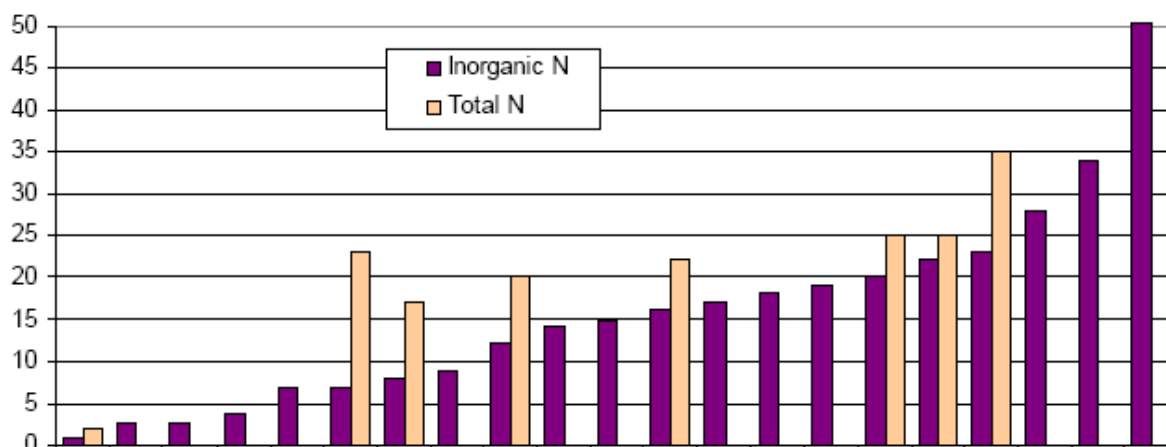
Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Zobacz zakłady odniesienia podane w tabeli 38.

4.3.8.14 Poziomy emisji azotu

Opis

Całkowity wyciek z zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych zwykle poddaje się końcowej obróbce w biologicznej OŚ. Degradację nieorganicznych związków azotowych (wyrażonych jako nieorganiczny N, jako suma NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) zwykle przeprowadza się za pomocą etapów nityfikacji oraz denityfikacji. Rysunek 142 przedstawia dostępne dane na temat emisji azotu, w tym (w miarę dostępności) poziomy emisji dla całkowitego N. Poziomy emisji dla nieorganicznego N wahają się w zakresie od 1 do 34 mg/l. Poziomy emisji dla całkowitego N są zwykle większe z uwagi na to, że wartość ta obejmuje również związany azot organiczny. Biologiczne OŚ emitujące największe poziomy nieorganicznego N (50 i 35 mg/l) zostały zmodernizowane w 2004 roku w celu dostosowania zdolności obróbki lub poprawy jej wydajności. W jednym z przypadków duże wartości spowodowane są dużymi obciążeniami NH_4^+ z rozszerzonej jednostki fermentacyjnej, natomiast inny przykład opisano w rozdziale 4.3.8.8. Najniższe wartości uzyskuje się tam, gdzie zdolność OŚ pozwala na długie czasy przebywania, np. w przypadku zakładu *096A,I*, gdzie odnotowano nieorganiczny N rzędu 1 mg/l i czas przebywania wynoszący siedem dni.



Pionowo: Emisja N w mg/l, poziomo: Źródła punktowe
Na fioletowo oznaczono N nieorganiczny, na pomarańczowo N całkowity

Rysunek 142. Poziomy emisji azotu po obróbce w biologicznej OŚ

Korzyści dla środowiska

Odciążenie zespołu wody odbiorczej

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Redukcja emisji nieorganicznych związków azotowych do wód odbiorczych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Zobacz zakłady odniesienia podane w tabeli 37.

4.3.8.15 Eliminacja nieorganicznego azotu ze ścieków

Opis

Roczne średnie wartości emisji nieorganicznego azotu w zakresie od 10 do 20 mg/l można uzyskać poprzez nityfikację/denitryfikację w obrębie biologicznej OŚ.

Korzyści dla środowiska

Skuteczna redukcja emisji nieorganicznych związków azotowych do wód odbiorczych.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii na przeprowadzenie dodatkowego etapu obróbki.

Dane operacyjne

Wymagane są dostateczne czasy przebywania, aby zapewnić zoptymalizowaną degradację.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Redukcja emisji nieorganicznych związków azotowych do wód odbiorczych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[50, UBA, 2001], [31, Komisja Europejska, 2003]

4.3.8.16 Eliminacja związków fosforu ze ścieków

Opis

Roczne średnie wartości emisji całkowitego P w zakresie 1 – 1,5 mg/l można uzyskać poprzez biologiczną eliminację oraz, tam gdzie to konieczne, za pomocą obróbki chemicznej/mechanicznej w obrębie biologicznej OŚ.

Korzyści dla środowiska

Skuteczna redukcja emisji związków fosforu do wód odbiorczych.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

Stosowność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

Cel wdrożenia

Redukcja emisji związków fosforu do wód odbiorczych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Brak dostępnych informacji.

4.3.8.17 Poziomy emisji fosforu

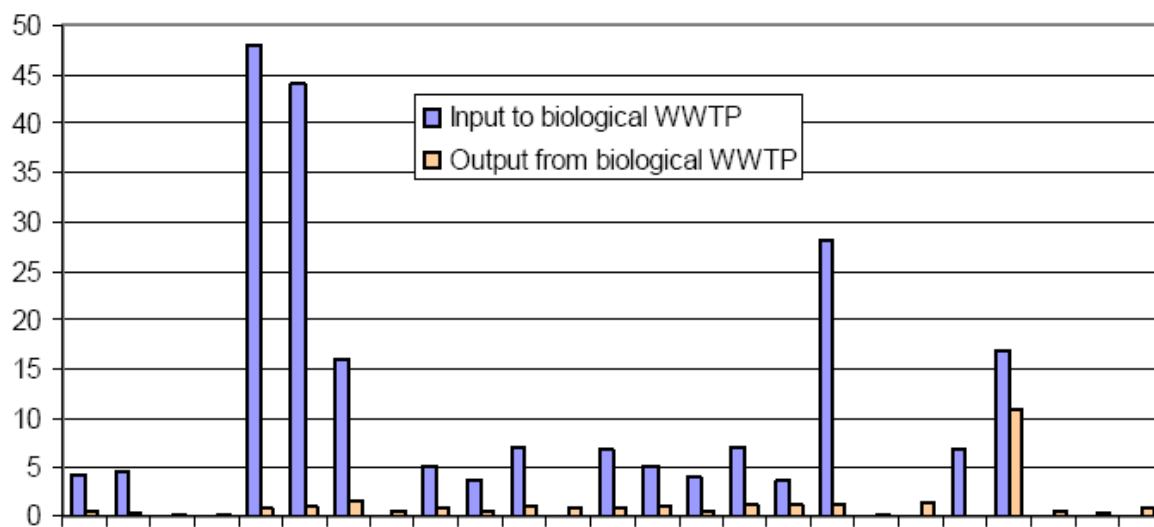
Opis

Całkowity wyciek z zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych zwykle poddaje się końcowej obróbce w biologicznej OŚ. Związki fosforu są częściowo zużywane jako składnik odżywczy na etapie biologicznym, a pozostałą część usuwa się przed odprowadzeniem za pomocą obróbki chemicznej lub mechanicznej. Rysunek 143 przedstawia użyte poziomy wkładu i uzysku fosforu z biologicznych OŚ na terenie zakładów związków organicznych głęboko przetworzonych.

Poziomy wkładu fosforu wahają się od 3,5 do 48 mg/l, a poziomy emisji fosforu (w przypadkach, w których zastosowano obróbkę chemiczną lub mechaniczną) od 0,2 do 1,5 mg/l. W przypadku zakładu *086A,I* nie stosuje się żadnego etapu chemicznego lub mechanicznego dla określonej eliminacji P z uzyskanym poziomem emisji fosforu rzędu 10,8 mg/l.

Poniżej przedstawiono przykłady z dużymi poziomami emisji fosforu:

- *011X*: optymalizacja etapu biologicznego wywołała mniejsze poziomy emisji P (2000: 1,5 mg/l; 2003: 0,5 mg/l)
- *047B*: pomimo działań mających na celu optymalizację etapu biologicznego, poziomy emisji P pozostały z wartością 1,3 mg/l. Tę do tego jest produkcja związków organicznych fosforu.



Pio

nowo: Całkowity P w mg/l, poziomo: źródła punktowe

Na niebiesko oznaczono: wkład do biologicznej OŚ, na pomarańczowo: uzysk z biologicznej OŚ

Rysunek 143. Poziomy wkładu i uzysku całkowitego P do/z biologicznych OŚ w zakładach związków organicznych głęboko przetworzonych

Korzyści dla środowiska

Odciążenie zespołu wód odbiorczych.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne, Stosowalność

Brak dostępnych informacji.

Ekonomika

Metoda stosowana powszechnie.

Cel wdrożenia

Redukcja emisji związków fosforu do wód odbiorczych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

Zobacz zakłady odniesienia podane w tabeli 3.4

4.3.8.18 Biomonitorowanie wycieków z produkcji aktywnych składników odżywczych

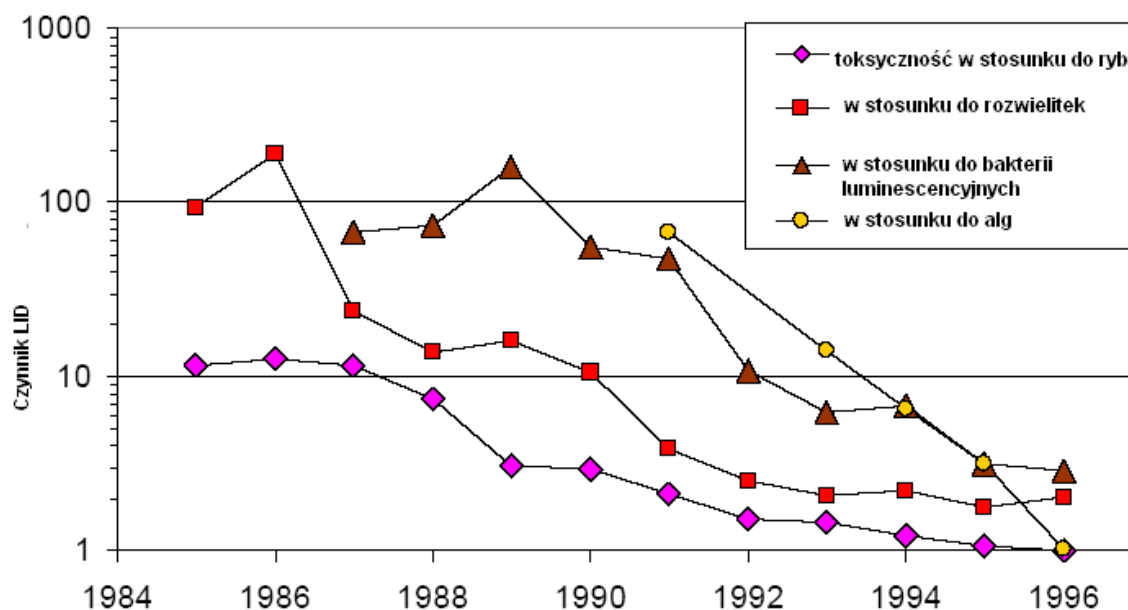
Opis

Na terenie zakładu *040A,B,I* produkuje się API i biocydy. Biomonitorowania (toksyczność wobec ryb, rozwielitek, alg i bakterii luminescencyjnych wyrażona w wartościach LID) używa się do oceny szczytkowej ostrej toksyczności w wycieku po obróbce w biologicznej OŚ (zobacz również rozdział 4.3.8.13). Wieloletnie doświadczenie pokazuje, że:

- Na ogół informacje uzyskane z czterech różnych badanych gatunków uzupełniają się wzajemnie
- Nawet na terenie większego złożonego zakładu produkcyjnego jest to technicznie możliwe, aby zidentyfikować przyczynę szczytkowej ostrej toksyczności i ograniczyć jej działanie
- Częstotliwość próbkowania powinna odpowiadać częstotliwości zmian w spektrum produkcyjnym (w podanym przykładzie rocznie przebadano 20 próbek).

Rysunek 144 przedstawia wyniki biomonitorowania z roku 1985 i 1996 w przypadku zakładu *040A,B,I*. Zakład w sposób stopniowy wykonywał segregację i utylizację ważnych strumieni ścieków (spalanie), jak również usprawniał poszczególne etapy produkcyjne. Ostatecznie osiągnięto następujące średnie wartości LID:

- LID_F: 1
- LID_D: 2
- LID_L: 3
- LID_A: 1.



Rysunek 144. Średnia szczytkowa ostra toksyczność w wycieku z zakładu *040A,B,I*
Każda roczna wartość oparta jest o 20 pomiarów

Korzyści dla środowiska

Dane otrzymane z biomonitorowania stanowią cenne narzędzie oceny szczytkowej ostrej toksyczności i złożonych odcieków.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

Częstotliwość monitorowania powinna odpowiadać zmianom w spektrum produkcyjnym.

Stosowalność

Metoda odpowiednia do zastosowania zwłaszcza w instalacjach, w których pozostałe parametry wskazują na wahania wydajności biologicznej OŚ, lub w których toksyczność została już zidentyfikowana jako główny problem ze względu na spektrum produkcyjne (np. biologicznie aktywne składniki).

Metoda stosowana powszechnie do rozpoznania sytuacji, w których zakład produkcyjny staje przed problemem wewnętrznej toksyczności, który nie daje się łatwo zidentyfikować przez obserwację pozostałych parametrów.

Ekonomika

- Koszty próbkowania i pomiarów
- Duża wartość uzyskanych informacji.

Cel wdrożenia

Szcątkowa ostra toksyczność w wyciekach z produkcji aktywnych składników.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[88, Falcke, 1997], *040A,B,I*

4.3.8.19 Analiza całego wycieku jako narzędzie zarządzania obróbką strumieni ścieków

Opis

Skuteczność obróbki strumieni ścieków można ocenić za pomocą WEA (analizy całego wycieku) (zobacz również rozdział 2.4.2.4). Ocenę aspektów ekotoksykologicznych, obejmujących toksyczność, utrzymywanie i bioakumulację przy użyciu badań biologicznych przeprowadza się na obrabianych strumieniach ścieków lub całkowitym wycieku w celu zbadania wpływu tych aspektów na środowisko. W przypadku, gdy wpływ na środowisko zostanie oceniony jako znaczący, należy usprawnić obróbkę strumieni ścieków. Zmiany w obróbce ścieków oceniane są na podstawie ich wydajności środowiskowej.

Korzyści dla środowiska

Mniej niekorzystny wpływ na środowisko wodne.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

W zależności od techniki wstępnej obróbki.

Dane operacyjne

Odcieki z instalacji obróbki wstępnej mogą być próbkowane i poddane analizie. Zebrane informacje można wykorzystać jako narzędzie zarządzania w celu ograniczenia wpływu wycieku na środowisko.

Stosowalność

Metoda odpowiednia do zastosowania zwłaszcza w instalacjach, w których pozostałe parametry wskazują na wahania wydajności biologicznej OŚ, lub w których toksyczność została już zidentyfikowana jako główny problem ze względu na spektrum produkcyjne (np. biologicznie aktywne składniki).

Metoda stosowana powszechnie do rozpoznania sytuacji, w których zakład produkcyjny staje przed problemem wewnętrznej toksyczności, który nie daje się łatwo zidentyfikować przez obserwację pozostałych parametrów.

Dostępnych jest kilka elastycznych testów w obrębie skrzynki narzędziowej analizy całego wycieku, głównie w odniesieniu do ostrej toksyczności i bioakumulacji. Jednakże potrzebne są dalsze badania na temat utrzymywania i chronicznej toksyczności, które mają zakończyć się w ciągu najbliższych kilku lat.

Ekonomika

Działania wymagane do przeprowadzenia testów w obrębie analizy całego wycieku są porównywalne z wyczerpującą analizą pojedynczych substancji w złożonym wycieku.

Cel wdrożenia

Odciążenie zespołu wód odbiorczych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[99, komentarze D2, 2005], [73, Gartiser, 2003]

4.3.8.20 Bieżące monitorowanie toksyczności i OWO

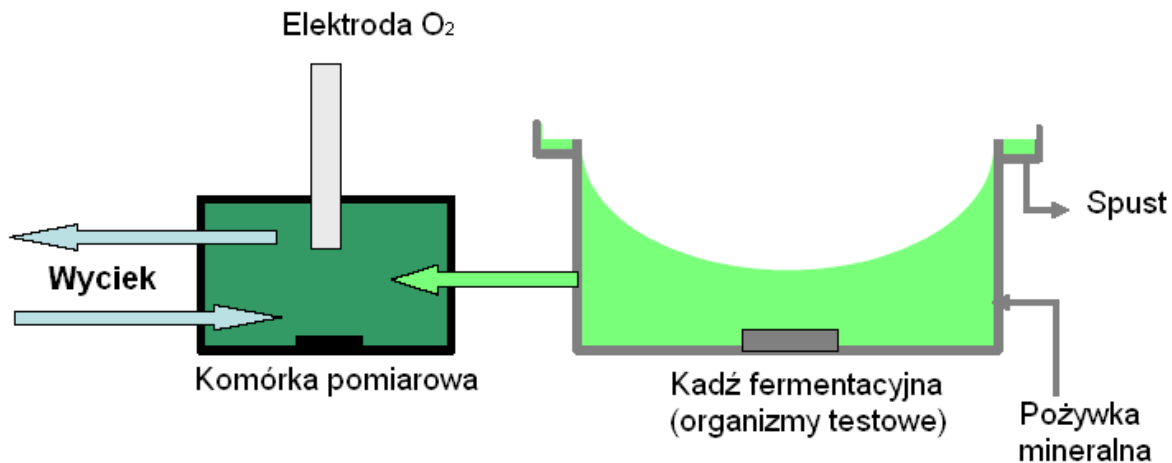
Opis

Ze względu na zmienny materiał wsadowy w zakładach produkcji wielofunkcyjnej, etap biologiczny OŚ musi sprostać zmieniającym się ładunkom i właściwościom tego materiału, np. właściwościom toksycznym. Toksyczny wsad do biologicznej OŚ może hamować proces degradacji i zagrażać jego stabilnemu przebiegowi.

Bieżące monitorowanie toksyczności mierzy hamowanie respiracji mikroorganizmów (np. bakterii nitryfikujących) po poddaniu ich do wycieku z biologicznej OŚ w porównaniu z próbką odniesienia (zobacz rysunek 145). Zwiększające się hamowanie (20 -30 % i większe) prowadzi do działań korekcyjnych, takich jak:

- Dodatkowe dozowanie aktywnego węgla
- Ponowne wprowadzenie wycieku do zbiorników buforowych.

W połączeniu z danymi, które otrzymuje się z bieżących pomiarów OWO, niekiedy możliwe jest również odniesienie wpływu hamującego do odpowiedzialnego procesu produkcyjnego.



Rysunek 145. Zasada działania bieżącego monitorowania toksyczności

Korzyści dla środowiska

Narzędzie do zabezpieczenia i kontroli miejscowej biologicznej OŚ w przypadku rozpoznania problemu w postaci szczątkowej ostrej toksyczności.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

- Czasy reakcji <3 minuty
- Pomiar jest reprezentatywny, jeśli jako organizmy testowe wykorzystuje się nityfikujące bakterie miejscowej biologicznej OŚ
- Stosunek ścieków do organizmów testowych podlega regulacji.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Podobna konfiguracja:

- *009A,B,D*: bieżąca toksyczność (wsad to roztworu buforowego) i pomiar rozpuszczonego węgla organicznego
- *010A,B,D,I,X*: bieżąca toksyczność (wsad do roztworu buforowego) i bieżący pomiar OWO.

Ekonomika

- Inwestycja: 40000 – 50000 EUR
- Eksploatacja: 4000 – 5000 na rok.

Cel wdrożenia

Zabezpieczenie biologicznej OŚ w przypadku rozpoznania problemu w postaci szczątkowej ostrej toksyczności.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[91, Serr, 2004], *016A,I*

4.3.8.21 Monitorowanie całego wycieku przed i po biologicznej obróbce

Opis

Dane, które otrzymuje się ze strukturalnego monitorowania mogą stanowić ważną bazę informacyjną dla podejmowania decyzji w zakładach chemicznych, zwłaszcza podczas wprowadzania nowych procesów lub w sytuacji wystąpienia problemów. Można rozpoznać długofalowe tendencje, jak również skutki pojedynczych zdarzeń takich jak specjalne kampanie produkcyjne (np. próby), wprowadzenie nowych surowców lub wymiana sprzętu.

Dodatkowo własne dane z monitorowania mogą wykazywać zgodność z granicznymi wartościami emisji i budować atmosferę pewności.

Tabela 125 przedstawia plan monitorowania ścieków w formie w jakiej został on wdrożony w zakładach odniesienia.

Korzyści dla środowiska

Ważna baza danych dla podejmowania decyzji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak możliwych skutków.

Dane operacyjne

- Pomiary pomija się, jeśli nie przewiduje się wystąpienia danego parametru w ściekach zarówno w jakiegokolwiek ilości lub poniżej granic wykrycia
- Mniejsze częstotliwości wdraża się, jeśli parametr może być rzetelnie obliczony z materiału wsadowego.

Stosowalność

Metoda stosowana powszechnie.

Ekonomika

- Koszty próbkowania i pomiarów
- Duża wartość uzyskanych informacji.

Cel wdrożenia

Założenie bazy danych dla podejmowania decyzji i wykazania zgodności z odpowiednimi wymogami.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

001A,I, *014V,I*, *015D,I,O,B*

Monitorowanie	Parametry	Częstotliwość
Wkład i uzysk z jednostek obróbki wstępnej (wydajność)	Właściwe parametry	Dziennie/okresowo
Biologiczna OŚ		
Wkład	Objętość pH	Ciągle Ciągle
Wkład i uzysk z bioreaktora (np. etap beztlenowy, obróbka biologiczna ciśnieniowa)	ChZT lub OWO	Dziennie
Wkład do etapu biologicznej obróbki	ChZT lub OWO NH ₄ -N Całkowity P	Dziennie Dziennie Dziennie
Komora napowietrzania	Zawartość tlenu pH temperatura Wskaźnik osadu NO ₃ -N po denitryfikacji	Ciągle Ciągle Ciągle Dziennie Dziennie
Punkt próbkowania przed odprowadzeniem do kanalizacji lub wody odbiorczej		

	pH	Ciągle
	temperatura	Ciągle
	Zawieszone ciała stałe	Dziennie
	BZT ₅	Tygodniowo
	ChZT lub OWO	Dziennie
	NH ₄ -N	Dwa razy w tygodniu
	NO ₃ -N	Dwa razy w tygodniu
	NO ₂ -N	Dwa razy w tygodniu
	Cr ^{VI}	Dwa razy w tygodniu
	Cl ₂	Dwa razy w tygodniu
	CN ⁻	Dwa razy w tygodniu
	Całkowity P	Miesięcznie
	F ⁻	Miesięcznie
	SO ₄ ²⁻	Miesięcznie
	S ²⁻	Miesięcznie
	SO ₃ ²⁻	Miesięcznie
	Al ³⁺	Miesięcznie
	As	Miesięcznie
	Metale ciężkie	Co dwa miesiące
	AOX	Co dwa miesiące
	Wyszczególnione substancje	Co dwa miesiące
Kontrola punktu emisji do wody odbiorczej		
Cechy wyróżniające takie jak, np. odór, kolor, nagromadzenie osadu		Miesięcznie
<ul style="list-style-type: none"> • Pomiary pomija się przy założeniu, że parametr nie wystąpi w ściekach w żadnej ilości • Stosuje się mniejsze częstotliwości, jeśli dany parametr można rzetelnie obliczyć z surowcowego wkładu 		

Tabela 125. Plan monitorowania wykonywany w zakładach odniesienia

4.4 Narzędzia zarządzania środowiskiem

Opis

Najlepszą wydajność środowiskową osiąga się zazwyczaj poprzez instalację najlepszej technologii i jej eksploatację w sposób najbardziej efektywny i wydajny. Procedura to została uwzględniona w definicji „technik” opisanej w dyrektywie IPPC jako „zarówno stosowana technologia, jak i sposób w jaki instalacja jest zaprojektowana, zbudowana, utrzymywana, eksploatowana i likwidowana”.

Dla instalacji IPPC, system zarządzania środowiskowego (SZŚ) jest narzędziem, które może być wykorzystywane przez operatorów do rozwiązania problemów projektowych, konstrukcyjnych, konserwacyjnych, eksploatacyjnych i likwidacyjnych w sposób systematyczny i potwierdzalny. Narzędzie SZŚ obejmuje organizacyjną strukturę, obowiązki, praktyki, procedury, procesy i zasoby do opracowywania, wdrażania, utrzymywania, weryfikowania i monitorowania polityki środowiskowej. Systemy zarządzania środowiskiem są najbardziej efektywne i wydajne, gdy stanowią inherentną część ogólnego zarządzania i eksploatacji instalacji.

Wiele organizacji w obrębie Unii Europejskiej zdecydowało się dobrowolnie wdrożyć systemy zarządzania środowiskowego w oparciu o normę EN ISO 14001:1996 lub Wspólnotowy System Eko-Zarządzania i Audytu. EMAS zawiera wymogi związane z systemem zarządzania opisanym w normie EN ISO 14001, natomiast kładzie dodatkowy nacisk na spójność prawną, wydajność środowiskową i zaangażowanie pracownicze. System ten wymaga również zewnętrznej weryfikacji systemu zarządzania i potwierdzenia publicznego oświadczenia środowiskowego (w treści normy EN ISO 14001 indywidualna deklaracja stanowi alternatywę dla zewnętrznej weryfikacji). Podobnie wiele organizacji zdecydowało się na wdrożenie niestandardowych systemów SZŚ.

Podczas gdy zarówno standardowe (EN ISO 14001:1996 oraz EMAS) jak i niestandardowe („dostosowane”) systemy z założenia pojmują *organizację* jako podmiot, niniejszy dokument przyjmuje węższe podejście nie obejmując wszystkich działań organizacji, np. w odniesieniu do jej produktów lub usług ze względu na fakt, iż regulowanym prawnie podmiotem w rozumieniu dyrektywy IPPC jest *instalacja* (zgodnie z definicją artykułu 2).

System zarządzania środowiskowego (SZŚ) dla instalacji IPPC może zawierać poniższe komponenty:

- (a) Definicja środowiskowej polityki
- (b) Planowanie i ustalanie zadań i celów
- (c) Wdrażanie i eksploatacja procedur
- (d) Sprawdzanie i działania korekcyjne
- (e) Weryfikacja działań zarządzających
- (f) Przygotowanie przepisowego oświadczenia środowiskowego
- (g) Potwierdzenie przez organ certyfikujący lub zewnętrzny weryfikator SZŚ
- (h) Względy konstrukcyjne dla likwidacji zakładu związanej z końcem okresu pracy
- (i) Opracowanie czystych technologii
- (j) Testowanie wzorcowe.

Cechy te wyjaśniono poniżej w nieco bardziej szczegółowy sposób. Aby uzyskać szczegółowe informacje na temat komponentów od (a) do (g), które uwzględniono w systemie EMAS, należy odnieść się do wskazanej poniżej literatury.

(a) Definicja polityki środowiskowej

Główna kadra zarządzająca jest odpowiedzialna za zdefiniowanie polityki środowiskowej dla instalacji i zapewnienia, że polityka ta:

- jest odpowiednia w stosunku do charakteru, skali i oddziaływań środowiskowych podejmowanych działań
- uwzględnia zaangażowanie do zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń
- uwzględnia zaangażowanie, aby spełnić wymogi całego właściwego środowiskowego prawodawstwa i regulacji prawnych, a także inne wymogi, do spełnienia których organizacja jest zobowiązana
- dostarcza plan do ustalenia i weryfikacji środowiskowych zadań i celów
- jest udokumentowana i rozpowszechniona u wszystkich pracowników
- jest dostępna publicznie oraz dla wszystkich zainteresowanych stron.

(b) Planowanie, tj.:

- Procedury do rozpoznania środowiskowych aspektów instalacji w celu określenia tych zadań, które mają lub mogą mieć znaczący wpływ na środowisko i bieżąca aktualizacja tych informacji
- Procedury do rozpoznania i zapewnienia dostępu do prawnych i innych wymogów, do których przestrzegania organizacja się zobowiązała, i które mają zastosowanie do aspektów środowiskowych podejmowanych przez nią działań
- Ustalanie i weryfikacja udokumentowanych zadań i celów środowiskowych, uwzględnienie zarówno wymogów prawnych jak i pozostałych wymagań, a także punktów widzenia zainteresowanych stron
- Ustalanie i regularna aktualizacja programu zarządzania środowiskowego, w tym wyznaczenie odpowiedzialności za osiągnięcie zadań i celów na każdym właściwym stanowisku i poziomie, jak również środków i ram czasowych, w których wspomniane zadania i cele mają być zrealizowane.

(c) Wdrożenie i eksploatacja procedur

Ważne jest, aby wdrożyć systemy w celu zapewnienia, że procedury są znane, zrozumiane i spełniają odpowiednie wymogi, w tym celu efektywne zarządzanie środowiskowe powinno obejmować:

(i) Strukturę i odpowiedzialność

- Definiowanie, dokumentowanie i informowanie na temat ról, obowiązków i władz, w tym powołanie jednego określonego przedstawiciela kadry zarządzającej
- Dostarczanie zasobów niezbędnych do wdrożenia i kontroli systemu zarządzania środowiskowego, w tym zasobów ludzkich i specjalistycznych umiejętności, technologii oraz zasobów finansowych.

(ii) Szkolenie, zwiększanie świadomości i kompetencje

- Rozpoznawanie potrzeb szkoleniowych celem zapewnienia, że cały personel, którego praca może mieć znaczny wpływ na środowiskowe oddziaływanie podejmowanego działania otrzymał odpowiednie przeszkolenie.

(iii) Przekazywanie informacji

- Ustalanie i utrzymywanie procedur wewnętrznej komunikacji pomiędzy różnymi poziomami i funkcjami instalacji, jak również procedurami, które sprzyjają dialogowi z zainteresowanymi stronami trzecimi oraz procedur odbioru, dokumentacji i, zgodnie z uzasadnieniem, reagowania na odpowiednie informacje otrzymywane od zainteresowanych stron trzecich.

(iv) Zaangażowanie pracownicze

- Zaangażowanie pracowników w proces nakierowany na osiągnięcie wysokiego poziomu wydajności środowiskowej przez zastosowanie odpowiednich form uczestnictwa, takich jak system księgi propozycji, prace grupowe zorientowane na projekcie lub komitety środowiskowe.

(v) Dokumentacja

- Ustalanie i utrzymywanie bieżących informacji w formie papierowej lub elektronicznej w celu opisywania podstawowych elementów systemu zarządzania i ich interakcji, a także ukierunkowania powiązanej dokumentacji.

(vi) Wydajna kontrola procesu

- Odpowiednia kontrola procesów we wszystkich trybach eksploatacji, tj. przygotowanie, uruchomienie, eksploatacja rutynowa, zamknięcie i warunki abnormalne
- Rozpoznanie kluczowych wskaźników wydajności oraz metod pomiaru i kontrolowania tych parametrów (np. przepływ, ciśnienie, temperatura, skład oraz jakość)
- Dokumentacja i analiza warunków abnormalnej eksploatacji celem rozpoznania podstawowych przyczyn i ich rozwiązywanie, aby zapewnić zażegnanie tych zdarzeń (można to usprawnić przyjmując kulturę „nieprzypisywania winy”, w której rozpoznanie przyczyn jest ważniejsze niż przypisywanie winy poszczególnym osobom).

(vii) Program konserwacji

- Ustalenie strukturalnego programu dla konserwacji w oparciu o opisy techniczne sprzętu, normy, itp. jak również wszelkie awarie sprzętu i ich konsekwencje
- Wspieranie programu konserwacji przez odpowiednie systemy rejestrujące i testowanie diagnostyczne
- Dokładne przydzielanie odpowiedzialności za planowanie i realizację działań konserwacyjnych.

(viii) Gotowość w sytuacjach awaryjnych i reagowanie

- Ustalanie i utrzymywanie procedur w celu rozpoznania potencjału i reagowania na wypadki i sytuacje awaryjne, a także zapobiegania i ograniczania oddziaływań środowiskowych, które mogą być z nimi związane.

(d) Sprawdzanie i działania korekcyjne, tj.:

(i) Monitorowanie i dokonywanie pomiarów

- Ustalanie i utrzymywanie udokumentowanych procedur w celu regularnego monitorowania i dokonywania pomiarów kluczowych cech operacji i działań, które mogą mieć znaczący wpływ na

środowisko, w tym rejestrowanie informacji na potrzeby wyników śledzenia, właściwe działanie kontrolne eksploatacji i spełnienie celów i zadań środowiskowych danej instalacji (zobacz również *Dokument odniesienia na temat monitorowania emisji*)

- Ustalanie i utrzymywanie udokumentowanej procedury okresowej oceny zgodności z odpowiednim prawodawstwem i regulacjami na temat środowiska.

(ii) Działania korekcyjne i prewencyjne

- Ustalanie i utrzymywanie procedur definiowania odpowiedzialności i uprawnień dla obsługi i badania niezgodności z warunkami pozwolenia, innymi wymogami prawnymi, jak również zadaniami i celami, podejmowanie działań w celu ograniczenia jakichkolwiek wywołanych oddziaływań, oraz procedur działań inicjujących i finalizujących operacje korekcyjne i prewencyjne odpowiednie do skali problemu i współmierne z napotkanym oddziaływaniem na środowisko.

(iii) Dokumentacja

- Ustalanie i utrzymywanie procedur identyfikacji, utrzymywania i zarządzania czytelną, rozpoznawalną i łatwo dostępną dokumentacją środowiskową, w tym dokumentacją szkoleniową oraz wynikami kontroli i przeglądów.

(iv) Kontrola

- Ustalanie i utrzymywanie (a) programu(-ów) i procedur dla kontroli systemów okresowego zarządzania środowiskowego obejmujących dyskusje z personelem, inspekcję warunków eksploatacji oraz sprzętu, a także przegląd zapisów i dokumentacji zakończony pisemnym raportem, który to ma być przeprowadzany bezstronnie i obiektywnie przez pracowników (kontrole wewnętrzne) lub strony trzecie (kontrole zewnętrzne), obejmując zakres, częstotliwość i metodologię kontroli, jak również obowiązki i wymogi do przeprowadzania kontroli i raportowania ich wyników w celu określenia zgodności systemu zarządzania środowiskowego z planowanymi ustaleniami, a także jego odpowiedniego wdrażania i utrzymywania.
- Uzupełnianie kontroli lub cyklu kontroli odpowiednio w przedziałach czasu nie dłuższych niż trzy lata w zależności od charakteru, skali i złożoności podejmowanych działań, istotności związanym z nimi oddziaływaniem na środowisko, wagi i pilności rozwiązywania problemów stwierdzonych przez poprzednie kontrole oraz historii problemów środowiskowych – bardziej złożone działania z bardziej istotnym oddziaływaniem na środowisko są kontrolowane częściej
- Wdrożenie odpowiednich mechanizmów w celu zapewnienia śledzenia stosowania się do wyników kontroli.

(v) Okresowa ocena zgodności prawnej

- Weryfikacja zgodności z właściwym prawodawstwem środowiskowym i warunkami pozwolenia (pozwoleń) środowiskowych będących w posiadaniu personelu instalacji
- Dokumentacja tej oceny.

(e) Przegląd kadry zarządzającej, tj.:

- Weryfikacja przez kadrę zarządzającą w odpowiednich przedziałach czasu, że ustala ona system zarządzania środowiskowego w sposób zapewniający jego ciągłe dostosowanie, odpowiedniość i sprawność.
- Zapewnianie dotyczące zebrania niezbędnych informacji w celu umożliwienia kadrze zarządzającej przeprowadzenie tej oceny
- Dokumentacja przeglądu.

(f) Przygotowanie przepisowego oświadczenia środowiskowego:

- Przygotowanie środowiskowego oświadczenia, które zwraca szczególną uwagę na wyniki osiągnięte przez instalację na tle środowiskowych zadań i celów. Oświadczenie to wykonuje się regularnie, maksymalnie raz w roku lub rzadziej w zależności od istotności emisji, ilości wygenerowanych

odpadów, itp. Oświadczenie uwzględnia potrzeby informacyjne odpowiednich zainteresowanych stron i jest publicznie dostępne (np. w elektronicznych publikacjach, bibliotekach, itp.).

Podczas przygotowywania oświadczenia operator może wykorzystać odpowiednie dostępne wskaźniki wydajności środowiskowej upewniając się, że wybrane przez niego wskaźniki:

- i. Dają faktyczną ocenę wydajności instalacji
- ii. Są zrozumiałe i jednoznaczne
- iii. Pozwalają na porównanie w ujęciu rocznym, aby ocenić rozwój wydajności środowiskowej instalacji
- iv. Pozwalają na odpowiednie porównanie z sektorem, krajowymi lub regionalnymi wzorcami
- v. Pozwalają na odpowiednie porównanie z wymogami ustawowymi.

(g) Zatwierdzenie przez organ certyfikujący lub zewnętrzny weryfikator SZŚ:

- Stwierdzenie, czy wynik zbadania i zatwierdzenia systemu zarządzania, procedury kontroli i oświadczenia środowiskowego przez akredytowany organ certyfikujący lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ, może zwiększać wiarygodność systemu.

(h) Względy konstrukcyjne dla likwidacji zakładu z powodu końca okresu pracy

- Uwzględnienie oddziaływania środowiskowego w wyniku ewentualnej likwidacji instalacji na etapie konstrukcji nowego zakładu, gdyż zapobiegliwość pozwala na łatwiejszą, czystsza i tańszą likwidację instalacji.
- Likwidacja instalacji stwarza zagrożenia środowiskowe związane z zanieczyszczeniem terenu (i wód gruntowych) oraz generuje duże ilości odpadów stałych. Techniki prewencyjne mają charakter właściwy dla procesu, jednak ogólne względy mogą obejmować:
 - i. Unikanie struktur podziemnych
 - ii. Włączenie elementów, które umożliwiają demontaż
 - iii. Wybieranie wykończeń powierzchni, które można łatwo dekontaminować
 - iv. Używanie konfiguracji sprzętowej, która minimalizuje ilość wychwyconych chemikaliów i umożliwia drenaż w dół strumienia lub mycie
 - v. Projektowanie elastycznych, wolno stojących jednostek, które umożliwiają zamknięcie fazowane.
 - vi. Używanie w miarę możliwości materiałów podlegających biologicznej degradacji i ponownemu wprowadzeniu do obiegu.

(i) Opracowywanie czystszych technologii:

- Ochrona środowiska powinna stanowić nieodłączną cechę wszelkich działań projektowych procesu przeprowadzanych przez operatora, gdyż techniki włączone na możliwie najwcześniejszym etapie konstrukcji są zarówno bardziej efektywne jak i tańsze. Rozważenie opracowania czystszych technologii może przykładowo mieć miejsce poprzez działania lub analizy rozwojowo-badawcze. Zamiast wewnętrznych działań, można dokonywać ustaleń, aby być na bieżąco odpowiednio z pracą wykonawczą innych operatorów lub instytutów badawczych działających czynnie we właściwej dziedzinie.

(j) Testowanie wzorcowe, tj.:

- Przeprowadzanie systematycznych i regularnych porównań z wzorcami sektorowymi, krajowymi lub regionalnymi, w tym dla wydajności energetycznej i działań związanych z zachowaniem energii, wyboru materiałów wsadowych, emisji do powietrza i do wody (wykorzystując na przykład Europejski Rejestr Emisji Substancji Skażających, EPER), zużycia wody i generowania odpadów.

Standardowe i niestandardowe systemy SZŚ

System SZŚ może przybierać formę systemu standardowego lub niestandardowego („dostosowanego”). Wdrożenie i przestrzeganie międzynarodowo uznanego systemu standardowego jakim jest norma EN ISO 14001:1996 może zapewnić SZŚ większą wiarygodność, zwłaszcza pod warunkiem odpowiednio przeprowadzonej zewnętrznej weryfikacji. System EMAS zapewnia dodatkową wiarygodność ze względu na możliwość interakcji publicznej dzięki oświadczeniu środowiskowemu i mechanizmowi gwarantującemu zgodność z właściwym prawodawstwem na temat ochrony środowiska. Jednak systemy niestandardowe zasadniczo mogą być równie efektywne pod warunkiem ich odpowiedniego zaprojektowania i wdrożenia.

Korzyści dla środowiska

Wdrożenie i przestrzeganie systemu SZŚ skupia uwagę operatora na wydajności środowiskowej instalacji. W szczególności utrzymanie i zgodność z jasnymi procedurami eksploatacji dla zarówno normalnych jak i anormalnych sytuacji i związanych z nimi podziałem obowiązków powinny zagwarantować każdorazowe spełnienie warunków pozwolenia instalacji oraz innych środowiskowych zadań i celów.

Systemy zarządzania środowiskowego zazwyczaj gwarantują ciągłe doskonalenie wydajności środowiskowej instalacji. Im słabszy punkt startowy tym bardziej można spodziewać się poważniejszych krótkofalowych udoskonalień. Jeśli instalacja ma już dobrą ogólną wydajność środowiskową system pomoże operatorowi utrzymać jej wysoki poziom.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Techniki zarządzania środowiskowego przeznaczone są do rozwiązywania problemów związanych z ogólnym oddziaływaniem środowiskowym, co jest zgodne z zintegrowanym dyrektywy IPPC.

Dane operacyjne

Nie podano szczegółowych informacji.

Stosowalność

Opisane powyżej komponenty mogą być normalnie stosowane do wszystkich instalacji IPPC. Zakres (np. poziom szczegółów) i charakter systemu SZŚ (np. standardowy lub niestandardowy) będą najogólniej odnosić się do charakteru, skali i stopnia skomplikowania instalacji, jak również zakresu wywieranych przez nie środowiskowych oddziaływań.

Ekonomika

Właściwe określenie kosztów i korzyści ekonomicznych wprowadzenia i utrzymania dobrego systemu SZŚ jest trudnym zadaniem. Poniżej przedstawiono kilka opracowań na ten temat. Jednakże są to tylko przykłady i ich rezultaty nie są w pełni spójne. Mogą one nie być reprezentatywne dla wszystkich sektorów UE i z tego względu należy je traktować oględnie.

W szwedzkim badaniu z 1999 roku przeprowadzono ankietę wśród wszystkich 360 firm działających na terenie Szwecji certyfikowanych normą ISO, zarejestrowanych w systemie EMAS. Osiągnięto 50% stopień odpowiedzi, z których wyciągnięto między innymi takie oto wnioski:

- Wydatki na wprowadzenie i eksploatację systemu SZŚ są duże, ale nie nadmierne z wyjątkiem bardzo małych firm. Wydatki mają w przyszłości zmniejszyć się
- Większy stopień koordynacji i integracji systemu SZŚ z innymi systemami zarządzania traktuje się jako możliwy sposób obniżenia kosztów

- Połowa wszystkich zadań i celów środowiskowych zwraca się w ciągu roku przez oszczędności kosztowe i/lub większe przychody
- Największe oszczędności kosztowe osiągnięto przez zmniejszenie wydatków na energię, obróbkę odpadów i surowce
- Większość firm jest zdania, że dzięki systemowi SZŚ ugruntowała się ich pozycja na rynku. Jedna trzecia firm donosi o rosnących przychodach dzięki wdrożeniu systemu SZŚ.

W niektórych państwach członkowskich, gdy instalacja posiada certyfikację nalicza się mniejsze opłaty nadzorowi.

Wiele opracowań¹ wskazuje na istnienie odwrotnej relacji pomiędzy wielkością firmy a kosztem wdrożenia systemu SZŚ. Podobna odwrotna relacja obowiązuje dla okresu zwrotu zainwestowanego kapitału. Oba te elementy sugerują mniej korzystną relację kosztów do zysków dla wdrożenia systemu SZŚ w małych i średnich przedsiębiorstwach w porównaniu do dużych firm.

Według badania szwajcarskiego średni koszt budowy i obsługi ISO 14001 może być różny:

- Dla firmy posiadającej od 1 do 49 pracowników: 44000 EUR (64000 CHF) za budowę systemu SZŚ i 11000 EUR (16000 CHF) za roczny koszt jego obsługi.
- Dla zakładu przemysłowego z więcej niż 250 pracownikami: 252000 EUR (367000 CHF) za budowę systemu SZŚ i 10600 EUR (155000 CHF) za roczny koszt jego obsługi.

Te średnie liczby niekoniecznie muszą stanowić faktyczny koszt dla danego zakładu przemysłowego, ponieważ zależy on również w dużym stopniu od wielu istotnych czynników (substancje skażające, zużycie energii, ...) oraz stopnia skomplikowania problemów, które należy przeanalizować.

Niedawno przeprowadzane niemieckie badanie (Schaltegger, Stefan and Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, February 2002, str. 106) wskazuje na poniższe koszty związane z systemem EMAS dla poszczególnych gałęzi przemysłu. Można zauważyć, że podane liczby są znacznie niższe niż dane zawarte w cytowanym uprzednio szwajcarskim badaniu. Stanowi to potwierdzenie trudności w określaniu kosztów wdrożenia systemu SZŚ.

Koszty budowy systemu (EUR):

Minimalne	-18750
Maksymalne	- 75000
Średnie	- 50000

Koszty zatwierdzenia systemu (EUR):

Minimalne	-5000
Maksymalne	- 12500
Średnie	- 6000

Badanie przeprowadzone przez Niemiecki Instytut Przedsiębiorców (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn.) dostarcza informacji na temat uzyskanych średnich rocznych oszczędności dla systemu EMAS i średniego czasu zwrotu kosztów inwestycji. Przykładowo dla kosztów wdrożenia systemu rzędu 80000 EUR stwierdzono średnie roczne oszczędności rzędu 50000 EUR, co odpowiada około półtorarocznemu okresowi zwrotu tych kosztów.

¹ N.p. Dyllick and Hamschmidt (2000, 73) zacytowana w Klemisch H. and R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 01/02, Styczeń 2002, str. 15; Clausen J., M. Keil and M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU. Eco-Management as a Tool for Sustainable Development – Literature Study*, Instytut Badań nad Ekonomią Ekologiczną (Berlin) oraz Instytut Ekologiczny dla Międzynarodowej i Europejskiej Polityki Środowiskowej (Berlin), 2002, str. 15.

Koszty zewnętrzne związane z weryfikacją systemu można oszacować posługując się przewodnikiem wydanym przez Międzynarodowe Forum Akredytacyjne (<http://www.iaf.nu>).

Cel wdrożenia

Systemy zarządzania środowiskowego mogą dostarczyć wielu korzyści, na przykład:

- Lepszy wgląd w środowiskowe aspekty firmy
- Lepsza baza dla podejmowania decyzji
- Większa motywacja personelu
- Dodatkowe możliwości dla redukcji kosztów eksploatacji oraz lepsza jakość produktu
- Lepsza wydajność środowiskowa
- Lepszy wizerunek firmy
- Mniejsze koszty zobowiązań, ubezpieczenia i związane z niespełnieniem odpowiednich wymogów
- Większe zaufanie u regulatorów, które może doprowadzić do mniej intensywnego nadzoru
- Lepsze stosunki z grupami środowiskowymi.

Przykładowe zakłady

Cechy opisane w punktach od (a) do (e) stanowią elementy normy EN ISO 14001:1996 oraz Wspólnotowego Systemu Eko-zarządzania i Audytu (EMAS), natomiast cechy (f) oraz (g) są właściwe dla systemu EMAS. Te dwa standardowe systemy stosuje się w wielu instalacjach IPPC. Przykładowo 357 organizacji działających w przemyśle chemicznym i produktów chemicznych UE (kod NACE 24), z których większość obsługuje instalacje IPPC w lipcu 2002 roku wpisano do rejestru EMAS.

W Wielkiej Brytanii Agencja Środowiskowa Anglii i Walii przeprowadziła badanie ankietowe wśród uregulowanych prawnie instalacji w 2001 roku. Badanie wykazało, że 32% badanych posiadało certyfikat ISO 14001 (odpowiadający 21% wszystkich instalacji IPC), natomiast 7% było zarejestrowanych w systemie EMAS. Wszystkie prace cementowe na terenie Wielkiej Brytanii (około 20) posiadają certyfikat ISO 14001, a większość z nich jest zarejestrowana w systemie EMAS. W Irlandii, gdzie wymogiem licencji IPC jest założenie systemu SZŚ (niekoniecznie standardowych), około 100 na 500 licencjonowanych instalacji założyło system SZŚ zgodnie z normą ISO 14001, podczas gdy pozostałe 400 instalacji optowało za niestandardowym systemem SZŚ.

[43, Chimia, 2000] podaje poniższy przykład skutecznego wdrożenia systemu SZŚ na terenie zakładu związków organicznych głęboko przetworzonych:

Różne procesy produkcyjne na terenie zakładu *039A,I* generuje duże ilości ścieków, które poddaje się w zakładowej OŚ. Chociaż wszystkie wymogi statutowe są obecnie spełnione, zakład postawił przed sobą ambitny cel zwiększenia ekologicznej wydajności jako jeden z elementów założonego „programu odpowiedzialnego nadzoru”. Po dwóch latach ujawniają się pierwsze zyski netto. W ciągu tego okresu możliwe było osiągnięcie 27 % redukcji ładunku rozpuszczalnika w strumieniach ścieków, co miało nie tylko korzyści środowiskowe, ale również mierzalne korzyści ekonomiczne. Było to możliwe dzięki różnym działaniom w zakładach produkcyjnych wspartych przez:

- Zespoły pracujące międzydziałowo („zespoły matrycowe”), oraz
- Bezpośredni udział pracowników w uzyskanych oszczędnościach kosztowych.

Literatura odniesienia

(Zarządzenie (KE) Nr 761/2001 Europejskiego Parlamentu i Rady zezwalające organizacjom na dobrowolny udział w społecznym eko-zarządzaniu i projekcie audytu (EMAS), Dz. U. 114/24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)

(EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>;
<http://www.tc207.org>)

5 NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI (BAT)

W celu zrozumienia niniejszego rozdziału Czytelnik powinien sięgnąć ponownie do przedmowy dokumentu, a w szczególności do jej piątej sekcji: „Jak rozumieć niniejszy dokument i jak z niego korzystać”. Techniki oraz/lub związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, lub zakresy tych poziomów, prezentowane w niniejszym rozdziale, zostały oszacowane w powtarzalnym procesie zawierającym poszczególne etapy:

- identyfikacja kwestii środowiskowych kluczowych dla sektora
- badanie technik najbardziej odpowiednich dla w/w kluczowych kwestii
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska, na podstawie danych dostępnych w obrębie Unii Europejskiej i na świecie
- badanie warunków, w których w/w poziomy są osiąganę; badanie kosztów, wzajemnych powiązań pomiędzy różnymi komponentami środowiska oraz głównych sił napędowych mających wpływ na wdrożenie technik
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT) i związane z tym poziomy emisji i/lub zużycia dla tego sektora, zgodnie z art. 2(11) i załącznikiem IV do dyrektywy.

Ekspertyza przeprowadzona przez Europejskie Biuro IPPC i odpowiednią Roboczą Grupę Techniczną (TWG) odegrała kluczową rolę w każdym poszczególnym etapie i w sposobie, w jaki przedstawiona jest niniejsza informacja.

Na podstawie tego oszacowania, techniki i - w miarę możliwości - poziomy emisji i zużycia przy zastosowaniu BAT są przedstawione w poniższym rozdziale po uznaniu ich za odpowiadające w całości sektorowi i w wielu przypadkach za odzwierciedlające aktualną wydajność niektórych mechanizmów działających wewnątrz sektora. Przez poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami” należy rozumieć poziomy wydajności z punktu widzenia środowiska, przewidywane po zastosowaniu w tym sektorze opisanych technik, z uwzględnieniem równowagi kosztów i zysków uzgodnionych w definicji BAT. Jednakże nie stanowią one wartości granicznych emisji czy zużycia i nie powinny być w ten sposób rozumiane. W niektórych przypadkach osiągnięcie lepszych poziomów emisji lub zużycia może okazać się technicznie możliwe, jednak z powodu związanych z tym kosztów lub przez wzgląd na wzajemne powiązania między różnymi komponentami środowiska nie mogą być one uznane za BAT odpowiednie dla sektora jako całości. Niemniej jednak, poziomy te mogą być uznane za usprawiedliwione w bardziej specyficznych przypadkach gdzie występują specjalne czynniki przemawiające za nimi.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT powinny być rozpatrywane w określonych warunkach odniesienia (np. okresy uśredniania).

Koncepcja “poziomów związanych z BAT” opisana powyżej musi być odróżniona od terminu “osiągalny poziom” zastosowanego kiedy indziej w niniejszym dokumencie. Gdy poziom jest określany jako „osiągalny” z zastosowaniem szczególnej techniki lub kombinacji technik, należy przez to rozumieć, że można spodziewać się, iż dany poziom zostanie osiągnięty w przeciągu konkretnego okresu czasu w dobrze utrzymanej i eksploatowanej instalacji bądź w procesie wykorzystującym wspomniane techniki.

Tam, gdzie było to możliwe, dane dotyczące kosztów zostały przedstawione wraz z opisem technik zaprezentowanych w poprzednim rozdziale. Dane te pozwalają wyobrazić sobie skalę kosztów. Jednakże aktualny koszt zastosowania techniki będzie zależeć w znacznej mierze od natury sytuacji, w zależności np. od podatków, opłat i technicznych właściwości instalacji. Wyczerpująca ocena tych czynników w całości zależnych od sytuacji nie jest możliwa. Wobec braku danych dotyczących kosztów, wnioski dotyczące efektywności ekonomicznej zostały wyciągnięte z obserwacji istniejących już instalacji.

Najlepsze dostępne techniki (BAT) przedstawione w niniejszym rozdziale powinny być punktem odniesienia dla oceny bieżącej wydajności istniejących instalacji lub dla propozycji nowych instalacji. W ten sposób

najlepsze dostępne techniki odgrywają ważną rolę w określaniu odpowiednich warunków „bazujących na BAT” dotyczących instalacji lub ustanowienia ogólnych zasad wiążących zgodnie z art. 9(8). Przewiduje się, iż nowe instalacje mogą być zaprojektowane tak, by funkcjonować na ogólnych poziomach BAT tutaj przedstawionych, a nawet lepiej niż na tych poziomach. Istniejące instalacje mogą osiągnąć poziomy na jakich stosuje się BAT lub wyższe, z zastrzeżeniem technicznej i ekonomicznej stosowalności technik w każdym przypadku.

Chociaż dokumenty referencyjne na temat najlepszych dostępnych technik nie ustanawiają prawnie wiążących standardów, są przewidziane do udzielania informacji i wskazówek dla przemysłu, Państw Członkowskich i ogółu społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy zastosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości graniczne dla każdego konkretnego przypadku powinny być określone z uwzględnieniem celów dyrektywy IPPC i uwarunkowań lokalnych.

Odniesienia do innych dokumentów referencyjnych dotyczących BAT

Dokument referencyjny BREF dotyczący „Wspólnych systemów obróbki/ gospodarowania ściekami i gazami odlotowymi w sektorze chemicznym” (CWW) opisuje techniki, które są powszechnie stosowane w całym spektrum przemysłu chemicznego. W rezultacie, zostały wysunięte tylko ogólne wnioski, które *de facto* nie mogły uwzględnić konkretnych właściwości zakładu produkcji związków organicznych głęboko przetworzonych (OFC).

Dzięki wykorzystaniu rezultatów dokumentu BREF dotyczącego CWW jako źródła informacji, dokument BREF dotyczący OFC umożliwia dalszą ocenę technik w kontekście produkcji związków organicznych głęboko przetworzonych (OFC). Główny aspekt stanowi wpływ trybu pracy (produkcja partii, kampanie produkcyjne, częste zmiany produktu) na wybór i stosowalność technik przetwarzania, jak również ukryte wyzwania związane z zarządzaniem zakładem wielofunkcyjnym. Ponadto, ocena wykonania i wyciągnięcie wniosków następują w oparciu o dane i specyfikacje dotyczące produkcji związków organicznych głęboko przetworzonych (OFC). W przypadku instalacji związanych z OFC, wyniki dokumentów referencyjnych BREF dotyczących OFC mają pierwszeństwo przed ogólnymi wnioskami dokumentów referencyjnych dotyczących CWW. Odnośnie pośrednich emisji do wód, np. przetwarzania w parkach przemysłowych lub w wody komunalnych oczyszczalniach ścieków, artykuł 2(6) dyrektywy IPPC zobowiązuje do zagwarantowania odpowiedniego poziomu ochrony środowiska i do zabezpieczenia przed wzrostem zanieczyszczeń wskutek pośredniej emisji ścieków.

Szczegółowe opisy technik odzysku i unieszkodliwiania można znaleźć w dokumencie referencyjnym dotyczącym CWW [31, Komisja Europejska, 2003].

BAT dotyczące magazynowania materiałów masowych lub niebezpiecznych są opisane w dokumencie referencyjnym BAT dotyczącym emisji z miejsc magazynowania (EFS) [64, Komisja Europejska, 2005].

Informacje dotyczące ogólnych zasad monitorowania znajdują się w dokumencie referencyjnym BAT dotyczącym ogólnych zasad monitorowania (MON) [108, Komisja Europejska, 2003].

Zestawianie wniosków dokumentu referencyjnego BAT dotyczącego OFC i dokumentów referencyjnych właściwych dla innych sektorów (tzw. dokumentów „wertykalnych”), np. BREF dotyczącego obróbki powierzchniowej z użyciem rozpuszczalników, jest unikane z zamierzenia, ze względu na zasadnicze różnice w kwestiach środowiskowych i ekonomicznych innych sektorów.

Przepływ masy i poziomy stężenia

Niniejszy rozdział, przedstawiający ogólne techniki BAT związane z poziomami emisji pod kątem stężenia i przepływu masy oraz opisujący ich liczne przykłady przy okazji omawiania konkretnych przypadków, ma służyć jako punkt odniesienia dla najlepszych dostępnych technik. Wszelkie poziomy emisji związane z BAT odnoszą się do źródeł punktowych. Jeżeli nie zaznaczono inaczej, emisje zanieczyszczeń do powietrza są wyrażone w Nm³.

5.1 Zapobieganie i minimalizacja oddziaływania na środowisko

5.1.1 Zapobieganie oddziaływaniu na środowisko

5.1.1.1 Włączenie względów środowiskowych, zdrowotnych i bezpieczeństwa do prac rozwojowych

Prawdopodobieństwo udanego zapobiegania i minimalizacji oddziaływania na środowisko procesu produkcyjnego rośnie, jeśli kwestie środowiskowe, zdrowotne i dotyczące bezpieczeństwa są odpowiednio wcześniej wzięte pod uwagę w toku postępowania prac rozwojowych. Jest to normą w przypadku, gdy proces produkcji wymaga procedury zatwierdzania zgodnie z dodatkowymi regulacjami prawnymi, np. wdrożenia zasad Dobrej Praktyki Produkcyjnej w Produkcji, Pakowaniu i Przechowywaniu Leków (cGMP) lub uzyskania zaświadczenia od Europejskiej Agencji Leków (EMA), Amerykańskiej Agencji ds. Żywności i Leków lub innej odpowiedniej instytucji, co jest konieczne w przypadku produkcji aktywnych substancji farmaceutycznych (API). W takich przypadkach doposażenie produkcji pociąga za sobą czasochłonne i kosztowne procesy rewalidacji. Celem jest stworzenie przemyślanych projektów dotyczących kwestii środowiskowych i zapewnienie kontroli jakości ich realizacji. Jednak wówczas sytuacja często wymaga kompromisu bądź uprzywilejowania jednego aspektu względem pozostałych. Przykłady alternatywnej syntezy i warunków reakcji są przedstawione w Sekcji 4.1.4. W rzeczywistości, gospodarowanie i przetwarzanie różnorodnych strumieni odpadów należy do najważniejszych zadań w zakładzie wielofunkcyjnym (zob. Sekcja 5.2).

BAT to zapewnienie procesu produkcji podlegającego kontroli jakości pod kątem włączenia względów środowiskowych, zdrowotnych i bezpieczeństwa do prac rozwojowych (zob. Sekcja 4.1.2).

BAT to opracowanie nowych procesów w następujący sposób (zob. Sekcja 4.1.1):

- a) ulepszenie procesu projektowania w celu zmaksymalizowania zużycia surowców w produkcie końcowym (zob. np. Sekcje 4.1.4.3 i 4.1.4.8)
- b) wykorzystanie substancji mało toksycznych lub nietoksycznych dla zdrowia człowieka i środowiska. Substancje powinny być dobierane w celu zminimalizowania liczby potencjalnych wypadków, emisji zanieczyszczeń, eksplozji lub pożarów (np. więcej informacji o doborze rozpuszczalników w Sekcji 4.1.3).
- c) uniknięcie zastosowania dodatkowych substancji (np. rozpuszczalników, izolatorów, itd., zob. np. Sekcja 4.1.4.2)
- d) zminimalizowanie zapotrzebowania na energię z uwzględnieniem powiązanego z tym oddziaływania na środowisko i gospodarkę. Preferowane są reakcje powstałe w temperaturze i ciśnieniu otoczenia
- e) stosowanie surowców odnawialnych zamiast wyczerpywania ich źródeł, zawsze wtedy, gdy jest to technicznie i ekonomicznie możliwe
- f) uniknięcie niepotrzebnych procesów upochodniania tj. derywatacji (np. stosowania grup blokujących lub ochronnych)
- g) stosowanie katalitycznych odczynników, które są zazwyczaj nadrzędne dla stechiometrycznych odczynników (zob., np. Sekcje 4.1.4.4 i 4.1.4.5).

5.1.1.2 Bezpieczeństwo procesu produkcji i zapobieganie niekontrolowanym reakcjom

W niniejszym dokumencie przedstawiono ocenę bezpieczeństwa, jako że może ona pomóc w zapobieganiu wypadkom o potencjalnie znaczącym oddziaływaniu na środowisko. Jednakże kwestia ta nie jest poruszona wyczerpująco w niniejszym dokumencie. Zakres zagadnień dotyczących bezpieczeństwa procesu produkcji jest znacznie szerszy niż opisano. Sekcja 4.1.6.3 zawiera listę odniesień do dodatkowych źródeł informacji.

5.1.1.2.1 Ocena bezpieczeństwa

BAT to wykonanie przemyślanej oceny bezpieczeństwa dla normalnej operacji i uwzględnienie skutków odchyłań w procesie chemicznym i w funkcjonowaniu instalacji (zob. Sekcja 4.1.6).

W celu zapewnienia odpowiedniej kontroli procesu, BAT to zastosowanie jednej bądź kombinacji następujących technik (bez klasyfikacji, zob. Sekcja 4.1.6.1):

- a) właściwe procedury organizacyjne
- b) koncepcje dotyczące technik regulacji
- c) narzędzia unieszkodliwiania reakcji chemicznych (np. neutralizacja, hartowanie)
- d) chłodzenie awaryjne
- e) konstrukcja wytrzymała na zmiany ciśnienia
- f) zawory upustowe.

5.1.1.2.2 Obsługa i magazynowanie niebezpiecznych substancji

Obsługa i magazynowanie niebezpiecznych substancji wymaga specjalnych środków ostrożności w celu ograniczenia ryzyka. W zakładach oczyszczania gdzie przechowywane są toksyczne substancje, operatorzy urządzeń potrzebują niezbędnej i odpowiedniej wiedzy, aby pracować z zachowaniem zasad bezpieczeństwa przy normalnych operacjach i reagować odpowiednio w razie powstania jakichkolwiek odchyłań od normy w standardowych działaniach:

BAT to ustanowienie i wdrożenie procedur i środków technicznych z zamiarem ograniczenia ryzyka związanego z obsługą i magazynowaniem substancji chemicznych (więcej przykładów, zob. Sekcja 4.2.30).

BAT to zapewnienie wystarczającego i odpowiedniego treningu dla operatorów zakładów oczyszczania, którzy zarządzają niebezpiecznymi substancjami (więcej przykładów, zob. Sekcja 4.2.29).

5.1.2 Minimalizacja oddziaływania na środowisko

5.1.2.1 Projekt instalacji

Projekt instalacji nie podlega częstym zmianom, dlatego istniejące instalacje wymagają stopniowego dostosowania. Np. zastosowanie splywu grawitacyjnego jest uzależnione od obecnie dostępnego budynku produkcyjnego (wymagane pięć pięter) i w wielu przypadkach nie jest możliwe.

BAT to zaprojektowanie nowych zakładów w sposób minimalizujący emisje przy zastosowaniu następujących technik (zob. Sekcje 4.2.1, 4.2.3, 4.2.14, 4.2.15, 4.2.21):

- a) stosowanie zamkniętych i szczelnych urządzeń
- b) zamykanie i mechaniczna wentylacja budynku produkcyjnego
- c) stosowanie gazów zubożających przy urządzeniach procesu produkcyjnego gdzie obsługuje się lotne związki organiczne (VOC)
- d) podłączenie reaktorów do jednego lub większej liczby skraplaczy do odzysku rozpuszczalników
- e) podłączenie skraplaczy do systemu odzyskiwania/zmniejszania zanieczyszczeń
- f) stosowanie splywu grawitacyjnego zamiast pomp (pompy mogą być źródłem znaczących niezorganizowanych emisji zanieczyszczeń)
- g) umożliwienie segregacji i selektywnego oczyszczania ścieków
- h) zapewnienie wysokiego stopnia automatyzacji poprzez zastosowanie nowoczesnych procesów kontroli systemu w celu zapewnienia stabilnego i efektywnego działania.

5.1.2.2 Ochrona gleby i jej potencjał retencyjny

BAT to zaprojektowanie, budowanie, eksploatawanie i utrzymanie udogodnień w placówkach gdzie przechowywanie substancji (przeważnie ciekłych) stwarza potencjalne ryzyko zanieczyszczenia gleby i wód gruntowych, w celu zminimalizowania skutków potencjalnego wycieku. Urządzenia powinny być szczelne, trwałe i wystarczająco odporne na wszelkie możliwe mechaniczne, termiczne czy chemiczne obciążenia (zob. Sekcja 4.2.27).

BAT to szybkie rozpoznanie i reagowanie na wycieki (zob. Sekcja 4.2.27).

BAT to zapewnienie wystarczającej objętości retencji w celu bezpiecznego zatrzymania wycieków substancji i następnie umożliwienia ich odzysku lub unieszkodliwiania (zob. Sekcja 4.2.27).

BAT to zapewnienie wystarczających objętości retencyjnych w celu bezpiecznego przechowywania wody gaśniczej i zanieczyszczonych wód powierzchniowych (zob. Sekcja 4.2.28).

BAT to zastosowanie następujących technik (zob. również Sekcja 4.2.27):

- a) załadunek i rozładunek możliwy tylko w wyznaczonych miejscach zabezpieczonych przed niekontrolowanym wyciekiem
- b) magazynowanie i gromadzenie materiałów przeznaczonych do usunięcia w wyznaczonych miejscach zabezpieczonych przed niekontrolowanym wyciekiem
- c) wyposażenie wszystkich studzienek ściekowych lub innych pomieszczeń zakładu, gdzie może powstać wyciek, w systemy alarmowe reagujące na wysoki poziom cieczy lub w systematyczny nadzór personelu
- d) ustanowienie programów testujących i nadzorujących zbiorniki i rurociągi wyposażone w kołnierze i zawory

- e) zapewnienie urządzeń kontrolujących wycieki, takich jak wycięgniki zamknięcia i odpowiednie materiały absorbujące
- f) testowanie struktury obwałowań zbiorników
- g) wyposażenie zbiorników w urządzenia chroniące przed przepelnieniem.

5.1.2.3 Minimalizacja emisji lotnych związków organicznych (VOC)

5.1.2.3.1 Zamknięcie źródeł

Przykładem jest odseparowanie w zamkniętych systemach produktów stałych lub pośrednich od rozpuszczalników. Realizacja tego jest możliwa przy zastosowaniu filtrów osuszających lub przy utrzymaniu zamkniętego systemu w momencie rozładowywania wilgotnego placka filtracyjnego w celu wykorzystania go w późniejszych działaniach (zob. Sekcja 4.2.19).

BAT to hamowanie i odgraniczanie źródeł oraz zamykanie wszelkich otworów w celu zminimalizowania ilości niezorganizowanych emisji zanieczyszczeń (zob. Sekcja 4.2.14).

5.1.2.3.2 Suszenie przy zastosowaniu obwodów zamkniętych

BAT to umożliwienie suszenia przy zastosowaniu obwodów zamkniętych, łącznie ze skraplaczami do odzysku rozpuszczalników (zob. Sekcja 4.2.14).

5.1.2.3.3 Czyszczenie sprzętu z wykorzystaniem rozpuszczalników

W wielu przypadkach czyszczenie urządzeń (np. zbiorników) kończy się płukaniem rozpuszczalnikiem. Urządzenie jest zamknięte, a pozostały rozpuszczalnik usuwa się stosując podciśnienie i/lub przed podgrzewanie i pozbywanie się oparów po opróżnieniu pojemnika (zob. Sekcja 4.2.13).

BAT to nadzorowanie szczelnego zamknięcia urządzeń podczas płukania i czyszczenia z wykorzystaniem rozpuszczalników (zob. Sekcja 4.2.14).

5.1.2.3.4 Recykulacja powietrza stosowana przy odpowietrzaniu instalacji

BAT to wykorzystanie recykulacji powietrza po odpowietrzeniu instalacji wtedy, gdy pozwalają na to wymagania dot. czystości (zob. Sekcja 4.2.14).

5.1.2.4 Minimalizacja objętości gazów odlotowych

5.1.2.4.1 Zamykanie otworów

W danej temperaturze (np. ustawionej w skraplaczu) decydującym parametrem kontroli masowego przepływu gazów odlotowych jest objętość przepływu.

BAT to zamykanie wszelkich zbędnych otworów w celu zapobiegnięcia zassaniu powietrza do układu kolektorowego gazu przez urządzenia technologiczne (zob. Sekcja 4.2.14 i 4.3.5.17).

5.1.2.4.2 Testowanie hermetyczności urządzeń

Testowanie hermetyczności odbywa się przez zamknięcie i uszczelnianie wszelkich otworów do momentu, aż urządzenie utrzyma warunki próżniowe lub ciśnieniowe (np. próżnię na poziomie 100 mbar przez co najmniej 30 minut).

BAT to zapewnienie hermetyczności urządzeń, zwłaszcza zbiorników (zob. Sekcja 4.2.16).

5.1.2.4.3 Inertyzacja

Testowanie hermetyczności urządzeń jest przeprowadzane regularnie i pozwala na zastosowanie inertyzacji uderzeniowej zamiast ciągłej. Wciąż jednak inertyzacja ciągła musi być stosowana ze względu na wymogi bezpieczeństwa, np. gdy w procesie wytwarza się O₂ lub gdzie procesy wymagają dalszego załadowania materiału po zubożeniu.

BAT to zastosowanie inertyzacji uderzeniowej zamiast ciągłej (zob. Sekcja 4.2.17).

5.1.2.4.4 Minimalizacja przepływów objętościowych gazów odlotowych z procesów destylacji

Przepływy objętościowe gazów odlotowych mogą być zminimalizowane niemal do zera jeśli powłoka zbiornika umożliwi wystarczającą redukcję ciepła.

BAT to zminimalizowanie przepływów objętościowych gazów odlotowych powstałych w procesach destylacji poprzez zoptymalizowanie konstrukcji skraplacza (zob. Sekcja 4.2.20).

5.1.2.4.5 Dodawanie cieczy do zbiorników

Dodawanie cieczy do zbiorników jest możliwe poprzez zasilanie od dołu lub za pomocą rury zanurzeniowej. W przypadku dodania cieczy organicznej przez zasilanie od góry, ładunek organiczny w wypieranym gazie jest około 10-100 razy wyższy. Jeśli do zbiornika dodawane są zarówno substancje stałe, jak i ciecz organiczna, substancje stałe mogą być wykorzystane jako osłona w przypadku zasilania od dołu:

BAT to dodawanie cieczy do zbiorników przez zasilanie od dołu lub za pomocą rury zanurzeniowej, chyba że względy reakcji i/lub bezpieczeństwa sprawiają, iż jest to praktycznie niewykonalne (zob. Sekcje 4.2.15, 4.2.18). W takich przypadkach, dodawanie cieczy przez zasilanie od góry za pomocą rury skierowanej na ścianę ogranicza rozpryskiwanie, a przez to zmniejsza ładunek organiczny w wypieranym gazie.

Jeżeli do zbiornika dodawane są zarówno substancje stałe, jak i ciecz organiczna, BAT oznacza wykorzystanie substancji stałych jako osłony w przypadkach, gdy różnica gęstości sprzyja zmniejszeniu ładunku organicznego w wypieranym gazie, chyba że względy reakcji chemicznej i/lub bezpieczeństwa sprawiają, iż jest to praktycznie niewykonalne (zob. Sekcja 4.2.18).

5.1.2.4.6 Ograniczenie kumulacji szczytowych ładunków

Charakterystycznym aspektem procesów okresowych jest różnorodność ładunków zanieczyszczeń i przepływów objętościowych gazów odlotowych. Ta różnorodność stanowi wyzwanie dla technik odzysku i usuwania zanieczyszczeń i często skutkuje niepożądaną emisją kumulacji szczytowych ładunków o potencjalnie poważniejszym oddziaływaniu na środowisko:

BAT to zminimalizowanie kumulacji szczytowych ładunków i przepływów i związanych z tym emisji zanieczyszczeń, poprzez następujące działania:

- a) optymalizacja planu produkcji (zob. Sekcja 4.3.5.17)
- b) zastosowanie filtrów wygładzających (zob. Sekcja 4.3.5.16 i również Sekcja 4.3.5.13).

5.1.2.5 Ograniczenie objętości i ładunków strumieni ścieków

5.1.2.5.1 Roztwory macierzyste o wysokiej zawartości soli

Rozdzielanie produktów lub produktów pośrednich od roztworów wodnych skutkuje powstawaniem wysokoladunkowych roztworów macierzystych. Zwłaszcza w przypadkach, gdy produkt jest otrzymywany w procesie wysalania bądź neutralizacji ładunków, powstawanie roztworów macierzystych jest powstrzymywane przez wysokie stężenie soli. Alternatywne techniki rozdziału produktów stałych lub pośrednich mogą skutkować wzrostem zasobów lub nawet jakości produktu, jednak techniczna stosowalność tych technik rozdziału musi być oszacowana w każdym przypadku indywidualnie. Po więcej przykładów, zob. Sekcje 4.2.4, 4.2.25 i 4.2.26.

BAT to uniknięcie powstawania roztworów macierzystych o wysokim stężeniu soli lub umożliwienie powstawania roztworów macierzystych przez zastosowanie alternatywnych technik rozdziału (zob. Sekcja 4.2.24), np.:

- a) procesy membranowe
- b) procesy oparte o rozpuszczalniki
- c) reaktywna ekstrakcja
- d) lub pominięcie pośredniego oddzielania.

5.1.2.5.2 Przemycanie produktów w przeciwnym kierunku

W etapie oczyszczania produkty organiczne są często myte z wykorzystaniem fazy wodnej w celu usunięcia nieczystości. Wysoka efektywność w połączeniu z niskim zużyciem wody (i niską produkcją ścieków) może być osiągnięta poprzez przemycanie produktów w przeciwnym kierunku. Jednakże stopień optymalizacji procesów czyszczących zależy od poziomu produkcji i regularności. W przypadku małych ilości tj. w przypadku eksperymentalnych przebiegów produkcji lub w razie rzadkich kampanii produkcyjnych, mycie produktów w przeciwnym kierunku nie jest wykonalne.

BAT to zastosowanie przemycania produktów w przeciwnym kierunku w przypadku, gdy skala produkcji uzasadnia wprowadzenie tej techniki.

5.1.2.5.3 Bezwodne wytwarzanie próżni

Bezwodne wytwarzanie próżni jest realizowane przy użyciu np. pomp suchobieżnych, pomp o pierścieniu cieczowym wykorzystujących rozpuszczalniki jako ciecz pierścieniową lub pomp o pierścieniu cieczowym pracujących w cyklu zamkniętym. Jednakże, gdy możliwość zastosowania tych technik jest ograniczona (zob. odsyłacze poniżej), uzasadnione jest zastosowanie iniektorów parowych lub pomp o pierścieniu wodnym.

BAT to stosowanie bezwodnego wytwarzania próżni (zob. Sekcje 4.2.5, 4.2.6 i 4.2.7).

5.1.2.5.4 Ustalanie żądanego punktu końcowego reakcji

Ustanowienie jasnych procedur ustalania żądanego punktu końcowego reakcji chemicznych ogranicza ilość potencjalnych ładunków w ściekach dla procesów okresowych.

Dla procesów okresowych, BAT to ustanowienie jasnych procedur ustalania żądanego punktu końcowego reakcji (po więcej przykładów, zob. Sekcja 4.2.23).

5.1.2.5.5 Chłodzenie pośrednie

Chłodzenie pośrednie nie jest możliwe do zastosowania w przypadku procesów, które wymagają dodawania wody lub lodu dla umożliwienia bezpiecznej regulacji temperatury. Chłodzenie bezpośrednie może również być wymagane do opanowywania sytuacji „wymykających się spod kontroli” (zob. Sekcja 4.1.6.2) lub gdy istnieją obawy o zablokowanie wymienników ciepła.

BAT to zastosowanie chłodzenia pośredniego (zob. Sekcja 4.2.9).

5.1.2.5.6 Czyszczenie

Procedury czyszczenia mogą być zoptymalizowane w celu redukcji ładunków organicznych w popłuczynach. W szczególności wprowadzenie dodatkowego wstępnego płukania pozwala na oddzielenie dużych ilości rozpuszczalników od popłuczyn. Gdy różne materiały są często przesyłane rurami, zastosowanie technologii przepychania tłokiem stanowi kolejną możliwość zmniejszenia strat produktu w trakcie procedur czyszczenia (zob. Sekcja 4.2.8).

BAT to zastosowanie wstępnego płukania przed płukaniem/czyszczeniem urządzeń w celu ograniczenia ilości ładunków organicznych w popłuczynach (zob. Sekcja 4.2.12).

5.1.2.6 Ograniczenie zużycia energii

W zakresie najlepszych dostępnych technik dla wytwarzania związków organicznych głęboko przetworzonych (OFC), szeroki wybór procesów/działań zawiera techniki chłodzenia, grzania, wymiany ciepła i wykorzystujące profile temperatury. Oczywistym przykładem optymalizacji zużycia ciepła jest wykorzystanie ciepła odpadowego jako źródła energii dla kolejnego procesu, np. koncepcja z wykorzystaniem metody Pinch, z sukcesem zastosowana w procesach okresowych (dot. OFC) w 30 reaktorach i ponad 300 produktach z zachowaniem oszczędności i szybkich zwrotów.

BAT to oszacowanie opcji i optymalizacja zużycia energii (po więcej przykładów, zob. Sekcje 4.2.11 i 4.2.20).

5.2 Zarządzanie strumieniami odpadów i ich obróbka

Zarządzanie różnorodnymi strumieniami nieuniknionych odpadów i ich obróbka to kluczowe zadania w wielofunkcyjnym zakładzie oczyszczania. Jednakże, modernizacja procesu jako alternatywa dla inwestycji w techniki odzysku/oczyszczania powinna być zawsze brana pod uwagę jako opcja zapobiegania lub ograniczania objętości i ładunków odpadów, zamykająca obiegi bądź też umożliwiająca ponowne przetwarzanie na miejscu lub poza zakładem (zob. BAT w Sekcji 5.1, po więcej przykładów, zob. Sekcje 4.1.4.2 i 4.1.4.3). Tryb działania i częste zmiany produktu w zakładzie wielofunkcyjnym w naturalny sposób umożliwiają odpowiednie rozwiązania dot. odzysku/przetwarzania, np. koncepcje modułowe (zob. Sekcja 4.3.5.17) lub techniki realizujące różne zadania efektywnie i równocześnie (po więcej przykładów, zob. Sekcja 4.2.1 i 4.3.5.7). Ponadto, zewnątrz obróbka powinna być zawsze brana pod uwagę jako opcja, włączając w to rozwiązania takie jak wstępne przetwarzanie/przetwarzanie na specjalnych platformach do obróbki odpadów jak to przedstawiono w Sekcji 4.3.7.4.

5.2.1 Bilanse masowe i analiza strumieni odpadów

Bilanse masowe to ważne czynniki dla zrozumienia wielofunkcyjnej produkcji i rozwoju strategii ulepszających. Zarządzanie strumieniami odpadów jest oparte na wiedzy o właściwościach danego strumienia odpadów i monitorowaniu rezultatów przetwarzania odpadów, włączając w to wiedzę o danych na temat końcowej emisji.

5.2.1.1.1 Bilanse masowe

BAT to coroczne sporządzenie bilansów masowych dla lotnych związków organicznych (VOC) (w tym CHC), całkowitego węgla organicznego (CWO) lub chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), adsorbowalnych związków halogenoorganicznych (AOX) lub ekstrahowalnych halogenów organicznych (EOX) oraz metali ciężkich (zob. Sekcje 4.3.1.4, 4.3.1.5 i 4.3.1.6).

5.2.1.1.2 Analiza strumieni odpadów

BAT to przeprowadzenie szczegółowej analizy strumieni odpadów w celu ustalenia pochodzenia strumienia odpadów i opracowanie zbioru podstawowych danych dla umożliwienia zarządzania i odpowiedniej obróbki gazów odpadowych, strumieni ścieków i pozostałości stałych (zob. Sekcja 4.3.1.1).

5.2.1.1.3 Ocena parametrów dla strumieni ścieków

BAT to ocena co najmniej tych parametrów, które podano w tabeli 5.1 dla strumieni ścieków, chyba że dany parametr jest uznany za nieistotny z naukowego punktu widzenia (zob. Sekcja 4.3.1.2).

Parametr	
Objętość na partię	Standardowo
Partie na rok	
Objętość na dzień	
Objętość na rok	
ChZT lub CWO	
BOD ₅	
pH	
Podatność na biologiczne oczyszczanie	
Inhibicja biologiczna, w tym nityfikacja	
AOX	Gdzie jest spodziewane
CHC	
Rozpuszczalniki	
Metale ciężkie	
Całkowity N	
Całkowity P	
Chlorki	
Bromki	
SO ₄ ²⁻	
Toksyczność reszkowa	

Tabela 126. Parametry do oceny strumieni ścieków

5.2.1.1.4 Monitorowanie emisji do powietrza

Monitorowanie emisji gazów powinno odzwierciedlać tryb roboczy procesu produkcyjnego (procesy okresowe, półciągłe lub ciągłe) i uwzględniać emisje indywidualnych substancji, zwłaszcza jeśli uwolnione są substancje o potencjale ekotoksykologicznym. Z tego względu, należy rejestrować profile emisji zamiast wielkości uzyskiwanych na podstawie krótkich okresów próbkowania. Dane dotyczące emisji należy powiązać z operacjami odpowiedzialnymi za te emisje.

Dla emisji do powietrza, BAT to monitorowanie profilu emisji, który odzwierciedla tryb roboczy procesu produkcyjnego (zob. Sekcja 4.3.1.8).

W przypadku nieutleniającego systemu unieszkodliwiania/odzysku, BAT to zastosowanie systemu ciągłego monitorowania (np. detektora płomieniowo-jonizacyjnego, FID). Gdzie gazy odlotowe z różnorodnych procesów są obrabiane w centralnym układzie odzysku/unieszkodliwiania (zob. Sekcja 4.3.1.8).

BAT to indywidualne monitorowanie substancji o możliwym toksycznym oddziaływaniu na środowisku w przypadku, gdy substancje takie są uwalniane (zob. Sekcja 4.3.1.8).

5.2.1.1.5 Indywidualne przepływy objętościowe

Kluczowa dla zrozumienia sytuacji, w której następuje emisja do powietrza, i podstaw strategii ulepszeń, jest wiedza o przyczynianiu się procesów i działań do przepływów objętościowych gazów z urządzeń do układów odzysku/unieszkodliwiania.

BAT to ocena indywidualnych przepływów objętościowych gazów odlotowych z urządzeń technologicznych do układów odzysku/unieszkodliwiania (zob. Sekcja 4.3.1.7).

5.2.2 Wtórne wykorzystanie rozpuszczalników

BAT to wtórne wykorzystanie rozpuszczalników, o ile pozwalają na to wymogi czystości (np. wymogi Dobrej Praktyki Produkcyjnej, cGMP), poprzez:

- a) wykorzystanie rozpuszczalnika z poprzednich partii kampanii produkcyjnej do przyszłych partii, o ile pozwalają na to wymogi czystości (zob. Sekcja 4.3.4)
- b) gromadzenie zużytych rozpuszczalników w celu ich oczyszczenia na miejscu lub poza zakładem i ponownego ich użycia (po więcej przykładów, zob. Sekcja 4.3.3)
- c) gromadzenie zużytych rozpuszczalników w celu wykorzystania ich wartości opałowej na miejscu lub poza zakładem (zob. Sekcja 4.3.5.7).

5.2.3 Zarządzanie gazami odlotowymi

5.2.3.1 Dobór technik obróbki lotnych związków organicznych (VOC) i osiągalne poziomy emisji

Dobór technik obróbki lotnych związków organicznych (VOC) jest kluczowym zadaniem w wielofunkcyjnym zakładzie uzdatniania. Ze względu na zróżnicowanie przepływów objętościowych w zakładzie wielofunkcyjnym, kluczowym parametrem doboru technik jest średnia masowych przepływów ze źródeł punktowych emisji wyrażona w kg/godz. Jako system odzysku/unieszkodliwiania dla całego zakładu, indywidualnego obiektu produkcyjnego lub indywidualnego procesu można zastosować jedną lub połączenie technik. Zależy to od konkretnej sytuacji i ma wpływ na liczbę źródeł punktowych.

5.2.3.1.1 Dobór technik odzysku/unieszkodliwiania lotnych związków organicznych (VOC)

BAT to dobór technik odzysku i unieszkodliwiania VOC zgodnie ze schematem blokowym przedstawionym na rysunku 5.1.

5.2.3.1.2 Nieutleniające techniki odzysku lub unieszkodliwiania VOC

Nieutleniające techniki odzysku/unieszkodliwiania są efektywnie przeprowadzane po ograniczeniu przepływów objętościowych (zob. Sekcja 5.1.2.4), a osiągnięte poziomy koncentracji powinny być związane z odpowiednim przepływem objętościowym bez rozcieńczania, np. z przepływem objętościowym powstałym po wentylacji budynku lub pojedynczego pomieszczenia.

Gdzie zastosowane są nieutleniające techniki odzysku lub unieszkodliwiania VOC, BAT to zmniejszenie emisji do poziomów podanych w tabeli 127. (zob. Sekcje 4.3.5.6, 4.3.5.11, 4.3.5.14, 4.3.5.17, 4.3.5.18).

Parametr	Średni poziom emisji ze źródeł punktowych*
Całkowity C organiczny	0,1 kg C/h lub 20 mg C/m ³
* Czas uśredniania jest związany z profilem emisji (zob. Sekcje 5.2.1.1.4 i 4.3.1.8), poziomy odnoszą się do suchego gazu i Nm ³ ** Poziomy koncentracji związany jest z przepływami objętościowymi bez rozcieńczenia, np. poprzez przepływy objętościowe z systemu wentylacji pomieszczenia lub budynku	

Tabela 127. Związane z BAT poziomy emisji VOC dla nieutleniających technik odzysku/unieszkodliwiania

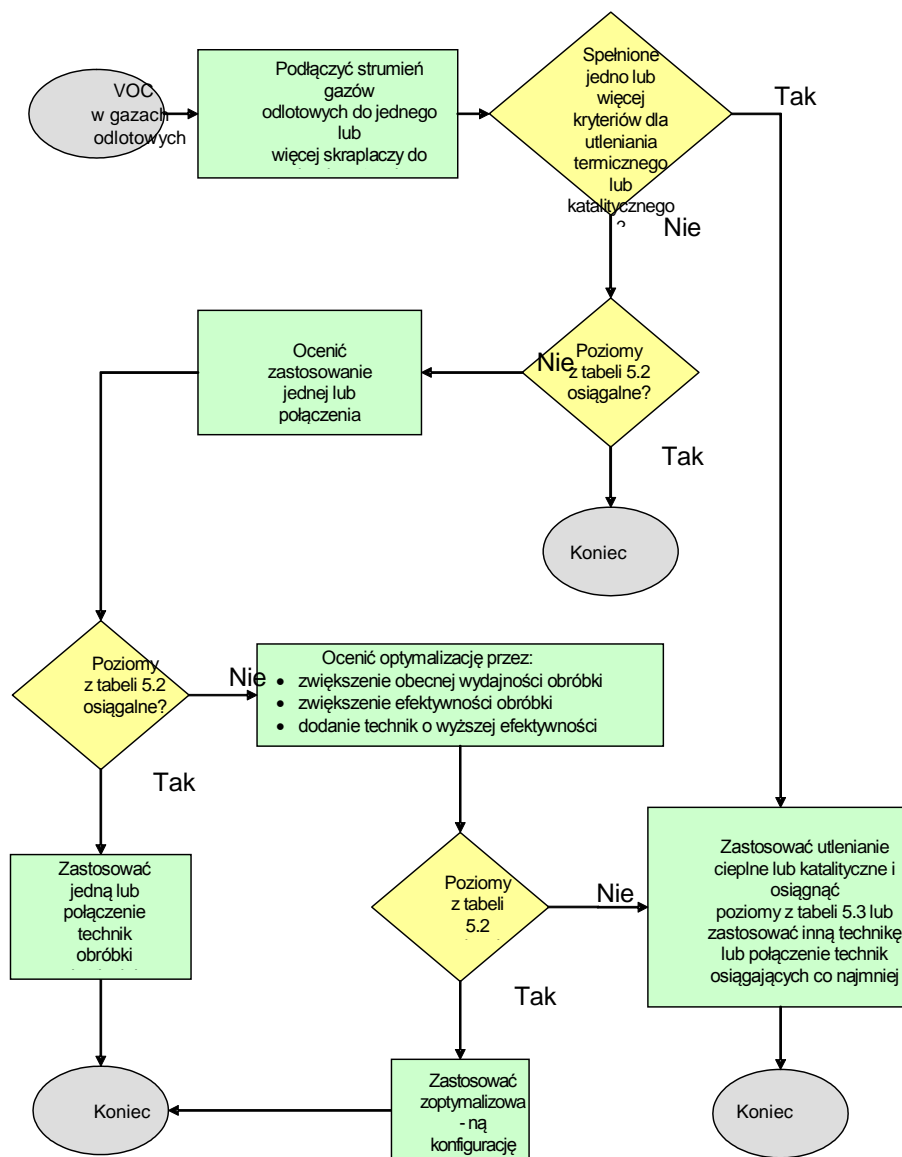
5.2.3.1.3 Unieszkodliwianie VOC przez utlenianie cieplne/spalanie lub utlenianie katalityczne

Utlenianie termiczne/spalanie i utlenianie katalityczne są sprawdzonymi technikami unieszkodliwiania VOC z najwyższą skutecznością, jednak wykazują znaczne efekty uboczne względem środowiska. W bezpośrednim porównaniu, utlenianie katalityczne zużywa mniej energii i wytwarza mniej NO_x i dlatego też jest preferowane wszędzie tam, gdzie jego zastosowanie jest technicznie możliwe. Utlenianie termiczne jest korzystniejsze, wówczas gdy dodatkowe paliwo może być zastąpione ciekłym odpadem organicznym (np. użytym rozpuszczalnikiem, technicznie/ekonomicznie dostępnym na miejscu i nieodnawialnym) lub kiedy działanie autotermiczne jest możliwe poprzez usunięcie ładunków organicznych ze ścieków (zob. Sekcja 4.3.5.9, BAT w Sekcji 5.2.4.3). Gdy gazy odpadowe zawierają również wysokie ładunki zanieczyszczeń innych niż VOC, utlenianie termiczne może umożliwić np. odzysk HCl o wysokim stężeniu (zob. Sekcja 4.3.5.2) lub, jeśli urządzenie do utleniania termicznego jest wyposażone w zespół DeNO_x, lub przystosowane do spalania dwustopniowego, skuteczne unieszkodliwienie NO_x (zob. Sekcja 4.3.5.7). Utlenianie termiczne/spalanie lub utlenianie katalityczne może być również odpowiednią techniką do zmniejszenia emisji zapachów.

Gdy zastosowane jest utlenianie termiczne/spalanie lub utlenianie katalityczne, BAT to zmniejszenie ilości emisji VOC do poziomów podanych w tabeli 128 (zob. Sekcje 4.3.5.7, 4.3.5.8, 4.3.5.18).

Utlenianie cieplne/spalanie lub utlenianie katalityczne	Średni przepływ masowy kg C/h		Średnie stężenie mg C/m ³
Całkowity C organiczny	<0,05	lub	<5
Czas uśredniania związany jest z profilem emisji (zob. Sekcja 5.2.1.1.4), poziomy odnoszą się do suchego gazu i Nm ³			

Tabela 128. Poziomy emisji całkowitego węgla organicznego związane z BAT dla utleniania termicznego/spalania i utleniania katalitycznego



Rysunek 146. BAT dla doboru technik odzysku/unieszkodliwiania lotnych związków organicznych (VOC)

	Kryteria doboru
a	gazy odpadowe zawierają wysoko toksyczne, rakotwórcze lub kategorii CMR 1 lub 2
b	autotermiczna operacja jest możliwa w normalnym trybie działania, albo
c	ogólne ograniczenie zużycia energii pierwotnej w instalacji jest możliwe (np. opcja ciepła wtórnego)

Tabela 129. Kryteria doboru dla utleniania termicznego/spalania i utleniania katalitycznego

5.2.3.2 Odzysk/unieszkodliwianie NO_x

5.2.3.2.1 NO_x z utleniania termicznego/spalania lub utleniania katalitycznego

Dla utleniania termicznego/spalania lub utleniania katalitycznego, BAT to osiągnięcie poziomów emisji NO_x podanych w tabeli 5.5 oraz, gdy to konieczne, zastosowanie systemu DeNO_x (np. SCR lub SNCR) lub spalania dwustopniowego, aby osiągnąć takie poziomy (zob. Sekcje 4.3.5.7 i 4.3.5.19).

5.2.3.2.2 NO_x z procesów chemicznych

Tam, gdzie NO_x z procesów chemicznych jest absorbowany ze stężonych strumieni NO_x (o stężeniu około 1000 ppm i wyższym), można otrzymywać 55% HNO₃ do ponownego wykorzystania na miejscu lub poza zakładem. Często gazy odpadowe zawierające NO_x z procesów chemicznych zawierają również lotne związki organiczne (VOC) i mogą być obrabiane w urządzeniu do utleniania termicznego/spalania, np. wyposażonym w zespół DeNO_x lub przystosowanym do spalania dwustopniowego (gdy jest ono już dostępne na miejscu).

Dla gazów odlotowych z chemicznych procesów produkcyjnych, BAT to osiągnięcie poziomów emisji NO_x podanych w tabeli 130 oraz, gdy to konieczne, zastosowanie technik obróbki, takich jak płukanie lub kaskady płuczek wieżowych z medium płuczącym, takim jak H₂O i/lub H₂O₂, aby osiągnąć takie poziomy (zob. Sekcja 4.3.5.1).

Źródło	Średnia kg/h*		Średnia mg/m ³	Uwaga
Chemiczne procesy produkcyjne, np. nitracja, odzysk zużytych kwasów	0,03 – 1,7	lub	** 7 - 220	Dolna granica zakresu odnosi się do małych ilości wprowadzonych do układu płukania oraz płukania za pomocą H ₂ O. Przy większych wprowadzanych ilościach, dolna granica zakresu nie jest osiągalna nawet przy stosowaniu H ₂ O ₂ jako medium płuczącego.
Utlenianie termiczne/spalanie lub utlenianie katalityczne	0,1 – 0,3		*** 13 - 50	
Utlenianie termiczne/spalanie lub utlenianie katalityczne, wprowadzenie azotowych związków organicznych			*** 25 - 150	Dolny zakres z SCR, górny zakres z SNCR
* NO _x wyrażone jako NO ₂ , czas uśredniania odnosi się do profilu emisji (zob. Sekcja 5.2.1.1.4)				
** Poziomy odnoszą się do suchego gazu i Nm ³				
*** Poziomy odnoszą się do suchego gazu i Nm ³				

Tabela 130. Związane z BAT poziomy emisji NO_x

5.2.3.3 Odzysk/unieszkodliwianie HCl, Cl₂ i HBr/Br₂

HCl jest usuwany z gazów odlotowych za pomocą jednej lub więcej płuczek wieżowych z użyciem odpowiedniego medium płuczającego jak np. H₂O lub NaOH (zob. Sekcja 4.3.5.3). HCl można skutecznie odzyskiwać z gazów odlotowych o wysokich stężeniach HCl, jeżeli wielkość produkcji uzasadnia koszty inwestycji w wymagane urządzenia. Jest to możliwe w przypadku partii produkcyjnych przeznaczonych do większych ilości produktu lub do partii podobnych produktów. Po więcej przykładów, zob. Sekcja 4.3.5.2. Gdy odzysk HCl nie jest poprzedzony usunięciem VOC, należy wziąć pod uwagę możliwość obecności zanieczyszczeń organicznych (AOX) w odzyskiwanym HCl. Podobnie jest w przypadku Cl₂ – jeśli jest obecny w gazach odpadowych, wymaga dodatkowych środków. HBr i Br₂ są odzyskiwane/usuwane z gazów odpadowych na podobnych warunkach (zob. Sekcja 4.3.5.4).

BAT to osiągnięcie poziomów emisji HCl 0,2 – 7,5 mg/m³ lub 0,001 – 0,08 kg/h i, gdy to konieczne, zastosowanie jednej lub więcej płuczek wieżowych z użyciem odpowiedniego medium płuczającego jak np. H₂O lub NaOH w celu osiągnięcia tych poziomów (zob. Sekcja 4.3.5.3).

BAT to osiągnięcie poziomów emisji Cl₂ 0,1 – 1 mg/m i, gdy to konieczne, zastosowanie technik takich jak absorpcja nadmiaru chlorków (zob. Sekcja 4.3.5.5) i/lub płuczek z użyciem medium płuczającego takiego jak NaHSO₃ w celu osiągnięcia tych poziomów (zob. Sekcja 4.3.5.2).

BAT to osiągnięcie poziomów emisji HBr <1 mg/m i, gdy to konieczne, zastosowanie płuczek z użyciem medium płuczającego takiego jak H₂O lub NaOH w celu osiągnięcia tych poziomów (zob. Sekcja 1.1.1, 4.3.5.4).

5.2.3.4 Poziomy emisji NH₃

5.2.3.4.1 Usunięcie NH₃ z gazów odlotowych

BAT to osiągnięcie poziomów emisji NH₃ 0,1 – 10 mg/m³ lub 0,001 – 0,1 kg/h i, gdy to konieczne, zastosowanie płuczek z użyciem medium płuczającego takiego jak H₂O lub kwas w celu osiągnięcia tych poziomów (zob. Sekcja 4.3.5.20).

5.2.3.4.2 Redukcja NH₃ w systemie DeNO_x

BAT to osiągnięcie poziomów NH₃ z SCR lub SNCR w granicach <2 mg/m³ lub <0,2 kg/h (zob. Sekcja 4.3.5.7).

5.2.3.5 Usuwanie SO_x z gazów odlotowych

BAT to osiągnięcie poziomów emisji SO_x 1 - 15 mg/m³ lub 0,001 – 0,1 kg/h i, gdy to konieczne, zastosowanie płuczek z użyciem medium płuczającego takiego jak H₂O lub NaOH w celu osiągnięcia tych poziomów (zob. Sekcja 4.3.5.21).

5.2.3.6 Usuwanie cząstek substancji stałych z gazów odlotowych

Cząstki substancji stałych usuwa się z różnorodnych gazów odlotowych. Wybór systemów odzysku/unieszkodliwiania zależy w dużym stopniu od własności cząstek.

BAT to osiągnięcie poziomów emisji cząstek substancji stałych w granicach 0,05 – 0,5 mg/m³ lub 0,001 – 0,1 kg/h i, gdy to konieczne, zastosowanie technik, takich jak filtry workowe, filtry tkaninowe, cyklony, płukanie w płuczkach wieżowych lub odpylanie elektrostatyczne na mokro (WESP), w celu osiągnięcia tych poziomów (zob. Sekcja 4.3.5.22).

5.2.3.7 Usuwanie wolnych cyjanków z gazów odlotowych

Ze względu na swoją toksyczność, cyjanki są usuwane z użyciem płuczek wieżowych z gazów odlotowych o wysokim lub niskim stężeniu cyjanków.

BAT to usuwanie wolnych cyjanków z gazów odlotowych i osiągnięcie poziomów emisji do powietrza w granicach 1 mg/m³ lub 3 g/h jak HCN (zob. Sekcja 4.3.6.2).

5.2.4 Zarządzanie strumieniami ścieków i ich obróbka

5.2.4.1 Typowe strumienie ścieków do segregacji, selektywnej obróbki wstępnej lub usunięcia

Niektóre rodzaje ścieków są typowe dla segregacji, selektywnej obróbki wstępnej bądź usunięcia, w zależności od ich właściwości.

5.2.4.1.1 Roztwory macierzyste z operacji fluorowcowania i sulfochlorowania

BAT to segregacja i obróbka wstępna lub usuwanie roztworów macierzystych z operacji fluorowcowania i sulfochlorowania (zob. Sekcje 4.3.2.5, 4.3.2.10).

5.2.4.1.2 Ścieki zawierające biologicznie aktywne substancje

Przykłady ścieków zawierających biologicznie aktywne substancje to: ścieki powstałe przy produkcji biocydów/środków ochrony roślin lub popłuczyny powstałe przy nitrowaniu związków aromatycznych, zazwyczaj zawierające (nitro-)fenole.

BAT to wstępna obróbka strumieni ścieków zawierających biologicznie aktywne substancje w ilościach, które mogą stwarzać ryzyko dla dalszej obróbki ścieków lub dla odbierającego je środowiska po odprowadzeniu (zob. Sekcje 4.3.2.6, 4.3.7.5, 4.3.7.9, 4.3.8.13 i 4.3.8.18).

5.2.4.1.3 Zużyte kwasy z operacji sulfonowania lub nitrowania

Odzysk zużytych kwasów z operacji sulfonowania lub nitrowania jest zazwyczaj możliwy. W przypadku gdy nie jest to możliwe, np. z powodu wysokiego zasolenia (zob. BAT w Sekcji 5.1.2.5.1), wstępna obróbka może okazać się konieczna zgodnie z BAT opisanymi w Sekcji 5.2.4.2. Przykładem jest ekstrakcja roztworów macierzystych z operacji nitrowania po fazie separacji (zob. Sekcja: 4.3.2.6).

BAT to segregacja i oddzielne gromadzenie zużytych kwasów, np. z operacji sulfonowania lub nitrowania do odzysku na miejscu lub poza zakładem lub zastosowanie BAT opisanych w Sekcji 4.3.2.6, 4.3.2.8).

5.2.4.2 Zarządzanie strumieniami ścieków odpornych na rozkład ładunków organicznych

Odporny na rozkład ładunek organiczny w ściekach pozostaje mniej lub bardziej nienaruszony po obróbce biologicznej i wymaga dodatkowej obróbki wstępnej przed obróbką biologiczną (zob. Sekcja 4.3.7.10). Techniki obróbki wstępnej to m.in. techniki utleniania (np. zob. Sekcja 4.3.7.2) i techniki nieniszczące (np. zob. Sekcja 4.3.7.1) lub unieszkodliwianie jako rozwiązanie alternatywne (spalanie). Dostępne są dwie strategie obróbki wstępnej: eliminacja ładunków odpornych na rozkład lub wzmacnianie biodegradowalności takich ładunków (porównaj: Sekcje 4.3.7.6 i 4.3.7.12). Jednakże, modernizacja procesu, jako alternatywa dla inwestycji w techniki obróbki, powinna być zawsze brana pod uwagę jako opcja mająca na celu zapobieganie lub ograniczanie ładunków odpornych na rozkład w strumieniach ścieków. Biodegradowalność stanowi

główne kryterium. Jeśli obecny zakres produkcji skutkuje powstawaniem słabo biodegradowalnych ładunków organicznych w większości strumieni ściekowych (np. produkcja barwników, wybielaczy optycznych, półproduktów aromatycznych), ładunki odporne na rozkład stanowią kryterium doboru w celu ustalenia priorytetów. Zdolności do biodegradacji i w rezultacie, ładunki odporne na rozkład poddawane są ocenie biodegradowalności, np. testowi Zahn-Wellensa (zob. Sekcja 4.3.1.3). Zamiast 80% uzyskanych w teście biodegradowalności, w celu sporządzenia przeglądu, stosunek BZT₅/ChZT wynosi 0,6 i taki może być wykorzystany. Przykłady strumieni ściekowych pochodzących z różnych jednostek produkcji są opisane w Sekcji 4.3.2. Rozwój strategii obróbki wstępnej dla ładunków odpornych na rozkład nie jest możliwy w przypadku eksperymentalnych przebiegów produkcji lub rzadkich produkcji seryjnych.

5.2.4.2.1 Odporny na rozkład ładunek organiczny

Dla celów obróbki wstępnej, BAT to klasyfikowanie ładunków organicznych:

Odporny na rozkład ładunek organiczny jest nieistotny, jeżeli strumień ścieków wykazuje zdolność do biologicznego oczyszczania większą niż około 80 – 90 % (zob. Sekcje 4.3.7.6, 4.3.7.7, 4.3.7.8). W przypadkach mniejszej zdolności do biologicznego oczyszczania, odporny na rozkład ładunek organiczny nie jest istotny, jeżeli znajduje się poniżej zakresu wynoszącego około 7,5 – 40 kg CWO na partię na dzień (zob. Sekcje 4.3.7.10, 4.3.7.12 and 4.3.7.13).

5.2.4.2.2 Segregacja i wstępna obróbka

BAT to segregacja i wstępna obróbka strumieni ścieków zawierających istotne odporne na rozkład ładunki organiczne według klasyfikacji podanej w Sekcji 5.2.4.2.1.

5.2.4.2.3 Ogólne wielkości stopnia oczyszczania ChZT

Dla segregowanych strumieni ścieków, BAT to osiągnięcie ogólnych wielkości stopnia oczyszczania ChZT dla połączonej obróbki wstępnej i obróbki biologicznej wynoszących >95 % (zob. Sekcja 4.3.8.9).

5.2.4.3 Usuwanie rozpuszczalników ze strumieni ściekowych

Z powodu stosowanych ilości, rozpuszczalniki w sposób wyraźny oddziałują na środowisko. Dlatego też, ważnym zadaniem jest odzysk i ponowne użycie rozpuszczalników lub przynajmniej wykorzystanie ich właściwości opałowych. Odzysk rozpuszczalników w celu ich ponownego użycia jest możliwy, wówczas gdy:

$$\text{Koszty obróbki biologicznej} > \text{Koszty odzysku} + \text{koszty zakupu nowych rozpuszczalników} + \text{oczyszczenie}$$

Odzysk rozpuszczalników ze strumieni ściekowych w celu wykorzystania ich wartości opałowej jest zawsze korzystny dla środowiska, jeśli bilans energetyczny (porównanie biologicznej obróbki z odpędzaniem/destylacją/utlenianiem termicznym) wykazuje, że można zastąpić nimi ogólne naturalne paliwo. W rezultacie, w przypadku wielu rozpuszczalników, celem jest ich wydobycie w ilości 1 g/l w strumieniach ściekowych. Ten współczynnik jest wyższy dla tanich rozpuszczalników (np. metanolu, etanolu wynosi 10 – 15 g/l) oraz dla rozpuszczalników wymagających większego nakładu pracy w celu oczyszczenia (więcej na ten temat, zob. Sekcja 4.3.7.18). Łatwo biodegradowalne rozpuszczalniki mogą stanowić również niezbędne źródło węgla dla biologicznej obróbki strumieni ściekowych (więcej przykładów, zob. Sekcja 4.3.8.8). Łączenie takich technik jak odpędzanie/spalanie może stanowić wydajną alternatywę dla obróbki biologicznej i może zmieniać bilans ekonomiczny/energetyczny na korzyść utleniania termicznego/spalania jako główny system unieszkodliwiania gazów odpadowych (zob. Sekcja 4.3.5.9). Odzysk rozpuszczalników ze strumieni ścieków może być wymagany nie tylko dla ekonomicznego/energetycznego balansu, ale także w celu ochrony technik dalszego przetwarzania, takich jak adsorpcja węgla. Dla rozpuszczalników fluorowcowanych, należy zastosować BAT opisane w Sekcji 5.2.4.4, zaś dla rozpuszczalników słabo biodegradowalnych – BAT opisane w Sekcji 5.2.4.2.

BAT to odzysk rozpuszczalników ze strumieni ściekowych do wtórnego wykorzystania na miejscu bądź poza zakładem, przez zastosowanie technik, takich jak odpędzanie, destylacja/rektyfikacja, ekstrakcja lub połączenie tych technik i wówczas gdy koszty obróbki biologicznej i zakupu świeżych rozpuszczalników są wyższe od kosztów odzysku i oczyszczania (zob. Sekcja 4.3.7.18).

BAT to odzysk rozpuszczalników ze strumieni ściekowych w celu wykorzystania ich wartości opałowej, jeżeli bilans energetyczny pokazuje, że można zastąpić nimi ogólne paliwo naturalne (zob. Sekcja 4.3.5.7).

5.2.4.4 Usuwanie związków fluorowcowanych ze strumieni ścieków

5.2.4.4.1 Usuwanie związków fluorowcowanych

Fluorowcowane związki organiczne (CHC) wykazują toksyczne właściwości i są zamieniane tam, gdzie jest to technicznie możliwe. Tam, gdzie CHC są nadal używane, stosuje się wszelkie możliwe metody w celu usunięcia tych ładunków ze strumieni ściekowych.

BAT to usuwanie możliwych do usunięcia fluorowcowanych związków organicznych (CHC) ze strumieni ściekowych, np. poprzez odpędzanie, rektyfikację lub ekstrakcję i osiągnięcie poziomów stężenia w granicach <1 mg/l po wstępnej obróbce lub osiągnięcie stężenia w granicach <0,1 mg/l na wlocie do miejscowej biologicznej oczyszczalni ścieków lub na wlocie do kanalizacji miejskiej (zob. Sekcje 4.3.7.18, 4.3.7.19, 4.3.7.20).

5.2.4.4.2 Wstępna obróbka strumieni ścieków zawierających adsorbowalne związki halogenoorganiczne (AOX)

W niektórych Państwach Członkowskich parametry oceny stężenia fluorowcowanych ładunków organicznych w roztworach wodnych są dokładnie określone. W innych państwach UE, AOX jako parametr jest dopiero w trakcie definiowania i jego uprawomocnienie będzie w wielu przypadkach konieczne. Główny wpływ na poziom emisji AOX ma segregacja i selektywna obróbka strumieni ściekowych po produkcjach z użyciem AOX. Więcej przykładów i stosowanych technik znajduje się w Sekcjach 4.3.7.15, 4.3.7.16, 4.3.7.17, 4.3.7.23.

BAT to wstępna obróbka strumieni ścieków o znaczących ładunkach AOX i osiągnięcie poziomów AOX podanych w tabeli 131 na wlocie do miejscowej biologicznej oczyszczalni ścieków (OŚ) lub na wlocie do kanalizacji miejskiej (zob. Sekcja 4.3.7.14).

Parametr	Średnia roczna	Jednostka	Uwaga
AOX	0,5 – 8,5	mg/l	Górny zakres odnosi się do przypadków, gdy fluorowcowane związki są przetwarzane w licznych procesach i odpowiadające im strumienie ścieków są wstępnie obrabiane i/lub gdy AOX charakteryzuje się dużą podatnością na biologiczne oczyszczanie.

Tabela 131. Związane z BAT poziomy na wlocie do miejscowej biologicznej OŚ lub na wlocie do kanalizacji miejskiej

5.2.4.5 Wstępna obróbka strumieni ścieków zawierających metale ciężkie

Segregacja i selektywna obróbka strumieni ściekowych powstałych z produkcji, gdzie celowo używano metali ciężkich, to czynniki mające główny i aktywny wpływ na poziomy emisji metali ciężkich. Więcej przykładów i stosowanych technik obróbki można znaleźć w Sekcjach 4.2.25, 4.3.2.4, 4.3.7.3, 4.3.7.21. Jeśli można wykazać równoważne poziomy usunięcia w stosunku do połączonej wstępnej obróbki i biologicznej obróbki ścieków, metale ciężkie można eliminować z ogólnych ścieków stosując tylko proces biologicznej obróbki ścieków, pod warunkiem, że biologiczna obróbka przeprowadzona jest na miejscu i szlam otrzymywany w wyniku obróbki jest spalane.

BAT to wstępna obróbka strumieni ścieków zawierających znaczne ilości metali ciężkich lub związków metali ciężkich z procesów, w których są one używane celowo oraz osiągnięcie stężeń metali ciężkich podanych w tabeli 132 na wlocie do miejscowej biologicznej OŚ lub na wlocie do kanalizacji miejskiej (zob. Sekcja 4.3.7.22).

Parametr	Średnia roczna	Jednostka	Uwaga
Cu	0,03 – 0,4	mg/l	Górny zakres odnosi się do przypadków, gdy fluorowcowane związki są przetwarzane w licznych procesach i odpowiadające im strumienie ścieków są wstępnie obrabiane i/lub gdy AOX charakteryzuje się dużą podatnością na biologiczne oczyszczanie.
Cr	0,04 – 0,3		
Ni	0,03 – 0,3		
Zn	0,1 – 0,5		

Tabela 132. Związane z BAT poziomy na wlocie do miejscowej biologicznej OŚ lub na wlocie do kanalizacji miejskiej

5.2.4.6 Unieszkodliwianie wolnych cyjanków

Ze względu na ich toksyczność, cyjanki są usuwane ze strumieni ściekowych o ich zarówno wysokim jak i niskim stężeniu, np. poprzez regulację pH i unieszkodliwianie oksydacyjne z użyciem H_2O_2 (więcej przykładów technik, zob. Sekcja 4.3.6.2, podpunkt Stosowanie). W zależności od poszczególnych przypadków, bezpieczna degradacja cyjanków w biologicznej OŚ może okazać się możliwa (zob. Sekcja 4.3.6.2, podpunkt Stosowanie). Stosowanie NaOCl we wstępnej obróbce nie jest uważane za jedną z najlepszych dostępnych technik ze względu na potencjalną możliwość wytworzenia się AOX. Regeneracja strumieni ścieków zawierających ładunki zróżnicowanych cyjanków może umożliwić ponowne użycie i zastąpienie surowców. Wolne cyjanki występujące w strumieniach ścieków równocześnie z ładunkami o wysokim stężeniu ChZT mogą być wstępnie obrobione w procesach utleniania technikami, takimi jak utlenianie mokre z użyciem O_2 w warunkach alkalicznych. W takich przypadkach, w obrabianym strumieniu ściekowym poziomy cyjanków w granicach <1 mg/l są osiągalne (zob. Sekcja 4.3.7.4).

BAT to regeneracja strumieni ścieków zawierających wolne cyjanki w celu zastąpienia surowców, tam gdzie to technicznie możliwe (zob. Sekcja 4.3.6.2).

BAT to:

- a) wstępna obróbka strumieni ścieków zawierających znaczące ładunki cyjanków oraz osiągnięcie poziomu cyjanków 1 mg/l i/lub niższego w strumieniu obrobionych ścieków (zob. Sekcja 4.3.6.2) lub
- b) umożliwienie bezpiecznej degradacji w biologicznej OŚ (zob. Sekcja 4.3.6.2, podpunkt Stosowanie).

5.2.4.7 Biologiczna obróbka ścieków

Po zastosowaniu BAT opisanych w Sekcjach 5.2.4.1, 5.2.4.2, 5.2.4.3, 5.2.4.4 i 5.2.4.5 (zarządzanie strumieniami odpadów i ich obróbka), BAT to obróbka ścieków zawierających istotny ładunek organiczny, takich jak strumienie ścieków z procesów produkcji, woda używana do płukania i czyszczenia, w biologicznej OŚ (zob. Sekcje 4.3.8.6 i 4.3.8.10).

5.2.4.7.1 Obróbka na miejscu i połączona obróbka ścieków

Biologiczna obróbka ścieków jest przeprowadzana na miejscu w zakładzie lub połączona z innymi ściekami przemysłowymi lub komunalnymi. Połączona obróbka ścieków ma swoje wady i zalety (zob. Sekcja 4.3.8.4) a biologiczna obróbka kompleksu strumieni ścieków z zakładu produkcji związków organicznych głęboko przetworzonych (OFC) wymaga wysokiego poziomu komunikacji między zakładem produkcji a oczyszczalnią ścieków. Ważny aspekt stanowi ochrona biologicznej obróbki przed zawartościami o zróżnicowanych właściwościach, np. pod względem stężenia ładunków i toksyczności (zob. Sekcje 4.3.7.5, 4.3.8.4, 4.3.8.6, 4.3.8.7). W celu zapewnienia stabilności działania wymagana jest modernizacja (zob. Sekcje 4.3.8.3, 4.3.8.8). Modernizacja może wiązać się z zamianą obróbki połączonej (tj. z włączeniem ścieków miejskich) na obróbkę na miejscu.

BAT to zapewnienie takiego oczyszczania w połączonej obróbce ścieków, które ogólnie nie jest gorsze niż w przypadku obróbki na miejscu. Zapewnienie tego jest możliwe dzięki testom na zdolność do degradacji/biodegradowalność (zob. Sekcja 4.3.8.5).

5.2.4.7.2 Stopnie eliminacji i poziomy emisji

W przypadku biologicznej obróbki ścieków, zwykle osiągnięte są średnioroczne wielkości stopnia eliminacji ChZT w granicach 93-97 %. Ważne jest, aby stopień eliminacji ChZT nie był rozumiany jako samodzielny parametr, lecz jako zależny od spektrum produkcji (jak np. produkcja barwników/pigmentów, wybielaczy optycznych i aromatycznych półproduktów, która tworzy ładunki odporne na rozkład w większości strumieni

ścieków w zakładzie), stopnia usunięcia rozpuszczalników oraz stopnia wstępnej obróbki odpornych na rozkład ładunków organicznych (zob. Sekcje 4.3.8.7 i 4.3.8.10). W zależności od konkretnej sytuacji, wymagana jest modernizacja biologicznej OŚ w celu dostawania np. wydajności obróbki lub objętości buforowej, bądź zastosowania nityfikacji/denitryfikacji lub stadium chemicznego/mechanicznego (np. zob. Sekcja 4.3.8.8). W niektórych Państwach Członkowskich parametry oceny stężenia fluorowcowanych ładunków organicznych w roztworach wodnych są dokładnie określone. W innych państwach UE, AOX jako parametr jest dopiero w trakcie definiowania i jego stopniowe wdrażanie będzie w wielu przypadkach konieczne. Główny wpływ na poziom emisji metali ciężkich ma segregacja i selektywna obróbka strumieni ściekowych (zob. Sekcja 4.3.7.22).

BAT to pełne wykorzystanie możliwości biologicznej degradacji ogólnych ścieków oraz osiągnięcie stopni emisji eliminacji BZT powyżej 99 % oraz średniorocznych poziomów emisji BZT w granicach 1 – 18 mg/l. Poziomy odnoszą się do ścieków po biologicznej obróbce bez rozcieńczenia, np. zmieszania z wodą chłodzącą (zob. Sekcja 4.3.8.11).

BAT to osiągnięcie poziomów emisji podanych w tabeli 133.

Parametr	Średnia roczna*		Uwaga
	Poziom	Jednostka	
ChZT	12 - 250	mg/l	Zob. Sekcja 4.3.8.10
Całkowity P	0,2 – 1,5		Górny zakres wyniku z produkcji głównie związków zawierających fosfor (zob. Sekcje 4.3.7.24, 4.3.8.16, 4.3.8.17)
Nieorganiczny N	2 – 20		Górny zakres wyniku z produkcji głównie związków organicznych zawierających azot lub np. z procesów fermentacji (zob. Sekcja 4.3.2.11i 4.3.8.14)
AOX	0,1 – 1,7		Górny zakres wyniku z licznych produkcji mających związek z AOX oraz wstępnej obróbki ścieków o znacznych ładunkach AOX (zob. Sekcje 4.3.8.12, 5.2.4.4.2).
Cu	0,007 – 0,1		Górne zakresy wynikają z celowego zastosowania metali ciężkich lub związków metali ciężkich w licznych procesach i ze wstępnej obróbki ścieków powstałych w wyniku takiego stosowania (zob. Sekcje 4.3.7.22, 4.3.8.1, 5.2.4.5).
Cr	0,004 – 0,05		
Ni	0,01 – 0,05		
Zn	- 0,1		
Zawieszona cząstki stałe	10 – 20		Zob. Sekcja 4.3.8.7
LID _F	1 - 2		Współczynnik rozcieńczenia
LID _D	2 - 4		
LID _A	1 - 8		
LID _L	3 - 16		
LID _E U	1,5		
* Poziomy odnoszą się do ścieków po biologicznej obróbce bez rozcieńczenia, np. przez zmieszanie z wodą chłodzącą			

Tabela 133. BAT dla emisji z biologicznej OŚ

5.2.4.8 Monitorowanie ogólnych ścieków

Regularne monitorowanie ogólnych ścieków, łącznie z obserwacją funkcjonowania biologicznej OŚ umożliwia operatorowi zakładu wielofunkcyjnego identyfikację nowopowstałych problemów wynikłych ze zmian produktu, indywidualnych kampanii produkcyjnych lub nawet indywidualnych partii produkcji oraz do wykazania, że środki przedsięwzięte do rozwiązania tych problemów przynoszą pożądane efekty (więcej przykładów, zob. Sekcja 4.3.8.8). Monitorowanie ładunków odpornych na rozpad, AOX i metali ciężkich pozwala na stwierdzenie, czy strategie wstępnej obróbki były efektywne (więcej przykładów, zob. Sekcje 4.3.7.14 i 4.3.7.22). Częstotliwość monitorowania powinna odzwierciedlać tryb pracy podczas produkcji oraz częstotliwość zmiany produktów jak również stosunek objętości buforowej do czasu przebywania w biologicznej OŚ. Więcej przykładów dotyczących częstotliwości monitorowania można znaleźć w tabeli 4.86 w Sekcji 4.3.8.21.

BAT to regularne monitorowanie ogólnych ścieków wpływających i wypływających z biologicznej OŚ z pomiarem przynajmniej tych parametrów, jakie podano w tabeli 5.1. (zob. Sekcja 4.3.8.21).

5.2.4.8.1. Monitorowanie biologiczne

Tam, gdzie produkuje się substancje potencjalnie toksyczne lub zarządza nimi celowo lub niecelowo (np. produkcja aktywnych składników farmaceutycznych, biocydów, środków ochrony roślin), biomonitoring jest narzędziem identyfikacji pozostałej silnej toksyczności w ogólnych ściekach nie zaś śledzenia niepewnej ilości i możliwie szerokiej gamy pojedynczych substancji. Biomonitoring daje również możliwość identyfikacji problemów charakterystycznych dla zakładu produkcji, które nie są tak wyraźne jak wahania widoczne w pozostałych danych monitoringu. Częstotliwość monitorowania biologicznego powinna odzwierciedlać tryb pracy podczas produkcji i częstotliwość zmian produktu. Tam, gdzie biomonitoring identyfikuje istotny problem związany z toksycznymi pozostałościami, przyczyny takiej toksyczności powinny być zidentyfikowane w celu rozwijania i wdrażania odpowiednich środków.

BAT to przeprowadzanie regularnego monitorowania biologicznego ogólnych ścieków po biologicznej OŚ, gdy celowo lub niecelowo wykonywane są prace z substancjami o możliwym toksycznym wpływie na środowisko lub substancje takie są produkowane (więcej przykładów w Sekcjach 4.3.8.18 i 4.3.8.19).

5.2.4.8.2. Bieżące monitorowanie toksyczności

Tam, gdzie resztkowa toksyczność stanowi problem (np. gdy wahania osiągnięć biologicznej oczyszczalni ścieków można odnieść do krytycznych kampanii produkcyjnych), bieżące monitorowanie toksyczności w połączeniu z bieżącym pomiarem CWO jest narzędziem do identyfikacji sytuacji krytycznych odpowiednio wcześniej i pozwalającym na szybką reakcję operatora zakładu.

BAT to zastosowanie bieżącego monitorowania toksyczności w połączeniu z bieżącym pomiarem CWO, w sytuacji gdy stwierdza się, że resztkowa toksyczność stanowi problem. Więcej przykładów znajduje się w Sekcjach 4.3.8.7 i 4.3.8.20.

5.3 Zarządzanie środowiskowe

Wiele technik zarządzania środowiskowego jest określanych jako BAT. Zakres działań (np. poziom szczegółowości) i typ Systemów Zarządzania Środowiskiem (np. znormalizowane i nieznormalizowane) są zazwyczaj związane z typem, zakresem działań, złożonością instalacji i zakresem oddziaływania na środowisko jakie mogą te systemy wywierać.

BAT to wdrażanie i przynależność do Systemu Zarządzania Środowiskowego (SZŚ), który posiada, stosownie do konkretnych okoliczności, następujące właściwości: (zob. Rozdział 4)

- definiowanie polityki środowiskowej dla danej instalacji przez kierownictwo (zaangażowanie kierownictwa jest postrzegane jako warunek wstępny dla udanego zastosowania innych właściwości SZŚ)
- planowanie i ustanawianie niezbędnych procedur
- wdrażanie procedur, szczególnie mając na względzie
 - strukturę i odpowiedzialność
 - trening, świadomość i kompetencje
 - komunikację
 - zaangażowanie pracowników
 - dokumentację
 - skuteczne sterowanie procesem
 - program konserwacji
 - gotowość na wypadek awarii i reakcja
 - zabezpieczenie zgodności z przepisami ochrony środowiska.
- sprawdzanie wydajności i przedsięwzięcie odpowiednich czynności, szczególnie mając na względzie
 - monitorowanie i pomiary (zob. również: *BREF dotyczący Monitorowania Emisji*)
 - działania naprawcze i prewencyjne
 - utrzymanie dokumentacji
 - niezależny (tam, gdzie możliwy) wewnętrzny audyt w celu ustalenia czy system zarządzania środowiskowego odpowiada ustalonymu porządkowi i czy został prawidłowo wdrożony i utrzymany.
- przegląd dokonany przez kierownictwo.

Trzy dalsze właściwości, które mogą uzupełnić powyższą listę, są uznawane za środki wspierające. Jednakże ich brak generalnie nie jest niezgodny z BAT. Te trzy dodatkowe środki to:

- posiadanie systemu zarządzania i procedury audytu sprawdzonej i zatwierdzonej przez akredytowaną jednostkę certyfikującą lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ
- przygotowanie i publikacja (i, jeśli to możliwe, zatwierdzenie z zewnątrz) regularnej deklaracji środowiskowej opisującej wszystkie znaczące aspekty środowiskowe instalacji, pozwalającej na coroczne porównanie z celami środowiskowymi jak również z odpowiednimi benchmarkami sektora
- wdrażanie i przynależność do dobrowolnego systemu akceptowanego międzynarodowo, takiego jak EMAS i EN ISO 14001:1996. To dobrowolne posunięcie może zwiększyć wiarygodność SZŚ. W poszczególnych EMAS, zawierających wszystkie wymienione wyżej właściwości, skutkuje to jeszcze większą wiarygodnością. Jednak systemy nieznormalizowane mogą być w zasadzie równie efektywne, pod warunkiem że są poprawnie zaprojektowane i wdrożone.

6 NOWE TECHNIKI

6.1 Unowocześnianie technik mieszania

Opis

Większość OFC jest produkowanych w mieszalnikach okresowych, które służą do procesów mieszania, reakcji i separacji (np. krystalizacji, ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz). Dostępny jest szeroki wybór projektów mieszadeł i mieszalników, posiadających wady i zalety w zależności od wymagań procesu. Warunki mieszania w mieszalnikach wykorzystywanych w pełnej skali produkcyjnej zazwyczaj znacząco się różnią od warunków mieszania w mieszalnikach laboratoryjnych i pilotowych, które mają znaczący wpływ na wydajność procesu. Zastosowanie nieodpowiednich warunków mieszania w zakładzie może skutkować:

- wydajnością niższą niż spodziewana (prowadząc do większego zużycia surowców i większej ilości odpadów)
- koniecznością zastosowania nadmiaru odczynników
- nadmiernym zastosowaniem rozpuszczalników (w celu zniwelowania efektów niedokładnego mieszania w mieszalniku)
- nadmiernym zużyciem energii (spowodowane nadmiernym mieszaniem, nieefektywnym projektem mieszadła i zbyt wydłużonym czasem produkcji partii)
- słabą inkorporacją cząstek stałych w trakcie procesu, prowadzącą do odpadów zawierających odczynniki stałe lub zbyt wydłużonego czasu produkcji partii)
- słabym transferem odczynników gazowych prowadzącym do nadmiernego zużycia gazu
- odrzuconymi partiami spowodowanymi zmianami produktu.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Jest to zróżnicowane pod względem zastosowania, ale typowe przykłady unowocześnień w technikach mieszania zaowocowały:

- 50 % redukcją zużycia chloru
- 50 % redukcją zużycia surowców; 75 % redukcją ilości odpadów (produkcja pigmentów)
- 50 % redukcją organicznych zanieczyszczeń w strumieniach ścieków (obróbka odpadów)
- 90 % redukcją zużycia środków powierzchniowo czynnych
- 65 % redukcją czasu produkcji i wynikającą z tego redukcją zużycia energii (produkcja żeli)
- uniknięciem przekonstruowania nowego mieszadła, skutkującym 30 % redukcją poboru mocy (zakład produkujący barwniki).

Dane operacyjne

Zapewnienie odpowiednich metod mieszania polepszy operacyjność zakładu i pomoże uniknąć strat partii produkcji.

Efekty wzajemnych powiązań między różnymi komponentami środowiska

Brak efektów uważanych za prawdopodobne.

Stosowanie

Potencjalnie możliwe do zastosowania w większości procesów OFC. Możliwości są większe na etapie projektowania nowego zakładu, ale modernizacja może okazać się opłacalna dla już istniejących zakładów i procesów. Mniej dostępnych możliwości jest w przypadku zakładów wielofunkcyjnych i wieloproduktowych,

ale wzięcie pod uwagę mieszania na zwiększoną skalę może umożliwić selekcję najodpowiedniejszych mieszadeł lub rozpoznanie prawdopodobnych poważnych problemów związanych z procesem produkcji i sytuacji, gdy modernizacja jest konieczna.

Ekonomika

Zapobieganie problemom jest bardziej opłacalne niż późniejsza modernizacja zakładów, spadek produkcji i końcowa obróbka odpadów.

Czynnik przemawiający za wdrożeniem

Lepsza ekonomika, zwiększona produkcja, lepsza jakość produktu.

Odniesienia do literatury i przykładowych zakładów

[104, BHR Group, 2005]

6.2 Intensyfikacja procesu

Opis

Większość OFC jest produkowanych w mieszalnikach okresowych, stosowanych w procesach mieszania, reakcji i separacji (np. krystalizacji, ekstrakcji w układzie cieć-ciecz). Taka technologia ma zasadniczą zaletę – jest dobrze opanowana przez operatorów urządzeń i łatwo przystosowalna. Jednakże, jak to opisano w Sekcji 6.1, wydajność wynosi często poniżej optymalnego poziomu. Nawet wtedy, gdy mieszanie w mieszalnikach jest zoptymalizowane, zasadnicze ograniczenia ich wydajności (np. prędkość mieszania i przepływ ciepła) mogą oznaczać spadek wydajności na zwiększoną skalę produkcji (zob. Sekcja 6.1).

W partiach produkcyjnych realizowanych w niewielkiej skali, ciągłe i zintensyfikowane technologie reaktorów umożliwiają wprowadzenie drobnych zmian ekologicznych. Szeroki zakres technologii intensyfikacji procesów (PI) jest dostępny dla procesów jedno- i wielofazowych i obejmuje:

- reaktory z mieszalnikami statycznymi
- wyrzutniki
- reaktory z wymiennikami ciepła (reaktory HEX)
- reaktory z wirującym, zamontowanym poziomo dyskiem
- reaktory przepływowe
- technologia „higee”.

Technologie PI uzupełniają technologie z zastosowaniem mikroreaktorów (Sekcja 4.1.4.6) i mogą być użyte tam, gdzie wymagane są większe wielkości produkcji (10 – 10000 ton rocznie). Praktyka zwiększania liczby mikroreaktorów okazuje się wówczas niepraktyczna.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Korzyści różnią się w zależności od zastosowanych technologii, ale typowe przykłady korzyści dla środowiska wynikające z zastosowania PI to:

- 99 % redukcja poziomów nieczystości w procesie hydrosililowania skutkująca uzyskaniem wartościowszego produktu w wyniku redukcji nadmiaru odczynników o ok. 20% i wyeliminowania potrzeby zastosowania dodatkowego rozpuszczalnika

- >70 % redukcja zużycia energii (typowa wartość dla szeregu badanych procesów – otrzymywana w wyniku znaczącej redukcji czasu mieszania i zdolności integrowania ciepła)
- >99 % redukcja objętości reaktora dla potencjalnie niebezpiecznych procesów, umożliwiającą bezpieczne operacje.

Maksimum korzyści dla środowiska może być osiągnięte poprzez kombinację technologii PI z zieloną chemią (Seksja 4.1.1), selekcją rozpuszczalników (Seksja 4.1.3) i alternatywnymi warunkami syntezy i reakcji (Seksja 4.1.4)

Efekty wzajemnych powiązań między różnymi komponentami środowiska

Brak efektów uważanych za prawdopodobne.

Dane operacyjne

Dla zintensyfikowanych, ciągłych procesów może być niezbędna pewna ilość dodatkowego czasu. Procedury uruchamiania i wyłączania mogą wymagać dodatkowej ostrożności. Technologie zastosowane w ustalonych warunkach, zapewniają niezawodność procesów z wykorzystaniem minimum koniecznych ręcznych interwencji i uniknięciem zmienności produktu z partii na partię.

Stosowanie

PI jest idealnie dostosowana do szybkich procesów chemicznych (gdzie czas reakcji wynosi poniżej kilku minut). Może się nie sprawdzać dla wielu umownie ustalonych procesów, ale często możliwe wówczas zastosowanie ulepszonych warunków chemicznych umożliwia skuteczne korzystanie z technologii PI. Istnienie cząstek stałych w formie reagentów, katalizatorów lub produktów może powodować utrudnienia w niektórych technologiach PI (choć i tak stanowi to mniejszy problem niż w przypadku mikroreaktorów).

Możliwości są większe w przypadku konstruowania nowego zakładu poprzez wykorzystanie instalacji typu „plug and play” (działające po podłączeniu).

Ekonomika

Ekonomika zależy od zastosowania, lecz korzyści mogą wynikać z lepszej jakości produktu (i, w rezultacie, jego wartości), zwiększonego nakładu, redukcji zużycia surowców i rozpuszczalników. Oszczędności kapitałowe dla zakładu stosującego PI wynoszą 50 – 70 % więcej niż w typowym zakładzie.

Czynnik przemawiający za wdrożeniem

Lepsza ekonomika, zwiększona produkcja, lepsza jakość produktu, poprawa bezpieczeństwa.

[105, Stankiewicz, 2004]

6.3 Synteza organiczna wspomagana mikrofalowo (MAOS)

Opis

Synteza organiczna wspomagana mikrofalowo (MAOS) wykorzystuje energię mikrofalową do ogrzania i przyspieszenia reakcji chemicznych. Promieniowanie mikrofalowe skutecznie ogrzewa materiały poprzez efekt „dielektrycznego ogrzewania mikrofalowego”. To zjawisko zależy od zdolności specyficznego materiału (rozpuszczalnika lub odczynnika) do absorbowania energii mikrofalowej i przekształcania jej w ciepło. Promieniowanie wytwarza skuteczne wewnętrzne ogrzewanie poprzez bezpośrednie sprzężenie energii. Energia fotonu mikrofalowego jest zbyt niska, by przerwać wiązania chemiczne i dlatego też mikrofałe nie mogą indukować reakcji chemicznych.

Ogrzewanie mikrofalowe umożliwia szybkie i łatwe wywołanie wielu reakcji, m.in. alkilowań allilowych, metatezy z zamknięciem pierścienia, cykloaddycji, aktywacji wiązań C-H, licznych przegrupowań i reakcji z dziedziny chemii kombinatorycznej stosującej substraty polimerowe. Technika ta może powstrzymać reakcje z udziałem rozpuszczalników mocno ogrzane rozpuszczalniki. Pozwala to na zastosowanie rozpuszczalników, z których w łatwy sposób można wyizolować produkty.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

- wyższa efektywność energetyczna (związana z wyraźną poprawą szybkości reakcji, wyższe nakłady i mniej produktów ubocznych)
- możliwość uniknięcia katalizatorów metali przejściowych i, w rezultacie, uniknięcia powstania toksycznych odpadów
- znakomita kontrola nad parametrami reakcji.

Efekty wzajemnych powiązań różnych komponentów środowiska

Brak efektów uznawanych za prawdopodobne.

Dane operacyjne

„Zdaje się, że połączenie szybkiego dielektrycznego ogrzewania mikrofalami z technologią zamkniętego mieszalnika (autoklawy) może w przyszłości okazać się najlepszą wybraną metodą do wykonywania MAOS” [107, Kappe, 2004].

Dobór rozpuszczalnika nie jest regulowany przez punkt wrzenia lecz raczej przez dielektryczne właściwości pośrednika w reakcji, które mogą być z łatwością dopasowane np. poprzez dodanie materiałów silnie polarnych, takich jak ciecze jonowe.

Stosowanie

Możliwa do zastosowania w licznych rodzajach reakcji. Prosta (prostota zaprogramowania i łatwość użycia) i skuteczna technologia.

Obecnie, możliwe jest przetworzenie wielu litrów jednocześnie. Reaktory przepływowe o ciągłym trybie pracy są dziś dostępne dla rezonatorów zarówno z jednym jak i o wielu rodzajach pola, które umożliwiają przygotowaniu wielu kilogramów materiałów. Jednakże, na chwilę obecną, brak udokumentowanych i opublikowanych przykładów zastosowania technologii mikrofalowej dla syntezy organicznej w produkcji o skali przewyższającej 1000 kg na partię. Wiele zakładów wykorzystujących systemy mikrofalowe pracuje nad przeniesieniem technologii z laboratoriów do zakładów produkcji.

Ekonomika

- ograniczony czas reakcji (minuty vs. godziny), wyższe nakłady i mniej produktów ubocznych
- wyższe koszty urządzeń (wielokrotnie wyższe niż normalnych urządzeń grzewczych).

Czynnik przemawiający za wdrożeniem

- ulepszona synteza związków głęboko przetworzonych.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

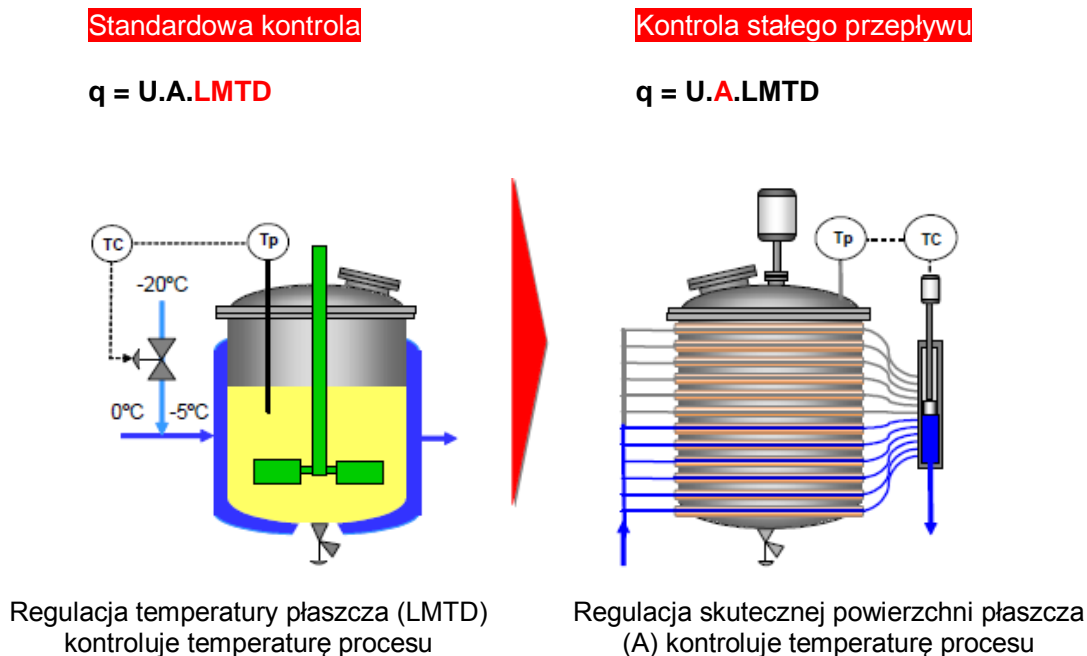
[107, Kappe, 2004], [93, Leadbeater, 2004]

6.4 Systemu reaktorowe o przepływie stałym

Opis

Koncepcja „stałego przepływu” może być zastosowana w większości konstrukcji urządzeń cieplnych i reaktorów (reaktor procesowy, pracujący w trybie półciągłym i ciągłym). Jednakże, prawdziwy postęp w zastosowaniach stałego przepływu dotyczył bioreaktora z ciągłym mieszaniem (CSTR) – najpowszechniejszego typu urządzenia produkcyjnego w nowoczesnym chemicznym/farmaceutycznym zakładzie produkcyjnym.

Bioreaktory z ciągłym mieszaniem działają z użyciem zupełnie nowej metody kontroli temperatury. Podczas, gdy tradycyjne reaktory z trybem mieszania kontrolują temperaturę produkcji poprzez regulację temperatury płaszcza grzewczo-chłodzącego, reaktory z ciągłym mieszaniem mają zróżnicowane powierzchnie cieplne (zob. Rysunek 147 poniżej). Na rysunku, $q = U \cdot A \cdot \text{LMTD}$ to równanie przepływu ciepła, gdzie q = ciepło dodane lub odejęte przez wymiennik ciepła (W), U = współczynnik przenikania ciepła ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$), A = powierzchnia przegrody (m^2) i LMTD = średnia logarytmiczna różnica temperatur po obu stronach przegrody (płaszcz grzewczo-chłodzący – proces (K)).



Rysunek 147. Porównanie standardowej metody kontroli temperatury i kontroli stałego przepływu

Zmienną powierzchnią przegrody cieplnej tworzy się poprzez dzielenie płaszcza na wiele niezależnie kontrolowanych wymienników ciepła. (Rury zasilające i odprowadzające poszczególnych elementów płaszcza są połączone do wspólnych kolektorów). Kolektor wylotowy jest wyposażony w tłok silnikowy używany do regulowania liczby działających wymienników ciepła.

Wykorzystanie przegrody jako podstawowego parametru sterowania połączone z zastosowaniem niewielkich wymienników ciepła zapewnia wyjątkowe możliwości wykonania:

- monitorowanie procesu z niespotykaną wcześniej dokładnością z wykorzystaniem kalymetrii różnicowej
- dokładniejsza, szybsza i bardziej wiarygodna niż standardowe techniki, kontrola temperatury procesu
- lepsze warunki procesu w zbiornikach
- skuteczniejsze korzystanie z płynów do instalacji grzewczo-chłodzących.

Osiągnięte korzyści dla środowiska

Bieżący ciągły monitoring (kalometria) procesów przynosi następujące korzyści dla środowiska:

- dokładne wykrycie końca procesu – dostarczenie nakładów ulepszanego produktu i zredukowanie ilości odpadów
- dokładne wykrycie końca procesu – ulepszone korzystanie z zakładu i zredukowanie kosztów energii związanych z niepotrzebnie wydłużonym czasem produkcji partii
- identyfikacja reakcji potencjalnie „wymykających się spod kontroli” – zredukowanie związanego z tym ryzyka zagrożenia środowiska.

Ulepszona kontrola temperatury procesu w ciągłym przepływie może ulepszyć techniki doboru reakcji (i warunki procesu) i, w rezultacie, zwiększyć jakość końcowego produktu i nakład produkcji. Ograniczenie ilości odpadów jest tego naturalną konsekwencją.

Wreszcie, ciągły przepływ wykorzystuje zupełnie inne podejście względem kontroli temperatury procesu. Wynikają z tego następujące zalety systemu płynów grzewczo-chłodzących względem środowiska:

- ograniczenie energii pompowania potrzebnej do cyrkulacji płynów grzewczo-chłodzących o ponad 90 %
- ograniczenie całkowitej energii grzewczej i chłodzącej potrzebnej do kontroli temperatury wymienników ciepła
- ograniczenie zapasowej wymaganej ilości płynów grzewczo-chłodzących – ograniczenie zużycia tych płynów.

Efekty wzajemnych powiązań między różnymi komponentami środowiska

Brak efektów uważanych za prawdopodobne.

Dane operacyjne

Obsługa stałego przepływu może odbywać się w ten sam sposób jak w tradycyjnym reaktorze z ciągłym mieszaniem:

- wydajność objętościowa: od 100 ml do 100000 l
- materiał konstrukcji: stal nierdzewna, hastelloy, szkło, stal powlekana szkłem i inne stopy
- ciśnienie pracy: jak wymagane
- temperatura pracy: jak wymagana
- wartości U (całkowity współczynnik przenikania ciepła) jednakowe ze współczynnikami (lub wyższe) standardowych reaktorów procesowych z płaszczami grzewczo-chłodzącymi.

Stosowanie

Stały przepływ teoretycznie może być zastosowany w reaktorze procesowym każdej konstrukcji. Projekty są dostosowane do zastosowań laboratoryjnych, pilotowych i przemysłowych. Koncepcja stałego przepływu może być zastosowana w reaktorach, gdzie przeprowadza się np. syntezę chemiczną reakcji, krystalizację, polimeryzację i fermentację.

Ponadto koncepcja stałego przepływu może być zastosowana w reaktorach pracujących w trybie ciągłym. Jednakże postęp w tej dziedzinie jest na wczesnym etapie rozwoju.

Ekonomika

Możliwość bieżącego monitorowania procesu pozwala na stałe ulepszanie procesu i jego optymalizację. Dostarcza to znaczących korzyści gospodarczych dla wydajności działania zakładu. Liczba korzyści ekonomicznych jest jednak zdeterminowana przez poszczególne procesy i typ zakładu.

Całkowity koszt wdrożenia technologii stałego przepływu jest często niewielki w porównaniu do osiągalnych korzyści operacyjnych.

Czynnik przemawiający za wdrożeniem

W przemyśle farmaceutycznym, wytyczne FDA dotyczące technologii analizy procesów (PAT) stanowią kluczowy impuls dla adaptacji technik analizy w produkcji farmaceutycznej. Stały przepływ zapewnia odpowiednie, proste i uniwersalne narzędzia w podstawowym środowisku produkcyjnym.

Ogólnie, korzyści ekonomiczne jakich dostarcza stały przepływ (lepsze zasoby produktu i jego jakość, ograniczone koszty działania) stanowią obiekt zainteresowania szerokiego zakresu zakładów chemicznych w licznych obszarach zastosowań.

Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[109, Ondrey, 2005], [110, A. Desai and R. Pahngli, 2004], [111, Ashe, 2004], [112, Hairston, 2003], [113, Ashe, 2002]

7 UWAGI KOŃCOWE

7.1 Jakość wymiany informacji

Czas pracy

Wymiana informacji na temat Najlepszych Dostępnych Technik (BAT) dla wytwarzania związków organicznych głęboko przetworzonych (OFC) została przeprowadzona w latach 2003 – 2005. Zebranie informacji, do stworzenia konspektu tego dokumentu oraz rozwinięcia go o komentarze, jakie padły na konsultacjach i końcowym posiedzeniu Technicznej Grupy Robotniczej (TWG), zajęło 25 miesięcy. Tabela 134 przedstawia kamienie milowe pracy.

Posiedzenie rozpoczynające	26 – 28. maj 2003
Pierwszy konspekt	luty 2004
Drugi konspekt	grudzień 2004
Końcowe posiedzenie Technicznej Grupy Robotniczej	27 – 30. czerwiec 2005

Tabela 134. Czas pracy nad BREF dotyczącym OFC

Źródła informacji i rozwinięcie dokumentu

Niektóre sprawozdania powstały w celu zapewnienia ukierunkowanych informacji dla rozwinięcia tego dokumentu. Sprawozdania przedłożone przez Niemcy [15, Koppke, 2000, 50, UBA, 2001], Hiszpanię [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003] i Europejską Radę Przemysłu Chemicznego (CEFIC) [18, CEFIC, 2003] mogą być uważane za główne budulce pierwszego konspektu.

Znakomita część informacji została uzyskana podczas wizyt w 28 zakładach produkcyjnych w Hiszpanii, Irlandii, Francji, Szwecji, Węgrzech, Austrii, Szwajcarii, Niemczech i Włoszech [58, Serr, 2003, 91, Serr, 2004], zorganizowanych przez i w towarzystwie zazwyczaj jednego lub wielu członków TGR (TWG). W dodatku, szeroki zakres innych źródeł zapewnił informacje na temat dobrych praktyk produkcyjnych i ich przykłady. Te źródła to m.in. grupy przemysłowe Państw Członkowskich, liczne indywidualne przedsiębiorstwa (niniejszy dokument zawiera dane z 115 zakładów referencyjnych). Wpisy zawierają źródła, których autor chciał pozostać anonimowy.

Dokument ten został rozwinięty w oparciu o ok. 1000 komentarzy dotyczących pierwszego konspektu i ok. 800 komentarzy do drugiego konspektu. Główne tematy dyskusji poruszone na końcowym posiedzeniu to: selekcja technik odzysku/unieszkodliwiania VOC, biologiczna obróbka na miejscu lub poza zakładem i wstępna obróbka strumieni ściekowych.

Poziom konsensusu

Proces wymiany informacji zakończył się pomyślnie i osiągnięto wysoki stopień konsensusu podczas końcowego posiedzenia Technicznej Grupy Robotniczej i po jego zakończeniu. Nie odnotowano odrębnych opinii. Jednakże należy zauważyć, że rosnące obawy związane z poufnością stanowiły znaczną przeszkodę w trakcie całej pracy.

7.2 Zalecenia dotyczące przyszłych prac

Ilościowy przegląd poziomów emisji i zużycia w sektorze OFC

Kluczowe kwestie środowiskowe w sektorze OFC są opisane ogólnie w Sekcji 1.2. Jednakże rozdział „Bieżące poziomy emisji i zużycia” niniejszego dokumentu zawiera wyłącznie informacje o poziomach emisji z indywidualnych zakładów referencyjnych i, z wyjątkiem rysunku 3.1 i tabeli 3.6, nie udostępnia konkretnych danych i informacji w celu zapewnienia bardziej przekrojowego i szczegółowego przeglądu wycieków z sektora OFC. Przyszłe dokumentacje zapewnią ten przegląd.

Szersze rozumienie sytuacji dotyczącej emisji VOC z zakładów sektora OFC

Produkcja OFC obejmuje produkcję partii w zakładach wielofunkcyjnych i również dedykowane linie produkcyjne dla produktów o „większej” objętości fabrykujące produkt partiami, półpartiami lub ciągle. Tworzy to wysoko zróżnicowaną sytuację, a wymiana informacji wykazuje, że tradycyjne podejście w rozumieniu sytuacji emisji VOC może być mylące. Tabela 135 przedstawia spis odpowiadających tematów:

Temat	Uwaga
Monitorowanie i interpretowanie poziomów emisji ze źródeł kanałowych	Wysokie zróżnicowanie objętości emitowanych ścieków stanowi wyzwanie dla interpretacji poziomów emisji. Przyszłe prace mogą być oparte na danych pochodzących z BAT w Sekcjach 5.2.1.1.4 i 5.2.1.1.5 dotyczących monitorowania profili emisji i ciągłego monitorowania
Emisje rozproszone i lotne	Wymiana informacji nie zapewniła wystarczających danych umożliwiających ocenę znaczenia i udziały rozproszonych/lotnych emisji w ogóle emisji VOC
System ujednoliconej klasyfikacji dla związków VOC	Stosowanie różnych systemów klasyfikacji emisji w Europie stanowi przeszkodę dla prac nad OFC, gdy chodzi o rozróżnienie mniej lub bardziej szkodliwych związków.

Tabela 135. Zalecenia dla przyszłych prac związanych z emisjami VOC do powietrza

Obróbka połączona dla ścieków OFC

Wymiana informacji dotycząca OFC podkreśla znaczenie połączenia wstępnej obróbki strumieni ściekowych z biologiczną obróbką ogólnej ilości ścieków. Obróbka z utlenianiem mokrym z użyciem O₂ w warunkach alkalicznych i pod wysokim ciśnieniem na platformie połączonej obróbki wstępnej, jak przedstawiono w Sekcji 4.3.7.4, stanowi odpowiednie rozwiązanie o wysokiej skuteczności i dostosowane do trudności wynikających ze stopnia zanieczyszczenia strumieni ściekowych powstałych w zakładzie sektora OFC (zob. BAT w Sekcji 5.2.4), zwłaszcza tam, gdzie liczne zakłady OFC znajdują się w tym samym regionie. Jednocześnie przynosi to rozwiązanie dla odpadów z biologicznej obróbki strumieni ściekowych (zob. również: tabela 7.3). Przyszłe prace powinny skupić się na wnikliwszej ocenie aspektów ekonomicznych i ich porównaniu z poszczególnymi strategiami obróbki strumieni ściekowych.

Ocena procesów formulacji

Wiele produktów syntezy chemicznej, takich jak np. barwniki/pigmenty, biocydy/środki ochrony roślin lub materiały wybuchowe jest podanych jako formuły chemiczne, mikstury i zawiesiny. Zakłady produkcyjne mogą być technicznie powiązane z jednostką, gdzie przeprowadza się syntezę, i z takim samym rytmem kampanii produkcyjnych/produkcji partii. Działania związane z formulacją mogą powodować emisje, takie jak emisje VOC z resztek rozpuszczalników, pyły powstałe z obsługi urządzeń, popłuczyny po płukaniu/czyszczeniu lub strumienie ściekowe po czynnościach dodatkowej separacji. Przyszłe prace powinny bazować na informacjach dostępnych w sekcji 2.7.1 i dokonać wnikliwszej oceny procesów formulacji.

Inne tematy

W niektórych przypadkach wymiana informacji nie zapewniła wystarczających danych do oceny zgodnie z koncepcją BAT, a konkluzje musiały być przedstawione ogólnikowo. Tabela 136 przedstawia spis tych tematów, poruszonych na końcowym posiedzeniu TGR (TWG).

Temat	Uwaga
Obróbka odcieków powstała przy obróbce strumieni ściekowych	Zob. np. Sekcja 4.3.7.4, 4.3.7.22 i 5.2.4.5. Przyszłe prace powinny oceniać różne opinie.
Ekstrakcja z produktów naturalnych	Proces ważny dla uzyskiwania surowców i produktów naturalnych, zob. Sekcje 2.7.2 i 4.1.5
Obróbka odpadów z produkcji materiałów wybuchowych	Przeprowadzana często w zakładach produkcji materiałów wybuchowych, zob. Sekcja 2.5.8

Tabela 136. Tematy zawierające zbyt mało informacji do sporządzenia oceny zgodnie z koncepcją BAT

Tematy sugerowane dla przyszłych prac badawczo-rozwojowych (R&D)

Większość OFC jest produkowanych w mieszalnikach partii, które służą do procesów mieszania, reakcji i separacji (np. krystalizacji, ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz). Taka technologia ma istotną zaletę – jest dobrze opanowana przez operatorów i łatwo przystosowalna. Jednakże jej wydajność wynosi często poniżej optymalnego poziomu (zob. Sekcja 6.2). Szereg alternatywnych technologii jest opisanych w rozdziale „Nowe techniki”. Inne przykłady wraz z ich pierwszym zastosowaniem przemysłowym są podane w Rozdziale 4, w towarzystwie technik branych pod uwagę jako BAT (np. Sekcja 4.1.4.6). Pomimo faktu, że techniki te są uznane za korzystne dla środowiska, takie stwierdzenia są zazwyczaj ogólnikowe. Przyszłe prace badawczo-rozwojowe powinny zapewnić bardziej szczegółowe informacje, zwłaszcza dotyczące korzyści dla środowiska, efektów wzajemnych powiązań między różnymi komponentami środowiska i możliwości zastosowania takich technik.

Pełna ocena ścieków (WEA) została zaproponowana jako narzędzie oceny skuteczności obróbki strumieni ściekowych. Koncepcja WEA wykorzystuje biotesty w celu oceny toksyczności, jej utrzymywania się oraz bioakumulacji. Dostępnych i wiarygodnych jest wiele testów wykorzystywanych przez WEA, dotyczących zwłaszcza toksyczności i bioakumulacji. Jednakże w przyszłości konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych prac badawczych dotyczących utrzymującej się i chronicznej toksyczności jak również przestudiowanie konkretnych przypadków w celu dowiedzenia „dostępności” w kontekście OFC (zob. Sekcja 4.3.8.19).

WE inicjuje i wspiera w ramach swoich programów w dziedzinie badań naukowych i rozwoju technologicznego szereg projektów z zakresu czystych technologii, nowych technologii obróbki ścieków, recyklingu oraz strategii zarządzania. Najprawdopodobniej projekty te wniosą pozyteczny wkład w prace nad przyszłymi przeglądami dokumentów referencyjnych. Z tego względu Czytelnicy są proszeni o informowanie

Europejskiego Biura IPPC i wszelkich mających znaczenie dla niniejszego dokumentu rezultatach badań (zob. także przedmowę do niniejszego dokumentu).

WYKAZ CYTOWANYCH PUBLIKACJI

- 1 Hunger, K. (2003). "Industrial Dyes", WILEY-VCH, 3-527-30426-6.
- 2 Onken, U., Behr, A. (1996). "Chemische Prozesskunde", Georg Thieme Verlag, 3-527-30864-4.
- 6 Ullmann (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH.
- 9 Christ, C. E. (1999). "Production-Integrated Environmental Protection and Waste Management in the Chemical Industry", 3-527-28854-6.
- 10 Anastas, P. T., Williamson, T.C. (Eds.) (1996). "Green Chemistry – Designing Chemistry for the Environment", ACS Symposium Series, 0-8412-3399-3.
- 15 Koppke, K.-E., Wokittel, F. (2000). "Forschungsbericht: Untersuchungen von Moeglichkeiten medienuebergreifender Emissionsminderungen am Beispiel von Betrieben der Pharma- und Spezialitaetenchemie", 297 65 527 FG III 2.3.
- 16 Winnacker and Kuechler (1982). "Chemische Technologie Band 6", Carl Hanser Verlag, 3-446-13184-1.
- 17 Schonberger, H. (1991). "Zur biologischen Abbaubarkeit im Abwasserbereich. Ist der Zahn-Wellens-Abbautest der richtige Test ?", Z. Wasser-Abwasser-Forsch. pp. 118 - 128.
- 18 CEFIC (2003). "Best available techniques for producing Organic Fine Chemicals".
- 19 Booth, G. (1988). "The manufacture of organic colorants and intermediates", Society of Dyers and colourists, 0-901956-47-3.
- 20 Bamfield, P. (2001). "The restructuring of the colorant manufacturing industry", Rev. Prog. Color. pp. 1-14.
- 21 EFPIA (2003). "About the industry", EFPIA.
- 22 ECPA (2002). "Ten years of ECPA: 1992 - 2002", European Crop Protection Association, ECPA.
- 23 US EPA (2003). "About Pesticides", US EPA.
- 24 EFRA (2003). "Market Statistics", European Flame Retardant Association.
- 25 Kruse, W. (2001). "Errichtung einer Produktionsanlage zur Herstellung von 7-Aminocephalosporansaeure", BC Biochemie GmbH, Frankfurt, 20028.
- 26 GDCh (2003). "Summary of BUA Stoffberichte".
- 27 OECD (2003). "Introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals".
- 28 Loonen, H., Lindgren, F., Hansen, B., Karcher, W., Niemela, J., Hiromatsu, K., Takatsuki, M., Peijnenburg, W., Rorije, E., Struijs, J. (1999). "Prediction of biodegradability from chemical structure: modeling of ready biodegradability test data", Environmental Toxicology and Chemistry, pp. 1763-1768.
- 29 Kaltenmeier, D. (1990). "Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik in chemischen Grossbetrieben", Korrespondenz Abwasser, pp. 534-542.
- 30 ESIS (2003). "European Existing Substances Information System", European Chemicals Bureau.
- 31 European Commission (2003). "BREF on common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector".
- 32 CEFIC (2003). "Crop protection Agents".

- 33 DECHEMA (1995). "Industrial Waste Water: The Problem of AOX", DECHEMA, 3-926 959-70-3.
- 34 Schwarting, G. (2001). "Für alle Fälle - Zentrale Abgasreinigungsanlage für pharmazeutischen Multi-purpose-Betrieb", Chemie Technik, pp. 54-56.
- 35 CEFIC (2003). "Special considerations surrounding product families: Pharmaceuticals".
- 36 Moretti, E. (2002). "Reduce VOC and HAP Emissions", CEP, pp. 30-40.
- 37 ESIG (2003). "Guide on VOC emissions management".
- 38 Moretti, E. C. (2001). "Practical solutions for reducing volatile organic compounds and hazardous air pollutants", 0-8169-0831-1.
- 39 Bayer Technology Services (2003). "LOPROX®-Niederdruck-Nassoxidation zur Abwasservorreinigung und Schlammbehandlung", Bayer Technology Services.
- 40 Schwalbe, T., Autze, V., Wille, G. (2002). "Chemical Synthesis in Microreactors", Chimia, 56/11, pp. 636-346.
- 41 Hiltcher, M., Smits (2003). "Industrial pigging technology", Wiley-VCH, 3-527-30635-8.
- 42 TAA (1994). "Guide for the Identification and Control of Exothermic Chemical Reactions", Technical Committee for Plant Safety (TAA) at the German Federal Ministry of Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety.
- 43 Chimia (2000). "Green Chemistry", Chimia, pp. 492-530.
- 44 Horsch, P., Speck, A., Frimmel, F. (2003). "Combined advanced oxidation and biodegradation of industrial effluents from the production of stilbene-based fluorescent whitening agents", Water Research, pp. 2748 - 2756.
- 46 Ministerio de Medio Ambiente (2003). "Spanish report on BATs in the Organic Fine Chemistry Sector".
- 48 TA Luft (2002). "Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz - Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft", Bundesgesetzblatt.
- 49 Anhang 22 (2002). "Anhang 22 zur Abwasserverordnung: Chemische Industrie".
- 50 UBA (2001). "German proposals for BAT for the BREF on common waste water and waste gas treatment in the chemical sector".
- 51 UBA (2004). "Data and comments for subsections "Sulphonation", "Diazotisation" and "Metallisation"".
- 53 UBA (2004). "BREF OFC: Herstellung von Pflanzenschutzmitteln", personal communication.
- 54 Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner (2004). "Abluftkonzept für die hochflexible Produktion organischer Feinchemikalien", Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, Wischbergstrasse 8, 91332 Heiligenstadt, personal communication.
- 55 CEFIC (2003). "Logical grouping of unit operations and processes".
- 56 Jungblut, H.-D., Schutz, F., BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (2004). "Special considerations surrounding product families: Crop Protection Chemicals".
- 57 UBA (2004). "Translated excerpt from Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 22 der Abwasserverordnung".
- 58 Serr, B. (2003). "Mission report: site visits in Spain".

- 60 SICOS (2003). "Guide technique de mise en place des schemas de maitrise de emissions dans le secteur de la chimie fine pharmaceutique", SICOS, Ministere de L'Ecologie et du Developpement Durable, ADEME.
- 61 Martin, M. (2002). "Membrantechnik fur scharfe Farben", Chemie Technik, pp. 66-67.
- 62 D1 comments (2004). "TWG's comments on draft 1 OFC".
- 64 European Commission (2005). "BREF on Emissions from Storage".
- 65 Freemantle, M. (2003). "BASF's Smart Ionic Liquid", Chemical and Engineering News, 81/13, pp. 1.
- 66 Riedel (2004). "Ionic Liquids", Sigma-Aldrich.
- 67 UBA (2004). "Data and comments for subsections "chlorination", "alkylation", "condensation" and "pretreatment on production sites for biocides/plant health products"".
- 68 Anonymous (2004). "Comparison of two sites for the Production of insecticides", personal communication.
- 69 Wuthe, S. (2004). "Mikroreaktoren halten Einzug in die Produktion von Feinchemikalien", Chemie Technik, pp. 36-40.
- 70 SW (2002). "Mikroverfahrenstechnik auf dem Weg in die Produktion", Chemie Technik, pp. 46-50.
- 72 EPA, U. (1999). "How to prevent runaway reactions", Case study: Phenol-formaldehyde reaction hazards.
- 73 Gartiser, S., Hafner, C. (2003). "Results of the "Demonstation Program" in Germany. Report to the OSPAR IEG on Whole Effluent Assessment.", FKZ 201 19 304.
- 75 Trenbirth, B. (2003). "Discussion of emissions from an Organic Fine Chemical Manufacturer", Contract Chemicals.
- 76 Rathi, P. (1995). "H-acid: A review and analysis of cleaner production", Chemical Engineering World, XXX,/10, pp. 6.
- 78 Boswell, C. (2004). "Microreactors gain wider use as alternative to batch production", Chemical Market Reporter, pp. 8-10.
- 79 Linnhoff (1987). "Process Integration of Batch Processes" AIChE Annual Meeting, *New York*.
- 82 Baumgarten, G., Jakobs, D., Muller, H. (2004). "Behandlung von AOX haltigen Abwasserteilströmen aus pharmazeutischen Produktionsprozessen mit Nanofiltration und Umkehrosmose", Chemie Ingenieur Technik, pp. 321 - 325.
- 83 Gebauer, M., Lorch, H-W. (1995). "Produktionsintegrierte Prozesswasseraufbereitung in der Pharmazeutischen Industrie (Verfahrensvorstellung und erste Betriebserfahrungen)" Colloquium Produktionsintegrierter Umweltschutz - Bremen, .
- 84 Meyer, E. (2004). "Abwasserbehandlung nach dem Stand der Technik am Beispiel eines pharmazeutischen Betriebes" Abwasser aus der chemischen und pharmazeutischen Industrie, .
- 86 Oza, H. (1998). "Options for improvements in H-acid manufacture", Chemical weekly, pp. 151 - 158.
- 88 Falcke (1997). "Biomonitoring of the effluents of the Organic Chemical Industry" Ecotoxicological Evaluation of Waste Water, *Berlin*.
- 89 3V Green Eagle (2004). "Solid-liquid separation", 3V Cogeim, www.3v-cogeim.com.

- 90 3V Green Eagle (2004). "Advanced Technologies for waste water treatment", 3V Cogeim, www.3v-cogeim.com.
- 91 Serr, B. (2004). "Information obtained from site visits in Finland, Sweden, Hungary, Austria, Switzerland, Germany and Italy."
- 92 Collivignarelli, C., Riganti, V., Galessi, R. (1999). "WET OXIDATION - Sperimentazione su Impianti Pilota del Trattamento del Refluo da Produzione di Caprolattame".
- 93 Leadbeater, N. (2004). "Making microwaves", Chemistry World, pp. 38-41.
- 94 O'Driscoll, C. (2004). "Small is bountiful - disposable microreactors bring chemical manufacture to the desktop", Chemistry World, pp. 26-30.
- 95 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "ConCat Abluftreinigungsanlagen - Zusatzinformationen", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 96 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "ConCat Abluftreinigung", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 97 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "PLASMACAT Clean air at low cost", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 98 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "PLASMACAT Abluftreinigung - Zusatzinformationen", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 99 D2 comments (2005). "TWG's comments on draft2 OFC".
- 100 TAA (2000). "Technische Regel für Anlagensicherheit TRAS 410 Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen", Bundesanzeiger, 166a/2001.
- 102 VDI (2000). "VDI2440 Emissionsminderung Mineralolraffinerien", VDI.
- 103 European Commission (2005). "BREF on Waste Incineration".
- 104 BHR Group (2005). "Benefits of improving mixing processes".
- 105 Stankiewicz, A., Moulijn, J., Dekker, M. (Eds) (2004). "Re-engineering the chemical processing plant - Process Intensification", 0-8247-4302-4.
- 106 Koppke, K.-E., Wokittel, F. (2000). "Untersuchungen zum Einsatz abwasserloser Produktionsprozesse in der chemisch-pharmazeutischen Industrie", 299 26 306.
- 107 Kappe, C. O. (2004). "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis", Angewandte Chemie International Edition, pp. 6250 - 6284.
- 108 European Commission (2003). "BREF on General Principles of Monitoring".
- 109 Ondrey, G. (2005). "A new process-monitoring tool passes field tests", Chemical Engineering, pp. 15.
- 110 A. Desai and R. Pahnli (2004). "An Investigation into Constant Flux Transfer for Improved Reaction and Crystallisation", Department of Chemical Engineering, Imperial College.
- 116 Phosgene Panel (2005). "Phosgene Panel", American Chemistry Council.
- 117 TWG 2 comments (2005). "TWG's comments in the final TWG meeting", personal communication.

8 GLOSARIUSZ

8.1 Skróty i objaśnienia

A

ADR	Europejska konwencja dotycząca drogowego przewozu towarów i ładunków niebezpiecznych
AOX	Adsorbowalne związki halogenoorganiczne. Miara stężenia adsorbowalnych organicznie związanych chlorowców w wodzie. Test analityczny polega na adsorpcji obecnych w próbce wodnej substancji organicznych na węglu aktywnym (bezhalogenowym). Węgiel przemywa się roztworem płuczącym azotanu sodu w celu usunięcia zaadsorbowanych na węglu jonów chlorkowych (nieorganiczne związki halogenowe). Następnie węgiel jest spalony w atmosferze tlenu, a powstałe w reakcji chlorowodorki zostają zmiareczkowane kulometrycznie w naczyniu pomiarowym kulometru. Jedynie chlor, brom i jod (nie zaś związki fluoru o znaczeniu ekologicznym) zostają zmiareczkowane za pomocą tej metody. Brom i jod są oszacowane jako Cl. Wartości analityczne są wyrażone jako AOX w mg Cl/l wody lub w mg Cl/g substancji.
API	Aktywne substancje farmaceutyczne
Toksyczność dla środowiska wodnego	<p>Miara oddziaływania danego zanieczyszczenia na środowisko wodne. Najbardziej powszechne parametry pomiaru to:</p> <p>IC₁₀ = stężenie powodujące inhibicję (zahamowanie) aktywności bakterii (10 % inhibicja). Stężenia powyżej tej wartości wskaźnika mogą w wyraźny sposób oddziaływać na wydajność biologicznej oczyszczalni ścieków lub nawet całkowicie zanieczyścić aktywny ściek.</p> <p>LC₅₀ = stężenie śmiertelne (50 % śmiertelność). Wskaźnik stosowany w stosunku do ryb i określający stężenie danej substancji w wodzie, które powoduje śmierć 50 % danej populacji.</p> <p>EC₅₀ = stężenie, przy którym u 50 % populacji danego gatunku stwierdzono wystąpienie danego efektu. Wskaźnik ten stosuje się w przypadku szczególnie wrażliwych organizmów, takich jak dafnia czy alga.</p> <p>Poziom toksyczności danego zanieczyszczenia dla środowiska wodnego określa się następująco:</p> <ul style="list-style-type: none">• wysoko toksyczny: <0,1 mg/l• bardzo toksyczny: 0,1 - 1 mg/l• toksyczny: 1,0 - 10 mg/l• umiarkowanie toksyczny: 10 - 100 mg/l• nietoksyczny: >100 mg/l.

B

Biodegradowalność	Miara zdolności substancji organicznej do biologicznego utlenienia przez bakterie aerobowe. Biodegradowalność określana jest za pomocą testów BZT (testy BZT – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu: testy OECD 301 A-F) i odnoszą się do mechanizmów biodegradacji stosowanych w biologicznej oczyszczalni ścieków. Zazwyczaj wyrażana w % (% substancji).
Zdolność substancji organicznych do wyeliminowania	Miara zdolności substancji organicznej do wyeliminowania ze ścieku, w efekcie zastosowania wszelkich mechanizmów eliminacji możliwych do zastosowania przez biologiczną oczyszczalnię ścieków (łącznie z biodegradacją). Zdolność ta określana

jest za pomocą testu OECD 302 B, który określa całkowity rezultat wszelkich mechanizmów eliminacji zastosowanych przez biologiczną oczyszczalnię ścieków:

- biodegradacja (mierzona przez długotrwały okres – do 28 dni – w celu oszacowania biodegradowalności substancji, wymagających rozwinięcia się specjalnych przystosowanych do warunków bakterii zdolnych do ich przetrwania)
- adsorpcja na osadzie czynnym
- odpędzenie substancji lotnych
- hydroliza i procesy strącenia.

Jest zazwyczaj wyrażana w % (% substancji).

BOD₅ / BZT₅

BZT – Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w ciągu 5 dni

Pomiar zużycia tlenu przez bakterie aerobowe w procesie biochemicznego utleniania substancji organicznych do dwutlenku węgla i wody.

Im wyższy ładunek organiczny, tym większa ilość zużytego tlenu. W konsekwencji, z powodu wysokiego stężenia substancji organicznych w ścieku, ilość tlenu zawartego w wodzie może spaść poniżej poziomów dopuszczalnych dla rozwoju organizmów żywych w środowisku wodnym.

Testy BZT są przeprowadzane w temperaturze 20° C w rozcieńczonym roztworze, a ilość zużytego tlenu jest określana odpowiednio po 5, 7, lub rzadziej – 30 dniach. Odpowiadające temu parametry to BOD₅ (BZT₅), BOD₇ (BZT₇) i BOD₃₀ (BZT₃₀).

Wartości analityczne są zazwyczaj wyrażane w:

- mg O₂/l (ściek) lub
- mg O₂/g (substancja).

BREF

Dokumenty referencyjne dotyczące Najlepszych Dostępnych Technik (BAT)

C

CA

Adsorpcja i usuwanie węgla

CAS

Chemiczna naukowa baza danych

CEEC

Państwa Europy Środkowo-Wschodniej

CEFIC

Europejska Rada Przemysłu Chemicznego

CFC

Chlorofluorowęglowodory

CFR

Amerykański kodeks rozporządzeń federalnych. Kodyfikacja ogólnych i stałych rozporządzeń opublikowana w Federalnym Rejestrze przez departamenty wykonawcze i Amerykańskie agencje Rządu Federalnego.

CHF

Frank szwajcarski

cGMP

Bieżąca Dobra Praktyka Produkcyjna w Produkcji, Pakowaniu i Przechowywaniu Leków

CHC

Fluorowcowane związki organiczne

CIP

Czyszczenie na miejscu

cmr

Rakotwórcze, mutagenne i o szkodliwym działaniu na rozrodczość

COD / ChZT

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT).

Miara ilości tlenu potrzebnego do chemicznego utlenienia substancji organicznych i nieorganicznych w wodzie.

Testy ChZT są przeprowadzane w temperaturze ok. 150° C z zastosowaniem środka utleniającego (zazwyczaj dichromianu potasu). Oszacowanie zużycia tlenu wymaga

określenia ilości chromu VI zredukowanego do chromu III, a otrzymana przeliczona wartość odpowiada ilości zużytego tlenu.

Wartości analityczne są zazwyczaj wyrażane w:

- mg O₂/l (ściek) lub
- mg O₂/g (substancja).

Zapora uniemożliwiająca
wydostanie się zanieczyszczeń

Przenośne lub stacjonarne urządzenie z plastiku, materiałów naturalnych lub syntetycznych, którą stosuje się do przetrzymywania i powstrzymywania przed rozprzestrzenianiem różnych wycieków, np. paliwa, wewnątrz lub poza określoną strefą. Zapory występują w wielu różnych kształtach, rozmiarach i rodzajach, do stosowania zarówno na lądzie jak i na wodzie.

CP Masowa właściwa pojemność cieplna

D

DeNO_x System eliminacji tlenków azotu z gazów spalinowych

DMF Dimetyloformamid

DEM Marka niemiecka (Deutsche Mark)

DMSO Dimetylosulfotlenek

DOC Rozpuszczony organiczny węgiel

E

EC Wspólnota Europejska (WE)
EC₅₀ Poziom toksyczności. Stężenie wywołujące określone efekty w badanym organizmie. Procedura EC_x wykorzystuje analizę danych statystycznych, gdzie musi się znajdować co najmniej pięć par stężenie/reakcja. Reakcja musi wynosić w granicach 0-100 %. Poziom EC₅₀ określa stężenie, jakie wywołuje określony negatywny skutek na 50 % testowanej populacji. Zob. również „LID”

ECPA Europejskie Stowarzyszenie Ochrony Roślin

EFTA Europejskie Stowarzyszenie Wolnego Handlu

EHS Wytyczne dot. Środowiska, Zdrowia i Bezpieczeństwa

EIPPCB Europejskie Biuro ds. Kontroli Zanieczyszczeń Przemysłowych

ELV Dopuszczalne poziomy emisji

EMAS System Ekzarządzania i Audytu

EMPA Eidengenossische Materialprüfungs- un Forschungsanstalt; Szwajcarskie Federalne Laboratoria Testowania i Badania Materiałów

EOX Ekstrahowalne halogeny organiczne

EPA Agencja Ochrony Środowiska

ESIG Europejskie Stowarzyszenie Przemysłu Rozpuszczalników

ESIS	Europejski System Informacji o Substancjach Chemicznych
EtO	Tlenek etylenu
EU	Unia Europejska
EUR	Euro

F

FDA	Amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków
FID	Detektor płomieniowo-jonizacyjny

G

GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker; Niemieckie Towarzystwo Chemiczne
GMO	OMG – Organizmy modyfikowane genetycznie
GMP	Dobra Praktyka Produkcyjna

H

HHC	Węglowodory chlorowcowane
HMX	Materiał wybuchowy kruszący, znany również jako oktogen i cyklotetrametylenotetranitroamina
HNS	Heksanitrostilben

I

IBC	Kontener IBC; kontener masowy
IEP	Funt irlandzki
IMS	Spirytus skażony metylenem
IPPC	Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń
IQ	Kwalifikacja instalacyjna
ISO	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
I-TEQ	Międzynarodowy współczynnik toksyczności dla dioksyny i furanów

L

L(CT)	Stężenie śmiertelne, dawka powodująca zgon w ciągu określonego czasu
LEL	Dolna granica wybuchowości
LID _{FD+A+LEU}	Najmniejsze nieefektywne rozcieńczenie Rozcieńczenie całego ścieku do stopnia, aż nie zauważa się negatywnego oddziaływania na organizmy. Testowane organizmy to zazwyczaj ryby (F), dafnie (D), algi (A), świecące bakterie (L), organizmy genotoksyczne (EU). Do przeprowadzenia testów LID nie potrzeba par stężenie/odpowiedź, dlatego też procedura testowa jest prostsza niż w przypadku EC ₅₀ , choć nie umożliwia uzyskania

statystycznej oceny czy ustalenia poziomów pewności. Do przeprowadzenia testów LID_F ryby są coraz częściej zastępowane przez ikrę, jednak termin na określenie tych testów - LID_F pozostaje niezmienny, a poziomy zgodne.

M

MAOS	Synteza organiczna wspomagana mikrofalowo
MEK	Keton metyloowo-butyłowy
MIBK	Keton metyloowo-izobutyłowy
MITI	Międzynarodowe Ministerstwo Handlu i Przemysłu Japonii
MTBE	Eter metyloowo-tetr-butyłowy
MW	Megawat

N

NC	Nitroceluloza
NCE	Nowa chemiczna jednostka
NG	Nitroglicyl
nm	nanometr

O

OECD	Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju
OFC	Związki organiczne głęboko przetworzone
OQ	Kwalifikacja operacyjna

P

PAH	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
PAN	Azotan nadtlenoacetylu
PCB	Polichlorowane bifenyle
PCDD	Polichlorowane dibenzodioksyny
PCDF	Polichlorowane dibenzofurany
PEG	Glikol polietylenowy
PETN	Tetraazotan tetrahydroksymetylometanu
PI	Intensyfikacja procesu
PLC	Programowalny sterownik logiczny
POP	Trwałe zanieczyszczenia organiczne

ppm	Części na milion
PTFE	Politetrafluoroetylen
Usuwalne CHC	Usuwalne fluorowcowane związki organiczne zazwyczaj zawierają takie fluorowcowane związki, które mogą być usunięte z wody metodą odpędzania. Inne techniki usuwania usuwalnych fluorowcowanych związków organicznych z wody to rektyfikacja, ekstrakcja i kombinacja tych technik, łącznie z odpędzaniem.
PV	Walidacja procesu
R	
R&D	Badania i Rozwój
Ładunki organiczne odporne na rozkład	Część ładunku organicznego w strumieniach ściekowych, której niezdolność do usunięcia w biologicznej obróbce potwierdziły odpowiednie testy, np. test Zahn-Wellensa.
Frazy R / frazy ryzyka /zwroty R	Frazy R to znormalizowane frazy będące wskaźnikami wyjątkowego ryzyka związanego z niebezpieczeństwem wynikającym z korzystania z niebezpiecznych substancji. Określenie poszczególnych fraz R jest przedstawione w załączniku III dyrektywy 67/548/EWG dotyczącej ustaw, rozporządzeń i przepisów administracyjnych odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania niebezpiecznych substancji.
R40	Stwarzający ryzyko rakotwórczego działania (zob. również „Frazy R” powyżej)
R45	Może powodować raka (zob. również „Frazy R” powyżej)
R46	Może powodować dziedziczne wady genetyczne (zob. również „Frazy R” powyżej)
R49	Może powodować raka w następstwie narażenia drogą oddechową (zob. również „Frazy R” powyżej)
R60	Może upośledzać płodność (zob. również „Frazy R” powyżej)
R61	Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki (zob. również „Frazy R” powyżej)
RTD	Badania, Technologia i Rozwój
S	
SCAS	Półciągly osad czynny
SCR	Selektywna redukcja katalityczna
SNCR	Selektywna redukcja niekatalityczna
SME	MŚP; małe i średnie przedsiębiorstwa
SOP	Standardowa procedura działania
T	
T+	Produkt bardzo toksyczny w przypadku dostania się do dróg oddechowych, w kontakcie ze skórą i w przypadku połknięcia

TAA	Departament ds. bezpieczeństwa zakładów nuklearnych w Ministerstwie Środowiska, Ochrony Przyrody i Bezpieczeństwa Reaktorów Atomowych Republiki Federalnej Niemiec
TATB	1,3,5-triamino-2,3,6-trinitrobenzen
TDS	Całkowita ilość rozpuszczonych substancji
THF	Tetrahydrofuran
TMT	Trójmerkaptotriazyna
TNT	2,4,6-trinitroloen, trotyl
TO	Utleniacz cieplny
TOC / CWO	Całkowity węgiel organiczny
TPP	Trifenylofosfina
TPPO	Tlenek trifenylofosfiny
TWG	Techniczna Grupa Robotnicza
U	
UBA	Umweltbundesamt; Federalna Agencja Środowiska
UK	Wielka Brytania
US	Stany Zjednoczone Ameryki Północnej
USD	Dolar amerykański
UV	Ultrafiolet
V	
VOC	Lotne związki organiczne
VSS	Lotne substancje (zawiesiny)
v/v	Procentowe stężenie objętościowe
W	
WEA	Pełna ocena ścieków Ocena toksycznego oddziaływania na środowisko (trwałość, bioakumulacja i toksyczność) w całej próbce ścieków. Istnieją dwie procedury powszechnie stosowane do oszacowywania poziomów toksyczności: EC ₅₀ lub LID.
WESP	Odpylnik elektrostatyczny mokry
wt-%	Procent wagowy
w/w	Wagowe stężenie procentowe
WWTP	Oczyszczalnia Ścieków

8.2 Słownik

Polski	English	Deutsch	Français	Espanol
Zmniejszenie	abatement	Minderung	reduction, suppression	limpieza
Węgiel aktywny	activated carbon	Aktivkohle	charbon actif	carbón activo
substancja czynna	active ingredient	Wirksubstanz	ingrédient actif	componente activo
AOX	AOX	AOX	AOX	AOX
Partia	batch	Charge	lot	batch
Produkcja seryjna	batch production	chargenweise Herstellung	production en discontinue	producción en batch
BZT	BOD	BSB	DBO	DBO
	broth	Bruhe	bouillon	caldo
Produkty uboczne	by-products	Nebenprodukte	sous-produits	subproducto
ChZT	COD	CSB	DCO	DQO
Skraplacz, kondensator	condenser	Rückflusskühler	condenseur	condensador
Degradowalność	degradability	Abbaubarkeit	degradabilité	degradabilidad
Pozostałość po destylacji	distillation residue	Distillationsrückstand	residu de distillation	residuo de destilación
Ściek, wyciek	effluent	Abwasser	effluent	aguas residuales
Wykazy emisji	emission inventory	Emissionskataster	inventaire des émissions	catastro de emisiones
Gaz odlotowe	exhaust gas	Abgas	rejet gazeux	emisión gaseosa
Woda do celów gaśniczych	fire fighting water	Loschwasser	eau d'incendie	agua contraincendio
Ciężki metal	heavy metal	Schwermetall	metaux lourds	metal pesado
Produkt pośredni	intermediate	Zwischenprodukt	produit intermédiaire	producto intermedio
Izomer	isomer	Isomer	isomere	isómero
Bilans masy	mass balance	Massenbilanz	bilan matière	balance de materias
Roztwór macierzysty	mother liquor	Mutterlauge	eaux meres	aguas madres
Ładunek organiczny	organic load	organische Fracht	charge organique	carga organica
Faza	phase	Phase	phase	fase
Technologia przepychania rur tłokiem	pigging technology	Molchtechnik	technique de raclage des canalisations	transporte y limpieza simultaneous
Źródło punktowe (emisji)	point source (emission)	Emissionsquelle	point source	punto de emisión
Wytrącanie	precipitation	Fällung	precipitation	precipitación
Wstępna obróbka	pretreatment	Vorbehandlung	pre-traitement	pre-tratamiento
Odzysk	recovery	Rückgewinnung	recuperation	recuperación
Woda do płukania/czyszczenia	rinsing/cleaning water	Spulwasser	rinçage/eau de rinçage	aguas de limpieza
Odsalanie	salting out	Aussalzen	precipitation par ajout de sel	precipitar con sal
Płuczka	scrubber	Wascher	epurateur (laveur de gaz)	lavador de gases
Reaktor z ciągłym mieszaniem	stirred-tank reactor	Rührkesselreaktor	reacteur sous agitation	reactor de tanque agitado
Odpędzanie	stripping	Strippen	stripage, separation	agotamiento
Utlenianie termiczne	thermal oxidation	thermische Nachverbrennung	oxidation thermique	oxidación termica
CWO	TOC	TOC	DBO	COT
Ogół ścieków	total effluent	Gesamtabwasser	effluents totaux	efluente total
VOC	VOC	VOC	COV	COV
Popłuczyny	wash-water	Waschwasser	eau de lavage	aguas de lavado
Strumień ścieków	waste water stream	Abwasserteilstrom	écoulement des eaux usees	corriente segregada
Wytworzenie, wykonanie	work-up	Aufarbeitung	finition, fabrication	procesar
Dochód, zysk	yield	Ausbeute	rendement	rendimiento

Glossary

9 ZAŁĄCZNIKI

9.1 Opis zakładów referencyjnych

Tabela 9.1 zawiera listę referencyjnych zakładów, do których odnoszą się informacje i dane użyte w niniejszym dokumencie, o ile wymieniono przy tym nazwę konkretnego obiektu. Inne wykorzystane informacje i dane pochodzą z wpisów, w których nie przytoczono nazw konkretnych zakładów. Kolejność numeracji nie ma szczególnego znaczenia, ale przypisany numer może być istotny w identyfikacji konkretnego zakładu referencyjnego w całym dokumencie. Litery występujące po numerze oznaczają spektrum produkcji:

	Liczba wystąpień
A API	51
B Biocydy i/lub środki ochrony roślin	14
D Barwniki i/lub pigmenty	13
E Materiały wybuchowe	8
F Smaki i/lub zapachy	6
I Produkty pośrednie	73
L Duży zintegrowany zakład wieloprodukcyjny	2
O Wybielacze optyczne	2
V Witaminy	3
X Inne OFC	27

Zakład	Produkcja
001A,I	API, produkty pośrednie
002A	API
003F	Zapachy
004D,O	Wybielacze optyczne, barwniki
005A	API
006A,I	API, produkty pośrednie
007I	Produkty pośrednie
008A,I	API, produkty pośrednie
009A,B,D	API, aktywne środki ochrony roślin, barwniki
010A,B,D,I,X	API, aktywne środki ochrony roślin, barwniki, produkty pośrednie, inne OFC, kwas siarkowy, acetaldehyd, CL-CHC
011X	Fotostabilizatory, antyoksydanty, inhibitory korozji, dodatki, stabilizatory
012X	Specjalistyczne chemikalia organiczne i nieorganiczne
013A,V,X	API, witaminy, OFC
014V,I	Witaminy, produkty pośrednie
015D,I,O,B	Barwniki, produkty pośrednie, wybielacze optyczne, środki bakteriobójcze
016A,I	API, produkty pośrednie
017A,I	API, produkty pośrednie
018A,I	API, produkty pośrednie
019A,I	API, produkty pośrednie
020A,I	API, produkty pośrednie
021B,I	Produkty pośrednie, biocydy

Zakład	Produkcja
022F	Smaki/zapachy
023A,I	API, produkty pośrednie
024A,I	API, produkty pośrednie
025A,I	API, produkty pośrednie
026E	Materiały wybuchowe
027A,I	API, produkty pośrednie
028A,I	API, produkty pośrednie
029A,I	API, produkty pośrednie
030A,I	API, produkty pośrednie
031A,I	API, produkty pośrednie
032A,I	API, produkty pośrednie
033L	Duży zintegrowany zakład wieloprodukcyjny
034A,I	API, produkty pośrednie
03 5D	Barwnik
036L	Duży zintegrowany zakład wieloprodukcyjny
037A,I	API, produkty pośrednie
03 8F	Zapachy
039A,I	API, produkty pośrednie
040A,B,I	API, biocydy, produkty pośrednie
041A,I	API, produkty pośrednie
042A,I	API, produkty pośrednie
043A,I	API, produkty pośrednie
044E	Materiały wybuchowe
045E	Materiały wybuchowe
046I,X	Produkty pośrednie, synteza niestandardowa
047B	Biocydy, środki ochrony roślin
048A,I	API, produkty pośrednie
049A,I	API, produkty pośrednie
050D	Barwniki i pigmenty
051I,X	Produkty pośrednie, zakład wieloprodukcyjny
052I,X	Produkty pośrednie, zakład wieloprodukcyjny
053D,X	Pigmenty, materiały pomocnicze do druku
054A,I	API, produkty pośrednie
055A,I	API, produkty pośrednie
056X	Włókiennicze środki pomocnicze
057F	Zapachy/smaki
058B	Herbicydy, moluskocydy
059B,I	Biocydy, produkty pośrednie, zakład wieloprodukcyjny
060D,I	Barwniki, produkty pośrednie
061X	Surfaktanty
062E	Materiały wybuchowe

Zakład	Produkcja
063E	Materiały wybuchowe
064E	Materiały wybuchowe
065A,I	API, produkty pośrednie
066I	Produkty pośrednie
067D,I	Barwniki i pigmenty, produkty pośrednie
068B,D,I	Barwniki, środki ochrony roślin, produkty pośrednie
069B	Środki ochrony roślin
070X	Surfaktanty
071I,X	Surfaktanty
072I,X	Dodatki
073F	Zapachy, smaki
074F	Zapachy, smaki
075I,X	Produkty pośrednie, inne OFC
076X	Surfaktanty
077X,I	Dodatki, surfaktanty, produkty pośrednie
078X,I	Produkty pośrednie, inne OFC
079D	Barwniki i pigmenty
080I	Produkty pośrednie
081 A,I	API, produkty pośrednie
082A,I	API, produkty pośrednie
083A,I	API, produkty pośrednie
084A,I	API, produkty pośrednie
085B	Biocydy i środki ochrony roślin, produkty pośrednie
086A,I	API, produkty pośrednie
087I	Produkty pośrednie
088I,X	Chemikalia włókiennicze, detergenty, dodatki, produkty pośrednie
089A,I	API, produkty pośrednie
090A,I,X	API, produkty pośrednie, dodatki żywieniowe
091D,I	Barwniki, produkty pośrednie dla barwników
092B,I	Insektycydy, herbicydy, fungicydy, produkty pośrednie
093A,I	API, produkty pośrednie
094I	Produkty pośrednie
095A,I	API, produkty pośrednie
096A,I	API, produkty pośrednie
097I	Produkty pośrednie
098E	Materiały wybuchowe
099E	Materiały wybuchowe
100 A,I	API, produkty pośrednie
101D,I,X	Barwniki, produkty pośrednie, inne OFC
102X	Nie podano
103A,I,X	API, produkty pośrednie, odczynniki analityczne, inne OFC

Zakład	Produkcja
104X	Kauczuki specjalistyczne i dodatki
105X	Nie podano
106 A,I	API, produkty pośrednie
107X	Nie podano
108B,I	Agrochemikalia, produkty pośrednie
109A,V	API, produkty pośrednie
110B	Agrochemikalia
111 A,I	API, produkty pośrednie
112X	Dodatki
113I,X	Surfaktanty dla kosmetyków
114A,I	API, produkty pośrednie
115A,I	API, produkty pośrednie

Tabela 9.1: Opis zakładów referencyjnych