

---

Komisja Europejska

Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom oraz kontrola

Dokument referencyjny dla:

**Najlepsze dostępne techniki dla Przemysłu  
Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych –  
Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych  
Sierpień 2007**

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

<b>Dokument referencyjny dla najlepszych dostępnych technik dotyczących:</b>	<b>Kod BREF</b>
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 Wielkotonazowych Związków Organicznych	LVOC
Produkcji Związków Organicznych Głęboko Przetworzonych	OFC
Produkcji Polimerów	POL
Przemysłu Chloro-alkalicznego	CAK
<b>Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych</b>	<b>LVIC-AAF</b>
Przemysłu Wielkotonazowych 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 Utylizacji Odpadów	WT
Spalania Odpadów	WI
Gospodarki Odpadami Przeróbczymi i Skałą Płoną 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
<b>Dokument Referencyjny dla:</b>	
Ogólnych Zasad Monitoringu	MON
Aspektów Ekonomicznych i Oddziaływania Między Komponentami Środowiska	ECM
Technik Efektywnego Wykorzystania Energii	ENE

Electronic versions of draft and finalised documents are publically available and can be downloaded from <http://eippcb.jrc.es>

## STRESZCZENIE

Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik (Best Available Techniques, BAT) (tzw. BREF) zatytułowany „Najlepsze dostępne techniki dla Przemysłu Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych” jest wynikiem wymiany informacji przeprowadzonej na mocy art. 16 ust. 2 dyrektywy Rady 96/61/WE (dyrektywa IPPC). Niniejsze streszczenie przedstawia główne ustalenia, podsumowanie najważniejszych wniosków w sprawie najlepszych dostępnych technik i związanych z nimi poziomów zużycia i emisji. Powinno ono być przeczytane wraz z przedmową, która wyjaśnia cele niniejszego dokumentu, sposób korzystania z niego oraz warunki prawne. Może ono być odczytywane jako samodzielny dokument, jednak jako streszczenie nie przedstawia wszystkich złożoności tego pełnego dokumentu. Z tego względu nie powinno ono być stosowane zamiast pełnego tekstu tego dokumentu jako narzędzie przy podejmowaniu decyzji w sprawie najlepszej dostępnej techniki (BAT).

### Zakres niniejszego dokumentu

Niniejszy dokument skierowany jest na następujące sekcje z załącznika 1 do dyrektywy IPPC:

4.2 lit. a) *amoniak, fluorowodor*

4.2 lit. b) *kwasy fluorowodorowe, kwas fosforowy, kwas azotowy, kwas siarkowy, oleum*

4.3 *nawozy fosforowe, azotowe lub potasowe (nawozy proste lub złożone).*

Choć głównym zastosowaniem amoniaku, kwasu azotowego, kwasu siarkowego i kwasu fosforowego jest dalsza produkcja nawozów sztucznych, zakres niniejszego dokumentu nie jest ograniczony do wytwarzania produktów z gatunku nawozów. Uwzględniając powyższe punkty, zakres niniejszego dokumentu obejmuje produkcję gazu syntezowego do produkcji amoniaku oraz produkcję kwasu siarkowego w oparciu o gazy  $\text{SO}_2$  z różnorodnych procesów, np. gazy  $\text{SO}_2$  z produkcji metali nieżelaznych lub regenerację zużytych kwasów. Jednakże szczegółowe i dogłębne informacje na temat produkcji metali nieżelaznych można znaleźć opisane szczegółowo w dokumencie referencyjnym na temat najlepszych dostępnych technik dotyczącym przemysłu metali nieżelaznych.

## I. Przegląd

Przemysł nawozów sztucznych zasadniczo zajmuje się dostarczaniem trzech głównych składników pokarmowych roślin – azotu, fosforu i potasu – w formach dostępnych dla roślin. Azot jest wyrażony w postaci pierwiastkowej, N, lecz fosfor i potas może być wyrażony jako tlenek ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) lub jako pierwiastek (P, K). W dużych ilościach dostarczana jest również siarka, częściowo poprzez siarczany w takich produktach, jak superfosfat i siarczan amonowy. Przypadkowo mogą być dostarczane drugorzędne składniki pokarmowe (wapń, magnez, sód i siarka), jako rezultat procesu produkcyjnego i jego surowców. Mikroskładniki pokarmowe (bor, kobalt, miedź, żelazo, mangan, molibden i cynk) mogą być włączone do głównych nawozów sztucznych lub dostarczane jako produkty specjalistyczne. 97 % nawozów azotowych uzyskuje się z amoniaku a 70 % nawozów fosforanowych uzyskuje się z kwasu fosforowego.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  należą do ilościowo najważniejszych związków przemysłowych i są używane głównie do produkcji nawozów sztucznych, lecz także do różnych innych procesów, np. w przemyśle chemicznym. Jednak produkcja HF nie jest typowo związana z produkcją nawozów sztucznych i znajduje on główne zastosowania jako surowiec do produkcji fluorowęglowodorów oraz w przemyśle stalowym, szklanym i chemicznym.

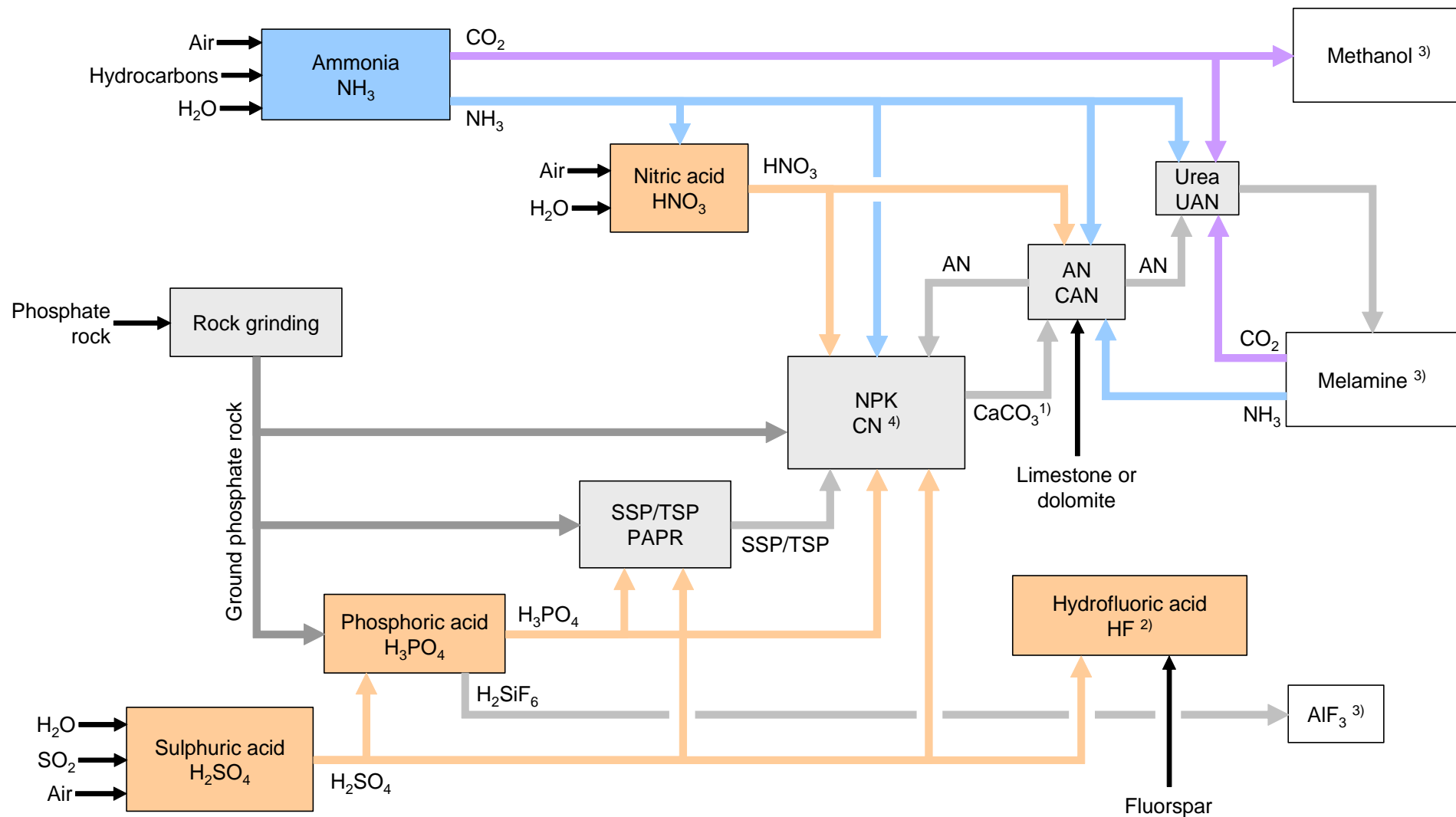
Rysunek I przedstawia ogólny zarys granic i połączeń między dziedzinami przemysłu LVIC-AAF (nieorganicznych związków wytwarzanych w dużych ilościach – amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych). Zatem nie jest zaskoczeniem, że często w jednym zintegrowanym

## Streszczenie

zakładzie prowadzona jest odpowiednia kombinacja produkcji (a nie tylko produkcja nawozów sztucznych), zwykle skupiona na produkcji nawozów azotowych lub fosforanowych.

Air	Powietrze
Hydrocarbons	Węglowodory
Amonia	Amoniak
Methanol	Metanol
Nitric acid	Kwas azotowy
Urea	Mocznik
Phosphate rock	Fosforyt
Rock grinding	Mielenie minerału
Ground phosphate rock	Zmielony fosforyt
Phosphoric acid	Kwas fosforowy
Limestone or dolomite	Wapień lub dolomit
Melamine	Melamina
Hydrofluoric acid	Kwas fluorowodorowy
Fluorospars	Fluoryt
Sulphuric acid	Kwas siarkowy

## Streszczenie



Rysunek 1: Ogólny zarys granic i połączeń między dziedzinami przemysłu LVIC-AAF

<sup>1)</sup> tylko przy produkcji NPK z zastosowaniem drogi nitrofosfatu <sup>2)</sup> nie jest zwykle produkowany w zakładach nawozów sztucznych <sup>3)</sup> nie jest opisana w niniejszym dokumencie <sup>4)</sup> CN jest to Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i jest alternatywnie produkowany przez zobojętnianie HNO<sub>3</sub> wapnem (nie jest opisane w niniejszym dokumencie)

## II. Produkcja a kwestie ochrony środowiska

Generalnie, produkcja LVIC-AAF prowadzona jest w specjalnie przeznaczonych do tego celu urządzeniach i za pomocą specjalnych procesów, które są rezultatem dziesiątek lat rozwoju. Jednakże nawozy NPK, AN/CAN i fosforanowe mogą być produkowane w tej samej linii urządzeń i systemie usuwania zanieczyszczeń. Wydajności produkcji na ogół wahają się od kilkuset do ponad 3000 ton dziennie. Zakład produkcji nawozów azotowych jest szczególnie ważnym konsumentem energii zużywanej do zaspokojenia różnorodnych potrzeb grzewczych oraz energii mechanicznej do napędu różnych urządzeń, takich jak sprężarki, pompy i wentylatory. Często, większe urządzenia napędzane są turbinami parowymi, a mniejsze silnikami elektrycznymi. Energia elektryczna pobierana jest z publicznej sieci lub wytwarzana w zakładzie. Para dostarczana jest przez instalacje kotłowe, instalacje kogeneracji lub jest wytwarzana w kotłach utylizacyjnych z wykorzystaniem energii z produkcji amoniaku, kwasu azotowego lub kwasu siarkowego.

Na produkcję nawozów sztucznych przypada obecnie około 2 – 3 % całkowitego światowego zużycia energii. Dla Europy Zachodniej, odpowiednia wielkość wynosi 1 %. Znaczna większość tego zużycia przypada na nawozy sztuczne na bazie azotu. Większość energii zużywanej na produkcję nawozów sztucznych jest potrzebna do związania azotu atmosferycznego do produkcji amoniaku. Znaczna ilość energii potrzebna jest również do przemiany amoniaku w mocznik. Wśród dziedzin przemysłu LVIC-AAF, kandydatem do eksportowania energii w postaci pary wysoko-, średnio- i niskociśnieniowej lub w postaci gorącej wody jest produkcja kwasu siarkowego i kwasu azotowego.

Głównymi zanieczyszczeniami emitowanymi do powietrza są:  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , HF,  $\text{NH}_3$  i pył, które, w zależności od konkretnego źródła, są emitowane z dużymi przepływami objętościowymi. Przy produkcji  $\text{HNO}_3$  wytwarzane są znaczne ilości gazu cieplarnianego  $\text{N}_2\text{O}$ .

W dużych ilościach wytwarzane są niektóre produkty uboczne, np. fosfogips. Te produkty uboczne wykazują potencjalną wartość, lecz koszty transportu, skażenie zanieczyszczeniami i konkurencja np. naturalnych zasobów ograniczają pomyślny obrót handlowy tymi produktami. Stąd, nadmiarowe ilości wymagają usunięcia.

## III. Najlepsze dostępne techniki

### Wspólne zagadnienia

BAT to przeprowadzanie regularnych audytów energetycznych dla całego zakładu produkcyjnego, monitorowanie głównych parametrów wydajnościowych oraz ustanowienie i utrzymywanie bilansów masy dla azotu,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pary, wody i  $\text{CO}_2$ . Ograniczenie strat energii realizuje się przez ogólne niedopuszczanie do obniżania ciśnienia pary bez używania energii lub przez regulowanie całego układu pary tak, aby ograniczyć do minimum wytwarzanie nadmiaru pary. Nadmiar energii cieplnej powinien być wykorzystany w zakładzie lub poza zakładem, a jeżeli lokalne czynniki uniemożliwiają to, jako ostatnia możliwość, para mogłaby być wykorzystywana do wytwarzania tylko energii elektrycznej.

BAT to poprawa funkcjonowania zakładu produkcyjnego pod względem środowiskowym poprzez połączenie recyklingu lub przekierowania strumieni masy,

efektywnego wspólnego wykorzystywania urządzeń, zwiększenia integracji cieplnej, wstępnego ogrzewania powietrza do spalania, utrzymywania sprawności wymienników ciepła, zmniejszenia objętości i ładunków wody odpływowej przez zawrót kondensatów, wód procesowych i płuczkowych, zastosowania zaawansowanych systemów kontroli procesu oraz poprzez konserwację.

### **Produkcja amoniaku**

BAT dla nowych instalacji to zastosowanie konwencjonalnego reformowania lub zmniejszonego pierwotnego reformowania bądź reformowania autotermicznego z wymianą ciepła. Aby osiągnąć poziomy stężenia emisji  $\text{NO}_x$  podane w tabeli I, należy zastosować techniki takie, jak SNCR na głównym piecu do reformowania (jeżeli piec pozwala na uzyskanie wymaganych okien temperatura/czas retencji), palniki niskiego stężenia  $\text{NO}_x$ , usuwanie amoniaku z gazów przepłukiwania i dławienia lub niskotemperaturowe odsiarczanie dla reformowania autotermicznego z wymianą ciepła.

BAT to przeprowadzanie rutynowych audytów energetycznych. Techniki mające na celu osiągnięcie poziomów zużycia energii podanych w tabeli II, to rozszerzone wstępne podgrzewanie zasilającego surowca węglowodorowego, wstępne podgrzewanie powietrza do spalania, instalacja drugiej generacyjnej turbiny gazowej, modyfikacje palników pieca (w celu zapewnienia należytego rozdziału wydmuchu turbiny gazowej na palniki), zmiana układu węzownic konwekcyjnych i dodanie dodatkowej powierzchni, wstępne reformowanie w połączeniu z odpowiednim projektem oszczędności pary. Inne możliwości, to poprawa usuwania  $\text{CO}_2$ , niskotemperaturowe odsiarczanie, konwersja z przesunięciem izotermicznym (głównie dla nowych instalacji), zastosowanie mniejszych cząstek katalizatora w konwertorach amoniaku, katalizatora syntezy amoniaku pod niskim ciśnieniem, zastosowanie odpornego na siarkę katalizatora w celu przesunięcia reakcji gazu syntezowego od częściowego utleniania, przemywanie ciekłym azotem w celu ostatecznego oczyszczenia gazu syntezowego, pośrednie chłodzenie reaktora syntezy amoniaku, odzysk wodoru z gazu oczyszczającego syntezy amoniaku lub wdrożenie zaawansowanego systemu kontroli procesu. Podczas częściowego utleniania siarka jest odzyskiwana z gazów kominowych np. przez zastosowanie połączenia urządzenia Clausa z obróbką gazu resztkowego tak, aby osiągnąć związane z BAT poziomy emisji i wydajności podane w dokumencie referencyjnym na temat najlepszych dostępnych technik (BREF) dotyczącym rafinerii ropy naftowej i gazu. BAT to usuwanie  $\text{NH}_3$  z kondensatów procesowych, np. przez odpędzenie.  $\text{NH}_3$  odzyskuje się z gazów przepłukiwania i dławienia w pętli zamkniętej. Pełny tekst podaje wskazówki dotyczące obsługi rozruchu/wyłączenia oraz postępowania w innych anormalnych warunkach pracy.

### **Produkcja kwasu azotowego**

BAT to wykorzystanie odzyskiwalnej energii: wspólnie wytwarzanej pary i/lub energii elektrycznej. BAT to obniżenie emisji  $\text{N}_2\text{O}$  i osiągnięcie współczynników emisji lub poziomów stężenia emisji podanych w tabeli III przez zastosowanie połączenia następujących technik:

- optymalizacja filtracji surowców
- optymalizacja mieszania surowców
- optymalizacja rozdziału gazu na katalizatorze

- monitorowanie sprawności katalizatora i regulowanie długości kampanii
- optymalizacja stosunku  $\text{NH}_3$ /powietrze
- optymalizacja ciśnienia i temperatury etapu utleniania
- rozkład  $\text{N}_2\text{O}$  przez przedłużenie komory reaktora w nowych instalacjach
- katalityczny rozkład  $\text{N}_2\text{O}$  w komorze reaktora
- łączne obniżenie zawartości  $\text{NO}_x$  i  $\text{N}_2\text{O}$  w gazach resztkowych.

**Odrębne opinie:** Przemysł i jedno państwo członkowskie nie zgadzają się z poziomami emisji  $\text{N}_2\text{O}$  związanymi z zastosowaniem BAT *do istniejących instalacji* ze względu na ograniczone doświadczenie z technikami usuwania  $\text{N}_2\text{O}$  przedstawionymi w sekcjach 3.4.6 i 3.4.7, niezgodność wyników uzyskanych z wybranych wstępnie instalacji próbnych oraz wiele technicznych i eksploatacyjnych ograniczeń dla zastosowania tych technik w instalacjach kwasu azotowego będących dziś w eksploatacji w Europie. W ich opinii, zastosowane katalizatory są nadal w trakcie rozwoju, choć są już wprowadzone na rynek. Przemysł twierdzi również, że poziomy powinny odnosić się do średnich osiągniętych w ciągu okresu żywotności katalizatora usuwania  $\text{N}_2\text{O}$ , choć ten okres żywotności nie jest jeszcze znany. Przemysł i jedno państwo członkowskie twierdzą, że zakres BAT powinien zawierać 2,5 kg  $\text{N}_2\text{O}$ /tonę 100 %  $\text{HNO}_3$  dla istniejących instalacji.

BAT to obniżenie emisji w warunkach rozruchu i wyłączania. BAT to obniżenie emisji  $\text{NO}_x$  i osiągnięcie poziomów emisji podanych w tabeli IV przez zastosowanie jednej lub połączenia następujących technik:

- optymalizacja stadium absorpcji
- łączne obniżenie zawartości  $\text{NO}_x$  i  $\text{N}_2\text{O}$  w gazach resztkowych
- SCR
- dodatkowo  $\text{H}_2\text{O}_2$  do ostatniego stadium absorpcji.

### **Produkcja kwasu siarkowego**

BAT to wykorzystanie odzyskiwalnej energii: wspólnie wytwarzanej pary, energii elektrycznej, gorącej wody. Możliwości osiągnięcia stopni konwersji i poziomów emisji podanych w tabeli V to zastosowanie podwójnego kontaktu/podwójnej absorpcji, pojedynczego kontaktu/pojedynczej absorpcji, dodanie 5-go złoża katalizatora, użycie katalizatora z dodatkiem cezu jako promotora w złożu 4 lub 5, zamiana z pojedynczej absorpcji na podwójną, procesy mokre lub mieszane mokre/suche, regularny przegląd i wymiana katalizatora (zwłaszcza w łożu katalizatora 1), wymiana konwertorów ze sklepieniem ceglany na konwertory ze stali nierdzewnej, poprawa oczyszczania gazów (zakłady metalurgiczne), poprawa filtracji powietrza np. przez zastosowanie filtracji dwustopniowej (spalanie siarki), poprawa filtracji siarki np. przez zastosowanie filtrów czyszczących (spalanie siarki), utrzymanie sprawności wymienników ciepła lub wyflukiwania gazów resztkowych (pod warunkiem, że produkty uboczne mogą być ponownie zawracane do obiegu w zakładzie).

BAT to ciągle monitorowanie poziomów  $\text{SO}_2$  wymaganych do określenia stopnia konwersji  $\text{SO}_2$  oraz poziomu emisji  $\text{SO}_2$ . Możliwości osiągnięcia poziomów emisji mgły  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (patrz tabela IV), to użycie siarki o małej zawartości zanieczyszczeń (tylko dla suchych procesów kontaktowych), zastosowanie większej powierzchni kondensacji (tylko dla mokrych procesów katalitycznych), należyta szybkość dystrybucji i cyrkulacji kwasu, zastosowanie wysokosprawnych filtrów świecowych



po absorpcji, regulowanie stężenia i temperatury kwasu absorbera lub zastosowanie technik odzysku/usuwania w procesach mokrych, takich jak ESP, WESP lub płukanie. BAT to ograniczenie do minimum lub zmniejszenie emisji  $\text{NO}_x$ . BAT to zawracanie gazów odlotowych z odpędzania produktu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do procesu kontaktowego.

### **Mielenie fosforytu i zapobieganie rozpraszaniu pyłu minerału**

BAT to obniżenie emisji z mielenia minerału np. przez zastosowanie filtrów tkaninowych lub filtrów ceramicznych i osiągnięcie poziomów emisji pyłu wynoszących 2,5 – 10  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ . BAT to zapobieganie rozpraszaniu pyłu fosforytu poprzez zastosowanie przykrytych taśm przenośnikowych, składowanie materiału wewnątrz budynku oraz częste sprzątanie/zamiatanie terenu instalacji i nabrzeża.

### **Produkcja kwasu fosforowego**

BAT dla istniejących instalacji stosujących proces mokry to osiągnięcie wydajności  $\text{P}_2\text{O}_5$  wynoszących 94,0 – 98,5 % np. przez zastosowanie jednej lub połączenia następujących technik:

- proces dwuhydratowy lub udoskonalony proces dwuhydratowy
- zwiększenie czasu przebywania
- proces rekrytalizacji
- powtórne wytwarzanie pulpy
- filtracja dwustopniowa
- zawrót wody ze sterty fosfogipsu
- dobór fosforytu.

BAT dla nowych instalacji to osiągnięcie wydajności  $\text{P}_2\text{O}_5$  na poziomie 98,0 % lub wyższym np. przez zastosowanie procesu krystalizacji pół-dwuhydratowej z filtracją dwustopniową. BAT dla procesu mokrego to ograniczenie emisji  $\text{P}_2\text{O}_5$  przez zastosowanie technik takich, jak oddzielacze z wychwytem unoszonych kropeł (gdzie stosowane są chłodnice rzutowe próżniowe i/lub wyparki próżniowe), pompy o pierścieniu cieczowym (z zawrotem cieczy pierścieniowej do procesu) lub płukanie z zawracaniem cieczy płuczającej.

BAT to obniżenie emisji fluorku przez zastosowanie płuczek z odpowiednimi cieczami płuczającymi oraz osiągnięcie poziomów emisji fluorku w granicach 1 – 5  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  w przeliczeniu na HF. BAT dla procesów mokrych to sprzedaż wytworzonego fosfogipsu i kwasu fluorokrzemowego, a w razie braku rynku dla tych produktów – ich zagospodarowanie. Układanie fosfogipsu w sterty wymaga środków zapobiegawczych i zawracania wody z tych stert. BAT dla procesów mokrych to zapobieganie emisjom fluorków do wody np. przez zastosowanie systemu pośredniej kondensacji lub przez płukanie z zawracaniem cieczy płuczającej do obiegu lub jej sprzedaż. BAT to obróbka ścieków przez zastosowanie połączenia następujących technik:

- zobojętnianie wapnem
- filtracja i ewentualnie sedymentacja
- zawracanie substancji stałych do sterty fosfogipsu.

Koncepcja instalacji	Emisja NO <sub>x</sub> jako NO <sub>2</sub>
	mg/Nm <sup>3</sup>
Procesy zaawansowanego konwencjonalnego reformowania i procesy ze zmniejszonym pierwotnym reformowaniem	90 – 230 <sup>x</sup>
Reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła	a) 80 b) 20
a) Podgrzewacz powietrza procesowego b) Pomocniczy kocioł	
<sup>x</sup> Dolny koniec zakresu: istniejące instalacje o najlepszych osiągnięciach oraz nowe instalacje	
Nie można było ustalić bezpośredniej korelacji między poziomami stężenia a współczynnikami emisji. Jednakże współczynniki emisji w granicach 0,29 – 0,32 kg/tonę NH <sub>3</sub> uważa się za miarę porównawczą dla procesów konwencjonalnego reformowania i procesów ze zmniejszonym pierwotnym reformowaniem. Dla reformowania autotermicznego z wymianą ciepła za miarę porównawczą uważa się współczynnik emisji wynoszący 0,175 kg/tonę NH <sub>3</sub> .	

**Tabela 1: Poziomy emisji NO<sub>x</sub> związane z BAT dla produkcji amoniaku**

Koncepcja instalacji	Zużycie energii netto <sup>x</sup>
	GJ(LHV)/tonę NH <sub>3</sub>
Procesy konwencjonalnego reformowania, procesy ze zmniejszonym pierwotnym reformowaniem lub reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła	27,6 – 31,8
<sup>x</sup> W celu interpretacji podanych poziomów zużycia energii proszę odwołać się do pełnego tekstu. W rezultacie, poziomy mogą wahać się w granicach do ± 1,5 GJ. Ogólnie, poziomy odnoszą się do pracy w stanie ustalonym, gdyż bywa ona zwykle doświadczana podczas próby wydajnościowej bezpośrednio po modernizacji lub remoncie przy zamierzonej wydajności.	

**Tabela 2: Poziomy zużycia energii związane z BAT dla produkcji amoniaku**

		Poziom emisji N <sub>2</sub> O <sup>x</sup>	
		kg/tonę 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv
M/M, M/H i H/H	Nowe instalacje	0,12 – 0,6	20 – 100
	Istniejące instalacje	0,12 – 1,85	20 – 300
Instalacje L/M		Nie wyciągnięto wniosku	
<sup>x</sup> Poziomy odnoszą się do średnich poziomów emisji osiągniętych w kampanii katalizatora utleniania			

**Tabela 3: Poziomy emisji N<sub>2</sub>O związane z zastosowaniem BAT dla produkcji HNO<sub>3</sub>**  
**Uwaga: istnieje odrębna opinia w sprawie poziomów emisji dla istniejących instalacji (patrz tekst powyżej)**

	Poziomy emisji NO <sub>x</sub> jako NO <sub>2</sub>	
	kg/tonę 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv
Nowe instalacje	--	5 – 75
Istniejące instalacje	--	5 – 90 <sup>x</sup>
Przesunięcie NH <sub>3</sub> z SCR	--	<5
<sup>x</sup> Do 150 ppmv, gdy względy bezpieczeństwa z powodu osadów AN ograniczają efekt SCR lub z dodaniem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zamiast zastosowania SCR.		

**Tabela 4: Poziomy emisji NO<sub>x</sub> związane z zastosowaniem BAT dla produkcji HNO<sub>3</sub>**

Typ procesu konwersji		Średnie dzienne	
		Stopień konwersji <sup>x</sup>	SO <sub>2</sub> w mg/Nm <sup>3</sup> <sup>xx</sup>
Spalanie siarki, podwójny kontakt/ podwójna absorpcja	Istniejące instalacje	99,8 – 99,92 %	30 – 680
	Nowe instalacje	99,9 – 99,92 %	30 – 340
Inne instalacje podwójnego kontaktu/podwójnej absorpcji		99,7 – 99,92 %	200 – 680
Pojedynczy kontakt/pojedyncza absorpcja			100 – 450
Pozostałe			15 – 170
<sup>x</sup> Te stopnie konwersji odnoszą się do konwersji obejmującej wieżę absorpcyjną, nie uwzględniają one efektu płukania gazu resztkowego			
<sup>xx</sup> Poziomy te mogą uwzględniać efekt płukania gazu resztkowego			

**Tabela 5: Stopnie konwersji i poziomy emisji SO<sub>2</sub> związane z BAT dla produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

	Poziomy emisji jako H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Wszystkie procesy	10 – 35 mg/Nm <sup>3</sup>
Średnie roczne	

**Tabela 6: Poziomy emisji SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> związane z BAT dla produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

	GJ/tonę HF	Uwaga
Paliwo do ogrzewania pieca	4 – 6.8	Istniejące instalacje
	4 – 5	Nowe instalacje, produkcja bezwodnego HF
	4.5 – 6	Nowe instalacje, produkcja bezwodnego HF i roztworów HF

**Tabela 7: Osiągalne poziomy zużycia związane z BAT dla produkcji HF**

	kg/tonę HF	mg/Nm <sup>3</sup>	Uwaga
SO <sub>2</sub>	0,001 – 0,01		Średnie roczne
Fluorki jako HF		0,6 – 5	

**Tabela 8: Osiągalne poziomy emisji związane z BAT dla produkcji HF**

	Parametr	Poziom	Wydajność usuwania w %
		mg/Nm <sup>3</sup>	
Roztworzenie fluorytu, wymywanie piasku, filtracja CNTH	NO <sub>x</sub> jako NO <sub>2</sub>	100 – 425	
	Fluorek jako HF	0,3 – 5	
Zobojętnianie, granulacja, suszenie, powlekanie, chłodzenie.	NH <sub>3</sub>	5 – 30 <sup>x</sup>	
	Fluorek jako HF	1 – 5 <sup>xx</sup>	
	Pył	10 – 25	>80
	HCl	4 – 23	

<sup>x</sup> Dolna część zakresu jest osiągnięta przy użyciu kwasu azotowego jako czynnika płuczającego, górna część jest osiągnięta przy użyciu innych kwasów jako czynnika płuczającego. W zależności od rzeczywistego produkowanego gatunku NPK (np. DAP), można się spodziewać wyższych poziomów emisji nawet przy zastosowaniu płukania wielostopniowego.

<sup>xx</sup> W przypadku produkcji DAP przy zastosowaniu płukania wielostopniowego z użyciem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, można się spodziewać poziomów do 10 mg/Nm<sup>3</sup>

**Tabela 9: Poziomy emisji do powietrza związane z zastosowaniem BAT dla produkcji NPK**

### Kwas fluorowodorowy

Możliwości osiągnięcia poziomów zużycia paliwa w granicach zakresów podanych w tabeli VII, to wstępne podgrzewanie podawanego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zoptymalizowana konstrukcja pieca oraz zoptymalizowana kontrola profilu temperatury pieca obrotowego, stosowanie systemu przedreaktorowego, odzysk energii z ogrzewania pieca lub kalcynacji szpatu.

BAT dla obróbki gazów resztkowych z procesu przerobu fluorytu to zastosowanie np. płukania wodnego i/lub płukania alkalicznego i osiągnięcie poziomów emisji podanych w tabeli VIII. BAT to obniżenie emisji z suszenia, transportu i składowania fluorytu i osiągnięcie poziomów emisji pyłu w granicach 3 – 19 mg/Nm<sup>3</sup>.

**Odrębna opinia:** Część przemysłu twierdzi, że poziomy emisji pyłu nie są możliwe do osiągnięcia, ponieważ wymiana worków w zastosowanych filtrach tkaninowych częściej niż raz na rok nie byłaby ekonomicznie opłacalna.

Woda odpływowa z płukania wodnego jest poddawana obróbce np. przez zobojętnianie wapnem, dodatek środków koagulacyjnych, filtrację oraz opcjonalnie sedymentację. BAT dla procesu fluorytowego to sprzedaż wytworzonego anhydrytu i kwasu fluorokrzemowego, a w razie braku rynku dla tych produktów – ich zagospodarowanie np. przez wywóz na składowisko.

### Produkcja nawozów NPK

BAT to poprawa funkcjonowania pod względem środowiska sekcji wykończeniowej np. przez zastosowanie chłodzenia produktów z użyciem zespołu płyt, zawracanie ciepłego powietrza do obiegu, dobranie odpowiedniego rozmiaru sit i młynów, np. młynów walcowych lub łańcuchowych, zastosowanie zasobników wyrównawczych w

celu kontroli zawrotu granulacji lub zastosowanie pomiaru składu granulometrycznego produktu w trybie bezpośrednim w celu kontroli zawrotu granulacji. BAT to ograniczenie ładunku NO<sub>x</sub> w gazach odlotowych z roztwarzania fosforytu, na przykład przez dokładną regulację temperatury, prawidłowy stosunek minerał/kwas, wybór fosforytu lub poprzez sterowanie innymi istotnymi parametrami procesu.

BAT to obniżenie emisji do powietrza z roztwarzania fosforytu, wypłukiwania piasku i filtracji CNTH przez zastosowanie np. wielostopniowego płukania oraz osiągnięcie poziomów emisji podanych w tabeli IX. BAT to obniżenie emisji do powietrza z zubożenia, granulacji, suszenia, powlekania, chłodzenia przez zastosowanie następujących technik oraz osiągnięcie poziomów emisji lub wydajności usunięcia podanych w tabeli IX:

- usuwanie pyłu, np. za pomocą cyklonów i/lub filtrów tkaninowych
- płukanie na mokro, np. płukanie kombinowane.

BAT to ograniczenie objętości ścieków przez zawracanie wody myjącej i płuczącej oraz cieczy płuczących do procesu, np. przez wykorzystanie ciepła resztkowego do odparowania ścieków. BAT to obróbka pozostałych objętości ścieków.

#### **Produkcja mocznika i UAN**

BAT to poprawa funkcjonowania pod względem środowiska sekcji wykończeniowej, na przykład przez zastosowanie chłodzenia produktów z użyciem zespołu płyt, kierowanie miazgi mocznikowej do stężonego roztworu mocznika, dobranie odpowiedniego rozmiaru sit i młynów, np. młynów walcowych lub łańcuchowych, zastosowanie zasobników wyrównawczych w celu kontroli zawrotu granulacji lub zastosowanie pomiaru i kontroli składu granulometrycznego produktu. BAT to zoptymalizowanie całkowitego zużycia energii do produkcji mocznika przez zastosowanie jednej lub połączenia następujących technik:

- dla istniejących instalacji odpędzania, kontynuowanie stosowania technologii odpędzania
- dla nowych instalacji, stosowanie procesów odpędzania z całkowitym recyklingiem
- dla istniejących konwencjonalnych instalacji z całkowitym recyklingiem, zmodernizowanie do technologii odpędzania tylko w przypadku istotnego wzrostu wydajności instalacji mocznika
- zwiększenie integracji cieplnej instalacji odpędzania
- zastosowanie kombinowanej technologii kondensacji i reakcji.

BAT to obróbka wszystkich gazów odlotowych z sekcji mokrych przez płukanie, przy uwzględnieniu dolnej granicy wybuchowości, i zawracaniu powstających roztworów amoniaku do procesu.

BAT to obniżenie emisji amoniaku i pyłu ze zbrylania lub granulacji oraz osiągnięcie poziomów emisji amoniaku w granicach 3 – 35 mg/Nm<sup>3</sup>, np. przez płukanie lub optymalizację warunków pracy wież zbrylających oraz powtórne wykorzystanie w zakładzie cieczy z płuczek. Jeżeli ciecz płuczająca może być powtórnie wykorzystana, to preferowane jest płukanie kwaśne, jeśli nie, to płukanie wodne. Przy optymalizacji

poziomów emisji do wartości wymienionych powyżej zakłada się, że osiągane są poziomy emisji pyłu w granicach 15 – 55 mg/Nm<sup>3</sup>, nawet przy płukaniu wodnym.

Gdy ścieki procesowe z obróbką lub bez nie są powtórnie wykorzystywane, BAT to obróbka ścieków procesowych np. przez desorpcję i hydrolizację oraz osiągnięcie poziomów podanych w tabeli X. Jeżeli w istniejących instalacjach poziomy nie mogą być osiągnięte, BAT ma przewidywać stosowanie dalszej biologicznej obróbki ścieków. BAT ma przewidywać również monitorowanie głównych parametrów wydajnościowych opisanych w pełnym tekście.

		NH <sub>3</sub>	Mocznik	
Obróbka ścieków poprocesowych	Nowe instalacje	1	1	ppm w/w
	Istniejące instalacje	<10	<5	

**Tabela 10: Poziomy BAT dla obróbki ścieków procesowych z produkcji mocznika**

### Produkcja AN/CAN

BAT to optymalizacja stadium zobojętniania/odparowania za pomocą połączenia następujących technik:

- wykorzystanie ciepła reakcji do wstępnego podgrzania HNO<sub>3</sub> i/lub odparowania NH<sub>3</sub>
- prowadzenie zobojętniania pod podwyższonym ciśnieniem i eksportowanie pary
- wykorzystanie wytworzonej pary do odparowania ANS
- odzyskanie ciepła resztkowego do chłodzenia wody procesowej
- wykorzystanie wytworzonej pary do obróbki kondensatów procesowych
- wykorzystanie ciepła reakcji do odparowania dodatkowej wody.

BAT to skuteczna i niezawodna kontrola pH, przepływu i temperatury. Możliwości poprawy funkcjonowania pod względem środowiska sekcji wykończeniowej, to zastosowanie chłodzenia produktów z użyciem zespołu płyt, zwracanie ciepłego powietrza do obiegu, dobranie odpowiedniego rozmiaru sit i młynów, np. młynów walcowych lub łańcuchowych, zastosowanie zasobników wyrównawczych w celu kontroli zawrotu granulacji lub zastosowanie kontroli i pomiaru składu granulometrycznego produktu.

BAT to obniżenie emisji pyłu z mielenia dolomitu do poziomów <10 mg/Nm<sup>3</sup> przez zastosowanie np. filtrów tkaninowych. Z powodu niewystarczającej bazy danych nie można było wyciągnąć wniosków dotyczących emisji do powietrza z zobojętniania, odparowywania, granulacji, zbrylania, suszenia, chłodzenia i kondycjonowania.

BAT to zwracanie wody procesowej w zakładzie lub poza zakładem oraz obróbka pozostałych ścieków w oczyszczalni biologicznej lub przy użyciu innej techniki osiągającej równorzędną wydajność usuwania.

### Produkcja SSP/TSP

BAT dla obróbki ścieków to zastosowanie BAT podanej w dokumencie referencyjnym na temat najlepszych dostępnych technik (BREF) dotyczącym powszechnych systemów obróbki/gospodarowania ściekami i gazami odpadowymi w

sektorze chemicznym. BAT to poprawa funkcjonowania sekcji wykończeniowej pod względem środowiskowym za pomocą jednej lub połączenia następujących technik:

- zastosowanie chłodzenia produktu z użyciem zespołu płyt
- zawrót ciepłego powietrza do obiegu
- dobranie odpowiedniego rozmiaru sit i młynów, np. młynów walcowych lub łańcuchowych
- zastosowanie zasobników wyrównawczych w celu kontroli zawrotu granulacji
- zastosowanie pomiaru składu granulometrycznego produktu w trybie bezpośrednim w celu kontroli zawrotu granulacji.

BAT to obniżenie emisji fluorków przez zastosowanie płuczek z odpowiednimi cieczami płuczającymi oraz osiągnięcie poziomów emisji fluorków w granicach 0,5 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> w przeliczeniu na HF. BAT to zmniejszenie objętości ścieków przez zwracanie cieczy płuczających tam, gdzie oprócz wytwarzania SSP lub TSP produkowany jest również zakwaszony fosforyt (PAPR). BAT dla produkcji SSP/TSP i produkcji wielocelowej to obniżenie emisji do powietrza z zubożniania, granulacji, suszenia, powlekania, chłodzenia przez zastosowanie poniższych technik oraz osiągnięcie poziomów emisji lub sprawności usuwania podanych w tabeli XI:

- cyklony i/lub filtry tkaninowe
- płukanie na mokro, np. płukanie kombinowane.

	Parametr	Poziom	Wydajność usuwania w %
		mg/Nm <sup>3</sup>	
Zubożnianie, granulacja, suszenie, powlekanie, chłodzenie.	NH <sub>3</sub>	5 – 30 <sup>x</sup>	
	Fluorek jako HF	1 – 5 <sup>xx</sup>	
	Pył	10 – 25	> 80
	HCl	4 – 23	
<sup>x</sup> Dolna część zakresu jest osiągnięta przy użyciu kwasu azotowego jako czynnika płuczającego, górna część jest osiągnięta przy użyciu innych kwasów jako czynnika płuczającego. W zależności od rzeczywistego produkowanego gatunku NPK (np. DAP), można się spodziewać wyższych poziomów emisji, nawet przy zastosowaniu płukania wielostopniowego. <sup>xx</sup> W przypadku produkcji DAP przy zastosowaniu płukania wielostopniowego z użyciem H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , można się spodziewać poziomów do 10 mg/Nm <sup>3</sup>			

**Tabela 11: Poziomy emisji do powietrza związane z zastosowaniem BAT dla produkcji SSP/TSP**

#### IV. Uwagi końcowe

Wymiana informacji na temat najlepszych dostępnych technik dla wytwarzania nieorganicznych związków w dużych ilościach – amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych została przeprowadzona w latach 2001 – 2006. Niniejszy dokument został opracowany na podstawie około 600 uwag zgłoszonych do pierwszego projektu i około 1100 uwag do drugiego projektu oraz w wyniku szeregu dodatkowych spotkań poświęconych finalizacji prac. Ostatecznie osiągnięto wysoki stopień konsensusu. Odnotowano dwie odrębne opinie.

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 (EIPPCB) o wszelkich wynikach badań mających znaczenie dla zakresu niniejszego dokumentu (patrz również przedmowa do niniejszego dokumentu).



# PRZEDMOWA

## 1. Status tego dokumentu

O ile nie stwierdzono inaczej, zawarte w tym dokumencie odniesienia do "Dyrektywy" oznaczają Dyrektywę Rady 96/61/EC "Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola" Ponieważ Dyrektywa odnosi się bezpośrednio do przepisów Wspólnoty dotyczących zdrowia i bezpieczeństwa w miejscu pracy, niniejszy dokument także jest z nimi zgodny.

Dokument ten jest częścią serii prezentującej wyniki wymiany informacji pomiędzy Państwami członkowskimi UE a gałęziami przemysłu związanymi z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT), oraz związanym z nimi monitoringiem i ulepszeniami. Został opublikowany przez Komisję Europejską zgodnie z Artykułem 16(2) Dyrektywy i dlatego w kwestii "najlepszych dostępnych technik" musi być rozpatrywany w zgodzie z Załącznikiem IV tej Dyrektywy.

## 2. Odpowiednie zobowiązania prawne związane z Dyrektywą IPPC oraz definicja BAT

W celu ułatwienia czytelnikowi zrozumienia kontekstu prawnego, w jakim dokument ten został stworzony, w przedmowie opisano niektóre z najważniejszych w kontekście tego dokumentu przepisów zawartych w Dyrektywie IPPC, w tym definicję "najlepszych dostępnych technik". Opis ten jest niepełny i służy tylko celom informacyjnym. Nie ma wartości prawnej i w żaden sposób nie zmienia ani nie narusza faktycznych przepisów Dyrektywy.

Celem Dyrektywy jest stworzenie spójnego zapobiegania i ochrony przeciwko zanieczyszczeniom powstającym w wyniku czynności wymienionych w Załączniku I, prowadząc do wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości. Podstawy prawne Dyrektywy odnoszą się do ochrony środowiska. W procesie jej wdrażania należy także wziąć pod uwagę inne cele wspólnoty, jak konkurencyjność przemysłu we Wspólnocie, w ten sposób przyczyniając się do zrównoważonego rozwoju.

Mówiąc dokładniej, umożliwi to stworzenie systemu dla pewnych kategorii instalacji przemysłowych, wymagając zarówno od obsługujących, jak i organów regulujących ogólnego spojrzenia na potencjalne zanieczyszczenia i zniszczenia wiążące się z tą instalacją. Ogólnym celem takiego zintegrowanego podejścia musi być ulepszenie zarządzania i kontroli procesów przemysłowych w celu zapewnienia wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości. Elementem centralnym tego podejścia jest ogólna zasada zawarta w Artykule 3 mówiąca, że operatorzy powinni zastosować wszystkie możliwe środki prewencyjne przeciwko zanieczyszczeniu, w szczególności poprzez zastosowanie najlepszych dostępnych technik pozwalających na ulepszenie działania w środowisku.

Termin "najlepsze dostępne techniki" zdefiniowano w Artykule 2 (11) Dyrektywy jako "najbardziej efektywny i zaawansowany etap rozwoju i metod prowadzenia danej działalności, który wskazuje możliwe wykorzystanie poszczególnych technik jako podstawy dla granicznych wielkości emisji mający na celu zapobieganie powstawaniu, a jeżeli nie jest to możliwe, ogólne ograniczenie emisji i oddziaływania na środowisko jako całość". W artykule 2(11) definicja ta jest uściślona w następujący sposób:

- a) „techniki” obejmują zarówno stosowane technologie, jak i sposób, w jaki dana instalacja jest projektowana, wykonywana, konserwowana, eksploatowana i wycofywana z eksploatacji;
- b) „dostępne techniki” to techniki o takim stopniu rozwoju, który pozwala na wdrożenie w danym sektorze przemysłu, zgodnie z istniejącymi warunkami ekonomicznymi i technicznymi, z uwzględnieniem kosztów i korzyści, nawet jeżeli techniki te nie są wykorzystywane lub opracowane w danym państwie członkowskim, o ile są one dostępne dla prowadzącego;
- c) „najlepsze” oznacza najbardziej efektywną technikę w osiąganiu wysokiego ogólnego poziomu ochrony środowiska jako całości.

Następnie, Załącznik IV Dyrektywy zawiera listę "Okoliczności, które należy uwzględnić, ogólnie lub w szczególnych przypadkach, przy ustalaniu najlepszych dostępnych technik mając na uwadze możliwe koszty i korzyści z zastosowania środka oraz zasady ostrożności i zapobiegania".

Okoliczności te zawierają informacje opublikowane przez Komisję zgodnie z Artykułem 16 (2).

Od właściwych organów odpowiedzialnych za wydawanie pozwoleń wymaga się uwzględnienie ogólnych zasad wytyczonych w Artykule 3 w trakcie wyznaczania warunków pozwolenia. Warunki te muszą uwzględniać graniczne wielkości emisji, uzupełnione lub zastąpione przez równoważne parametry lub środki techniczne, tam gdzie to odpowiednie. Zgodnie z Artykułem 9 (4) Dyrektywy, te graniczne wielkości emisji i równoważne parametry oraz środki techniczne muszą, bez uszczerbku dla zgodności z normami jakości środowiska, być oparte na najlepszych dostępnych technikach, bez zalecania żadnej techniki czy szczególnej technologii, lecz z uwzględnieniem technicznych właściwości danej instalacji, jej geograficznego położenia i lokalnych warunków środowiska. We wszystkich przypadkach warunki pozwolenia obejmują przepisy dotyczące minimalizacji zanieczyszczeń o dużym zasięgu i zanieczyszczeń o charakterze transgranicznym oraz muszą zapewniać wysoki poziom ochrony środowiska jako całości.

Państwa Członkowskie są zobligowane, zgodnie z Artykułem 11 Dyrektywy, aby właściwe organy śledziły lub były informowane o zmianach w zakresie najlepszych dostępnych technik.

### **3. Cel tego dokumentu**

W Artykule 16(2) tej Dyrektywy wymagane jest, aby Komisja organizowała " między państwami członkowskimi a zainteresowanymi działami przemysłu wymianę informacji na temat najlepszych dostępnych technik, związanego z nimi monitorowania oraz zmian w przedmiotowym zakresie" oraz publikacja wyników tej wymiany.

Cel tej wymiany informacji jest określony w Preambule 25 Dyrektywy, która mówi, że "rozwój i wymiana na poziomie wspólnotowym informacji dotyczących najlepszych dostępnych technik powinna pomóc przywrócić równowagę technologiczną we Wspólnocie, wspierać ogólnoswiatowe upowszechnianie granicznych wielkości emisji oraz technik stosowanych we Wspólnocie oraz powinna pomóc państwom członkowskim w skutecznym wykonaniu niniejszej dyrektywy.

Komisja (DG do spraw Środowiska) stworzyła forum wymiany informacji (IEF) w celu wsparcia pracy opisanej w Artykule 16 (2) oraz szereg zespołów technicznych pracujących w ramach IEF. Zarówno IEF, jak i zespoły techniczne mają reprezentantów z Państw Członkowskich oraz przemysłu, zgodnie z wymaganiami Artykułu 16 (2).

Celem tej serii dokumentów jest odpowiednie odzwierciedlenie wymiany informacji, która odbyła się zgodnie z wymaganiami Artykułu 16 (2) oraz dostarczenie organom zezwalającym informacji, które należy uwzględnić określając warunki udzielania zezwoleń. Dostarczając odpowiednich informacji dotyczących najlepszych dostępnych technik, dokumenty te powinny być wartościowymi narzędziami wspomagającymi działanie w środowisku.

#### **4. Źródła informacji**

W dokumencie tym zawarto podsumowanie informacji zebranych z wielu źródeł, w tym w szczególności ekspertyz przeprowadzonych przez zespoły powołane w celu wspierania pracy Komisji, sprawdzanych przez służby Komisji. Dziękujemy za wszelkie zaangażowanie w te prace.

#### **5. Treść oraz zastosowanie tego dokumentu**

Informacje zawarte w tym dokumencie są przeznaczone do wykorzystania przy określaniu BAT w danych przypadkach. Podczas określania BAT i ustalania warunków zezwolenia opartych na BAT, należy zawsze uwzględniać cel ogólny, jakim jest osiągnięcie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości.

W pozostałej części tego działu opisano rodzaj informacji zawartych w każdym dziale tego dokumentu.

W Rozdziałach X.1 i X.2 znajdują się ogólne informacje dotyczące danego sektora przemysłowego oraz dotyczące procesów przemysłowych stosowanych w ramach tego sektora. W rozdziale X.3 znajdują się dane i informacje dotyczące bieżących poziomów emisji i zużycia, odzwierciedlających sytuację w istniejących instalacjach w trakcie pisania.

W rozdziale X.4 opisano szczegółowo redukcję emisji oraz inne techniki uznawane za najodpowiedniejsze do określenia BAT i warunków zezwolenia opartych na BAT. W informacjach tych zawierają się poziomy zużycia i emisji, jakie można osiągnąć stosując tę technikę, pewien zarys kosztów oraz kwestii kampanii łączonej związanej z techniką, oraz zakres w jakim technikę można zastosować na obszarze instalacji wymagających pozwoleń IPPC, np nowych, istniejących lub małych instalacji. Nie uwzględniono technik powszechnie uważanych za przestarzałe.

W Rozdziale X.5 przedstawiono techniki oraz poziomy emisji i zużycia, które uznaje się za zgodne z BAT w sensie ogólnym. Zatem celem jest zapewnienie ogólnych wskazań dotyczących poziomów emisji i zużycia, które można uznać za odpowiedni punkt odniesienia pomocny przy określeniu warunków zezwolenia opartych na BAT lub w celu stworzenia ogólnych wiążących zasad zgodnych z Artykułem 9 (8). Należy jednakże podkreślić, że dokument ten nie sugeruje wartości granicznych emisji. Określenie odpowiednich warunków zezwolenia będzie zawierało wzięcie pod uwagę lokalnych czynników związanych z danym miejscem, jak na przykład techniczne cechy charakterystyczne danej instalacji, jej geograficznego położenia i lokalnych warunków środowiska. W przypadku istniejących instalacji, należy także

uwzględnić ekonomiczną i techniczną wykonalność ich zaktualizowania. Nawet pojedyncze cele zapewniania wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości zwykle wiążą się z podejmowaniem ocen typu "coś za coś" pomiędzy różnymi rodzajami wpływu na środowisko, a oceny te są często związane z lokalnymi kwestiami.

Chociaż podjęto próbę odniesienia się do tych kwestii, niemożliwe jest całkowite ich rozpatrzenie w tym dokumencie. Dlatego techniki i poziomy przedstawione w rozdziale 5 niekoniecznie mają zastosowanie w przypadku wszystkich instalacji. Z drugiej strony, konieczność zapewnienia wysokiego poziomu ochrony środowiska, w tym minimalizacja zanieczyszczeń o dużym zasięgu i zanieczyszczeń o charakterze transgranicznym oznacza, że warunków zezwolenia nie można ustalać na podstawie czysto lokalnych przesłanek. Dlatego całkowite uwzględnienie przez organy zezwalające informacji zawartych w tym dokumencie jest sprawą najwyższej wagi.

Ponieważ najlepsze dostępne techniki z czasem ulegają zmianom, dokument ten zostanie odpowiednio sprawdzony i uaktualniony. Wszelkie komentarze i sugestie należy kierować do Europejskiego Urzędu IPPC przy Instytucie Przyszłościowych Studiów Technologicznych pod następującym adresem:

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, Spain

Telefon: +34 95 4488 284

Fax: +34 95 4488 426

e-mail: [JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu](mailto:JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu)

Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Zawartość	
STRESZCZENIE.....	i
PRZEDMOWA.....	15
ZAKRES.....	31
1.....	32
1.1.....	32
1.1.1.....	32
1.1.2 Kwestie środowiskowe.....	35
1.1.2.1 Zużycie energii i emisje gazów cieplarnianych.....	35
1.1.2.2 Eksport energii.....	36
1.1.2.3 Wysokie natężenie przepływu gazu spalinowego.....	37
1.1.2.4 Duża ilość produktów ubocznych.....	37
1.1.2.5 Kwestie powstałe z zanieczyszczeń surowców.....	38
1.1.2.6 Kwestie bezpieczeństwa.....	38
1.2 Zintegrowane tereny produkcji.....	40
1.2.1 Przegląd.....	40
1.2.2 Niektóre przykłady.....	40
1.2.3 Dostawa pary i elektryczności.....	44
1.2.3.1 Turbiny parowe i sieć parowa.....	44
1.2.3.2 Eksporterzy i konsumenci na zintegrowanym terenie produkcji.....	46
1.3 Przegląd poziomów emisji i zużycia.....	46
1.4 Typowe techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT.....	46
1.4.1 Zwiększenie integracji procesów (1).....	47
1.4.2 Zwiększenie integracji procesów (2).....	49
1.4.3 Postępowanie w przypadku powstania nadmiaru pary.....	50
1.4.4 Wymiana starych zaworów PRDS (zaworów redukcji ciśnienia i chłodzenia pary po przegrzaniu).....	51
1.4.5 Optymalizacja/konserwacja pomp próżniowych.....	52
1.4.6 Bilanse masy.....	54
1.4.7 Odzysk NO <sub>x</sub> ze spalin.....	55
1.4.8 Techniki opisane gdzie indziej w tym dokumencie.....	56
1.4.9 Środowiskowe instrumenty administracyjne.....	57
1.5 Powszechnie dostępne najlepsze techniki ( <i>ang. Common BAT</i> ).....	66
1.5.1 Powszechne najlepsze dostępne techniki (BAT) w przemyśle nieorganicznych związków wytwarzanych w dużych ilościach – amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych (LVIC-AAF).....	68
1.5.2 Najlepsze dostępne techniki (BAT) dla zarządzania środowiskowego.....	69
2. AMONIAK.....	71
2.1 Informacje ogólne.....	71
2.2 Wykorzystanie procesy i techniki.....	73
2.2.1 Przegląd.....	73
2.2.2 Wydajność produkcji amoniaku.....	74
2.2.2.1 Amoniak.....	74
2.2.2.2 Dwutlenek węgla.....	74
2.2.2.3 Siarka.....	74
2.2.2.4 Para wodna.....	75
2.2.3 Konwencjonalne reformowanie parowe.....	75
2.2.3.1 Odsiarczanie.....	76
2.2.3.2 Reformowanie pierwotne.....	77
2.2.3.3 Reformowanie wtórne.....	78
2.2.3.4 Konwersja.....	79
2.2.3.5 Usuwanie CO <sub>2</sub> .....	79
2.2.3.6 Metanizacja.....	80
2.2.3.7 Sprężanie.....	80
2.2.3.8 Synteza amoniaku.....	81
2.2.3.9 Układy parowe i energetyczne.....	81
2.2.4 Częściowe utlenianie.....	82
2.2.4.1 Instalacja do rozdzielania składników powietrza.....	83
2.2.4.2 Proces zgazowania ciężkich węglowodorów.....	83

2.2.4.3	Usuwanie sadzy.....	84
2.2.4.4	Zgazowanie węgla.....	84
2.2.4.5	Usuwanie siarki.....	85
2.2.4.6	Konwersja.....	85
2.2.4.7	Usuwanie CO <sub>2</sub> .....	85
2.2.4.8	Przemywanie ciekłym azotem.....	86
2.2.4.9	Synteza amoniaku.....	86
2.2.4.10	Kompresja, układy parowe i energetyczne.....	86
2.2.5	Rozruch/wyłączanie oraz wymiana katalizatora.....	86
2.2.6	Sprzęt do składowania i transportu.....	87
2.3	Obecne poziomy emisji i zużycia.....	88
2.3.1	Zużycie energii.....	88
2.3.1.1	Porównanie poziomów zużycia energii.....	88
Tabela 25: Poziomy zużycia energii w procesie produkcji amoniaku		90
2.3.2	Emisja NO <sub>x</sub> .....	91
2.3.3	Inne poziomy zużycia.....	93
2.3.4	Poziomy innych emisji.....	94
2.4	Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy wyborze najlepszych dostępnych technik (BAT).....	98
2.4.1	Zaawansowane procesy konwencjonalne.....	98
2.4.2	Procesy ze zmniejszonym reformowaniem pierwotnym i ze zwiększoną ilością powietrza technicznego.....	100
2.4.3	Reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła.....	102
2.4.4	Modernizacja: wzrost maksymalnej wydajności produkcji oraz wydajności energetycznej.....	104
2.4.5	Reformowanie wstępne.....	106
2.4.6	Audyty energetyczne.....	107
2.4.7	Zaawansowany system kontroli procesu.....	110
2.4.8	Wykorzystanie turbiny gazowej do napędzania sprężarki powietrza technicznego.....	111
2.4.9	Połączenie instalacji Clausa z obróbką gazu resztkowego.....	112
2.4.10	Selektywna redukcja niekatalityczna (SRNK) w piecu do reformowania pierwotnego.....	113
2.4.11	Ulepszone układy usuwania CO <sub>2</sub> .....	115
2.4.12	Podgrzewanie wstępne powietrza do spalania.....	116
2.4.13	Odsiarczanie w niskiej temperaturze.....	117
2.4.14	Konwersja z przesunięciem izotermicznym.....	118
2.4.15	Zastosowanie katalizatora o drobnej granulacji w konwerterach amoniaku.....	119
2.4.16	Stripping oraz recykling kondensatów procesowych.....	120
2.4.17	Katalizator o niskim ciśnieniu do syntezy amoniaku.....	121
2.4.18	Wykorzystanie katalizatora odpornego na zatrucia siarką w reakcji gazu syntezowego z częściowego utleniania.....	122
2.4.19	Wymywanie ciekłym azotem w celu ostatecznego oczyszczenia gazu syntezowego.....	123
2.4.20	Chłodzenie pośrednie reaktora syntezy amoniaku.....	124
2.4.21	Odzyskiwanie wodoru z gazów płuczkowych z pętli syntezy amoniaku.....	125
2.4.22	Usuwanie amoniaku z gazów płuczkowych i dławienia w zamkniętym obiegu.....	126
2.4.23	Palniki niskiego stężenia NO <sub>x</sub> .....	127
2.4.24	Odzyskiwanie metalu oraz kontrolowana utylizacja zużytych katalizatorów.....	128
2.4.25	Obsługa rozruchu, wyłączania oraz nieprawidłowości pracy zakładu.....	129
2.4.26	Produkcja amoniaku przy wykorzystaniu wodoru z hydrolizy wody.....	131
2.5	Najlepsze dostępne techniki dotyczące amoniaku.....	132
3	KWAS AZOTOWY.....	134
3.1	Informacje ogólne.....	134
3.2	Stosowane procesy i techniki.....	136
3.2.1	Przegląd.....	136
3.2.2	Przygotowanie surowca.....	136
3.2.3	Utlenianie NH <sub>3</sub> .....	136
3.2.4	Utlenianie NO oraz absorpcja w H <sub>2</sub> O.....	137
3.2.5	Właściwości gazu resztkowego oraz obniżenie emisji.....	140

3.2.6	Wyływ energii .....	140
3.2.7	Produkcja skoncentrowanego kwasu azotowego .....	141
3.3	Obecne poziomy emisji i zużycia .....	142
3.4	Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT .....	151
3.4.1	Działanie katalizatora utleniania oraz długość kampanii .....	151
3.4.2	Optymalizacja etapu utleniania .....	154
3.4.3	Alternatywne katalizatory utleniania .....	156
3.4.4	Optymalizacja etapu absorpcji .....	158
3.4.5	Rozkład N <sub>2</sub> O poprzez wydłużenie komory reaktora .....	163
3.4.6	Rozpad katalityczny N <sub>2</sub> O w reaktorze utleniania.....	166
3.4.7	Połączone obniżenie zawartości NO <sub>x</sub> i N <sub>2</sub> O w gazach resztkowych.....	170
3.4.8	Nieselektywna redukcja katalityczna (SNCR) NO <sub>x</sub> oraz N <sub>2</sub> O w gazie resztkowym .....	173
3.3.9	Selektywna redukcja katalityczna NO <sub>x</sub> (SCR).....	176
3.4.10	Dodawanie H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na ostatnim etapie absorpcji.....	179
3.4.11	Obniżenie emisji NO <sub>x</sub> podczas rozruchu/wyłączenia.....	181
3.5	Najlepsze dostępne techniki dotyczące kwasu azotowego .....	184
3.6	Nowe techniki w produkcji kwasu azotowego .....	186
3.6.1	Połączone obniżenie zawartości NO <sub>x</sub> oraz N <sub>2</sub> O z dodatkiem węglowodorów .....	186
4	KWAS SIARKOWY .....	188
4.1	Informacje ogólne .....	188
4.2	Wykorzystywane procesy i techniki.....	194
4.2.1	Przegląd .....	194
4.2.2	Katalizatory .....	198
4.2.3	Źródła siarki oraz produkcja SO <sub>2</sub> .....	199
4.2.3.1	Spalanie siarki .....	199
4.2.3.2	Regeneracja zużytych kwasów .....	199
4.2.3.3	Prażenie pirytu .....	200
4.2.3.4	Kwas zużyty w produkcji TiO <sub>2</sub> oraz w prażeniu siarczanów metali .....	200
4.2.3.5	Produkcja metali nieżelaznych .....	201
4.2.3.6	Inne źródła surowego gazu.....	202
4.2.4	Obróbka gotowego kwasu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	204
4.3	Obecny poziom emisji i zużycia.....	205
4.4	Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy wyborze najlepszych dostępnych technik (BAT) .....	214
4.4.1	Absorpcja pojedyncza/pojedynczego kontaktu .....	214
4.4.2	Absorpcja podwójna/podwójnego kontaktu .....	216
4.4.3	Dodanie piątego złoża katalizatora do procesu podwójnego kontaktu.....	219
4.4.4	Wykorzystanie katalizatora aktywowanego cezem.....	222
4.4.5	Zmiana absorpcji pojedynczej na podwójną .....	225
4.4.6	Wymiana konwerterów o ceglanych łukach .....	226
4.4.7	Zwiększenie stosunku O <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> w gazie wlotowym.....	227
4.4.8	Kataliza na mokro .....	229
4.4.9	Połączona kataliza na mokro i na sucho.....	232
4.4.10	Kombinacja SCR oraz katalizy na mokro .....	233
4.4.11	Oczyszczanie gazu surowego .....	234
4.4.12	Zapobieganie stratom aktywności katalizatora .....	235
4.4.13	Utrzymywanie wydajności wymiennika ciepła.....	237
4.4.14	Monitorowanie poziomów SO <sub>2</sub> .....	237
4.4.15	Odzyskiwanie energii i jej wyływ.....	239
4.4.16	Ograniczenie oraz obniżanie emisji SO <sub>3</sub> .....	244
4.4.17	Ograniczanie emisji NO <sub>x</sub> .....	246
4.4.18	Obróbka wód odpadowych.....	247
4.4.19	Płuczka gazu resztkowego przy użyciu NH <sub>3</sub> .....	248
4.4.20	Płuczka gazu resztkowego przy użyciu ZnO.....	249
4.4.21	Obróbka gazu resztkowego: Proces sulfacydowy .....	249
4.4.22	Płuczka gazu resztkowego H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	250
4.4.23	Usuwanie Hg z gazów procesowych.....	252
4.5	Najlepsze dostępne techniki dotyczące kwasu siarkowego.....	253

5	KWAS FOSFOROWY .....	255
5.1	Informacje ogólne .....	255
5.2.	Wykorzystywane procesy i techniki.....	256
5.2.1	Przegląd.....	256
5.2.2	Proces na mokro.....	256
5.2.2.1	Materiały surowe.....	259
5.2.2.2	Rozdrabnianie .....	263
5.2.2.3	Rekrystalizacja.....	263
5.2.2.4	Odparowywanie .....	263
5.2.2.5	Produkt uboczny: fosfogips.....	264
5.2.2.6	Produkt uboczny: kwas fluorokrzemowy .....	264
5.3	Obecne poziomy emisji oraz zużycia .....	265
5.4	Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT .....	269
5.4.1	<b>Proces dwuwodny (DH)</b> .....	269
5.4.2	Proces półwodny (HH).....	271
5.4.3	Proces rekrystalizacji pół/dwuhydratu, filtracja jednoetapowa .....	273
5.4.4	Proces rekrystalizacji pół/dwuhydratu, filtracja dwuetapowa .....	275
5.4.5	Proces rekrystalizacji dwu/półhydratu, filtracja dwuetapowa.....	277
5.4.6	Repulpacja.....	278
5.4.7	Odzyskiwanie i obniżanie zawartości fluorku.....	280
5.4.8	Odzyskiwanie i obniżanie zawartości pyłu w procesie rozdrabniania .....	282
5.4.9	Wybór fosforytu (1) .....	284
5.4.10	Wybór fosforytu (2) .....	286
5.4.11	Usuwanie kadmu z $H_3PO_4$ przy pomocy ekstrakcji z reakcją chemiczną .....	287
5.4.12	Wykorzystanie separatorów cząstek porywanych.....	289
5.4.13	Możliwości utylizacji oraz waloryzacji fosfogipsu .....	289
5.4.14	Wzbogacanie fosfogipsu .....	292
5.4.15	Proces termiczny .....	294
5.5	Najlepsze dostępne techniki przy produkcji kwasu fosforowego.....	298
6.	KWAS FLUOROWODOROWY .....	300
6.1	Informacje ogólne .....	300
6.2	Wykorzystywane procesy i techniki.....	300
6.2.1	Przegląd .....	300
6.2.2	Fluoryt.....	301
6.2.3	Etap reakcji oraz możliwości zwiększania wydajności .....	302
6.2.4	Obróbka gazu procesowego .....	304
6.2.5	Obróbka gazu resztkowego .....	306
6.2.6	Anhydryt jako produkt uboczny.....	306
6.2.7	Składowanie oraz przenoszenie gotowych produktów.....	306
6.3	Obecne poziomy zużycia i emisji.....	307
6.3.1	<b>Poziomy zużycia</b> .....	307
6.3.2	Poziomy emisji do powietrza .....	308
6.3.3	Odpady ciekłe i stałe .....	310
6.4	Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT .....	311
6.4.1	<b>Układ przekazywania ciepła</b> .....	311
6.4.2	Odzyskiwanie energii z ogrzewania pieca .....	313
6.4.3	Waloryzacja anhydrytu .....	314
6.4.4	Waloryzacja kwasu fluorokrzemowego .....	315
6.4.5	Kalcynowanie minerału .....	316
6.4.6	Pluczka gazu resztkowego: fluorki .....	317
6.4.7	Pluczka gazu resztkowego: fluorki oraz $SO_2$ i $CO_2$ .....	320
6.4.8	Obniżenie emisji pyłu z suszenia, przenoszenia oraz składowania .....	321
6.4.9	Obróbka wody odpadowej .....	323
6.4.10	Proces obróbki kwasu fluorokrzemowego .....	323
6.5	Najlepsze dostępne techniki dotyczące kwasu fluorowodorowego.....	325
7	NAWOZY NPK ORAZ AZOTAN WAPNIA (AN).....	327
7.1	Informacje ogólne .....	327
7.2	Stosowane procesy i techniki .....	329
7.2.1	329	



7.2.2	Roztworzenie fosforytu .....	330
7.2.2.1	Metoda nitrofosfatowa .....	330
7.2.3	Zobojętnianie bezpośrednie (reaktor rurowy) .....	331
7.2.4	Zobojętnianie wstępne .....	331
7.2.5	Granulacja bębnowa z wysycaniem amoniakiem .....	331
7.2.6	Formowanie cząsteczek oraz kondycjonowanie (doprowadzenie wyrobu do pożądanego stanu).....	332
7.2.7	Konwersja $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ do AN i wapna .....	332
7.2.8	Produkcja fosforanów amonu .....	333
7.2.9	Źródła emisji zanieczyszczeń do powietrza oraz obróbka gazów spalinowego.....	333
7.3	Obecne poziomy emisji i zużycia.....	335
7.4	Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT .....	342
7.4.1	Obniżenie do minimum tworzenia się $\text{NO}_x$ .....	342
7.4.2	Formowanie cząstek (1): sferoidyzacja.....	342
7.4.3	Formowanie cząstek (2): granulacja bębnowa .....	344
7.4.4	Formowanie cząstek (3): kolumna granulacyjna.....	346
7.4.5	Chłodnica płytowa .....	347
7.4.6	Recykling ciepłego powietrza .....	351
7.4.7	Optymalizacja współczynnika powrotu (recyklingu) do granulacji .....	353
7.4.8	Konwersja $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ do CN (azotan wapnia) .....	354
7.4.9	Wielostopniowa płuczka gazów odlotowych zawierających $\text{NO}_x$ .....	355
7.4.10	Połączona obróbka gazów odpadowych ze zobojętniania, odparowywania oraz granulacji.....	358
7.4.11	Recykling płynów płuczkowych i wymywających .....	361
7.4.12	Obróbka wody odpadowej .....	362
7.5	Najlepsze dostępne techniki przy produkcji nawozów NPK.....	364
8.	MOCZNIK I RSM .....	367
8.1	Informacje ogólne .....	367
8.2	Wykorzystywane procesy i techniki.....	368
8.2.1	Mocznik .....	368
8.2.1.1	Formowanie cząstek.....	370
8.2.2	RSM.....	371
8.3	Obecne poziomy emisji i zużycia.....	372
8.4	Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT .....	382
8.4.1	Konwencjonalny proces całkowitego recyklingu.....	382
8.4.2	Proces odpędzania $\text{CO}_2$ .....	384
8.4.3	Proces odpędzania $\text{NH}_3$ .....	385
8.4.4	Proces izobaryczny z podwójną recykulacją (IDR).....	387
8.4.5	Bezpieczne wymywanie $\text{NH}_3$ ze strumienia czynników obojętnych .....	388
8.4.6	Przekierowanie drobin do stężonego roztworu mocznika.....	389
8.4.7	Modernizacja tradycyjnych zakładów z wprowadzeniem technologii odpędzania .....	390
8.4.8	Integracja cieplna w instalacjach odpędzania .....	392
8.4.9	Kondensacja połączona z reakcją w jednym naczyniu.....	394
8.4.10	Obniżenie do minimum emisji $\text{NH}_3$ z granulacji .....	396
8.4.11	Obróbka gazów odpadowych z granulacji kolumnowej i mechanicznej.....	397
8.4.12	Obróbka wody technologicznej.....	399
8.4.13	Monitorowanie kluczowych parametrów produkcji.....	401
8.4.14	RSM: odpędzanie $\text{CO}_2$ przy częściowym recyklingu .....	403
8.5	Najlepsze dostępne techniki przy produkcji mocznika i RSM .....	403
9	Nawozy AN i CAN.....	405
9.1	Informacje ogólne .....	405
9.2	Wykorzystywane procesy i techniki.....	407
9.2.1	Przegląd .....	407
9.2.2	Zobojętnianie .....	408
9.2.3	Odparowywanie .....	409
9.2.4	Oczyszczanie pary procesowej .....	409
9.2.5	Granulacja kolumnowa i mechaniczna .....	410
9.2.5.1	Granulacja kolumnowa .....	410

9.2.5.2	Granulacja mechaniczna .....	410
9.2.6	Chłodzenie .....	411
9.2.7	Kondycjonowanie .....	411
9.3	Obecne poziomy emisji i zużycia.....	412
9.4	Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT .....	416
9.4.1	Optymalizacja układu zubożniania .....	416
9.4.2	Odzyskiwanie pozostałości ciepła do chłodzenia wody technologicznej.....	418
9.4.3	Względy energetyczne i eksport pary .....	419
9.4.4	Oczyszczanie pary oraz obróbka/recykling kondensatów.....	421
9.4.5	Granulacja autotermiczna.....	423
9.4.6	Obróbka gazu odpadowego.....	424
9.5	Najlepsze dostępne techniki przy produkcji AN/CAN.....	425
10	<b>SUPERFOSFATY</b> .....	427
10.1	Informacje ogólne .....	427
10.2	Wykorzystywane procesy i techniki.....	428
10.2.1	Przegląd .....	428
10.2.2	Surowce .....	428
10.3	Obecne poziomy emisji i zużycia.....	431
10.4	Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT .....	435
10.4.1	Unikanie rozproszonej emisji z utwardzania.....	435
10.4.2	Odzyskiwanie i obniżanie zawartości pyłu w czasie rozdrabniania minerału.....	436
10.4.3	Odzyskiwanie i obniżanie zawartości fluorku.....	436
10.4.4	Ponowne wykorzystanie płynów płuczkowych w procesie .....	437
10.5	Najlepsze dostępne techniki przy produkcji superfosfatów .....	438
11	<b>UWAGI KOŃCOWE</b> .....	440
11.1	Jakość wymiany informacji.....	440
11.2	Zalecenia do dalszej pracy .....	441
12	<b>ODNIESIENIA DO LITERATURY</b> .....	443
13	<b>GLOSARIUSZ</b> .....	450
14	<b>ZAŁĄCZNIKI</b> .....	458
14.1	Kosztorys modernizacji zakładu produkcji H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	458

Rysunek 1: Ogólny zarys granic i połączeń między dziedzinami przemysłu LVIC-AAF .....	iii
Rysunek 2: Przykład A do portfolio oraz względne zdolności nawozów opartych na azotanie .....	41
Rysunek 3: Dwa przykłady do portfolio oraz względne zdolności nawozów opartych na fosforanie .....	42
Rysunek 4: Przykład B do portfolio oraz względne zdolności nawozów opartych na azotanie .....	42
Rysunek 5: Przegląd granic i łączników pomiędzy przemysłami LVIC-AAF.....	43
Rysunek 6: Przykład systemu parowego (lub siatki parowej) w zakładzie przemysłowym nawozów .....	45
Rysunek 7: Podgrzewanie BFW parą z zakładu produkcji saletry amonowej (AN).....	48
Rysunek 8: Odzysk NO <sub>x</sub> ze spalin za pomocą scrubber cascade.....	56
Rysunek 9: Przykład części radiacyjnej pieca oraz pieca do reformingu wtórnego .....	78
Rysunek 10: Produkcja NH <sub>3</sub> przy użyciu utleniania częściowego .....	83
Rysunek 11: Produkcja kwasu azotowego w niektórych krajach europejskich w latach 1997 i 2003 .....	134
Rysunek 12: Schemat produkcji HNO <sub>3</sub> .....	139
Rysunek 13: Związek wykazany doświadczalnie między indywidualnymi poziomami emisji N <sub>2</sub> O a koncentracją N <sub>2</sub> O w gazach resztkowych.....	143
Rysunek 14: Widoczna zależność między wydajnością palnika amoniaku a temperaturą w ciśnieniu 1 bar i 4 bar.....	154
Rysunek 15: Zastosowane ciśnienie absorpcji oraz odpowiadający im poziom NO <sub>x</sub> w gazach resztkowych .....	159
Rysunek 16: Rozkład N <sub>2</sub> O poprzez wydłużenie komory reaktora .....	163
Rysunek 17: Poziomy emisji N <sub>2</sub> O osiągnięte w zakładzie przedstawionym w przykładzie.....	164
Rysunek 18: Rozpad katalityczny N <sub>2</sub> O w reaktorze utleniania .....	166
Rysunek 19: Połączone obniżenie zawartości NO <sub>x</sub> oraz N <sub>2</sub> O.....	170
Rysunek 20: Emisja N <sub>2</sub> O przed i po wdrożeniu połączonego usuwania zanieczyszczeń z gazu resztkowego .....	171
Rysunek 21: Wydajność usuwania NO <sub>x</sub> przy użyciu SCR w zakładach produkcji HNO <sub>3</sub> .....	177
Rysunek 22: Przegląd linii produkcji kwasu azotowego w przykładowym zakładzie .....	179
Rysunek 23: Połączone obniżenie zawartości NO <sub>x</sub> oraz N <sub>2</sub> O z dodatkiem węgłowodoru .....	186
Rysunek 24: Wykres wielkości zakładów w krajach UE-25 w 2004 .....	188
Rysunek 25: Przegląd głównych surowców, konsumentów oraz schemat obiegu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	193
Rysunek 26: Schemat produkcji H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	194
Rysunek 27: Schemat budowy konwerterów wykorzystujących łuki ceglane (lewy) oraz rury rdzeniowe (prawy) .....	196
Rysunek 28: Przykład absorbera do absorpcji ostatecznej.....	196
Rysunek 29: Schemat przykładowego zakładu produkcji kwasu siarkowego (widok z góry) .....	197
Rysunek 30: 99,5 – 99,9 % stopień konwersji oraz poziom SO <sub>2</sub> w gazie resztkowym w zależności od zawartości SO <sub>2</sub> przed 1 złożem .....	205
Rysunek 31: 98,7 – 99,5 % stopień konwersji oraz poziom SO <sub>2</sub> w gazie resztkowym w zależności od zawartości SO <sub>2</sub> przed 1 złożem .....	206
Rysunek 32: Związek między stopniem konwersji SO <sub>2</sub> a ilością jednostkową SO <sub>2</sub> w gazie resztkowym.....	207
Rysunek 33: Przykład absorpcji pojedynczej/pojedynczego kontaktu.....	214
Rysunek 34: Przykład zakładu wykorzystującego absorpcję podwójną/podwójnego kontaktu (2+2) .....	216
Rysunek 35: Stężenie wlotowe SO <sub>2</sub> oraz stopień konwersji przy produkcji opierającej się na spalaniu siarki .....	217
Rysunek 36: Stężenie wlotowe SO <sub>2</sub> oraz stopień konwersji przy produkcji opartej na prażeniu Zn.....	218
Rysunek 37: Schemat produkcji kwasu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (metodą mokrą przy wykorzystaniu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	258
Rysunek 38: Wykorzystanie parownika o obiegu wymuszonym do stężania H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	264
Rysunek 39: Schemat procesu dwuwodnego .....	269
Rysunek 40: Schemat procesu półwodnego .....	271
Rysunek 41: Schemat procesu rekrytalizacji półwodnej .....	273
Rysunek 42: Schemat procesu rekrytalizacji pół/dwuhydratu z wykorzystaniem filtracji dwuetapowej.....	275

Rysunek 43: Proces rekrytalizacji dwu/pólhydratu z użyciem filtracji dwuetapowej .....	277
Rysunek 44: Schemat procesu repulpacji.....	278
Rysunek 45: Schemat produkcji kwasu HF.....	303
Rysunek 46: Zwiększanie wydajności danego pieca oraz dopływ/odzyskiwanie energii .....	304
Rysunek 47: Schemat obróbki gazów procesowych .....	305
Rysunek 48: Schemat procesu obróbki kwasu fluorokrzemowego .....	324
Rysunek 49: Schemat produkcji nawozów NPK z fosforytu lub SSP/TSP.....	329
Rysunek 50: Schemat procesu wykorzystującego kwas azotowo-fosforowy .....	331
Rysunek 51: Przykładowy płytowy wymiennik ciepła .....	348
Rysunek 52: Schemat recykling ciepłego powietrza .....	351
Rysunek 53: Wielostopniowa płuczka gazów odlotowych zawierających NOx.....	356
Rysunek 54: Połączona obróbka gazów odpadowych z produkcji nawozów NPK.....	358
Rysunek 55: Schemat produkcji mocznika w procesie całkowitego recyklingu .....	370
Rysunek 56: Schemat produkcji roztworu RSM .....	371
Rysunek 57: Przykład obróbki wody technologicznej .....	399
Rysunek 58: Schemat produkcji AN oraz produktów powiązanych .....	407
Rysunek 59: Schemat produkcji superfosfatów obejmujący przykładowy układ obniżania zawartości zanieczyszczeń w gazach odpadowych .....	430

Tabela 1: Poziomy emisji NO <sub>x</sub> związane z BAT dla produkcji amoniaku .....	8
Tabela 2: Poziomy zużycia energii związane z BAT dla produkcji amoniaku .....	8
Tabela 3: Poziomy emisji N <sub>2</sub> O związane z zastosowaniem BAT dla produkcji HNO <sub>3</sub> .....	8
Tabela 4: Poziomy emisji NO <sub>x</sub> związane z zastosowaniem BAT dla produkcji HNO <sub>3</sub> .....	9
Tabela 5: Stopnie konwersji i poziomy emisji SO <sub>2</sub> związane z BAT dla produkcji H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	9
Tabela 6: Poziomy emisji SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> związane z BAT dla produkcji H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	9
Tabela 7: Osiągalne poziomy zużycia związane z BAT dla produkcji HF .....	9
Tabela 8: Osiągalne poziomy emisji związane z BAT dla produkcji HF .....	9
Tabela 9: Poziomy emisji do powietrza związane z zastosowaniem BAT dla produkcji NPK .....	10
Tabela 10: Poziomy BAT dla obróbki ścieków procesowych z produkcji mocznika .....	12
Tabela 11: Poziomy emisji do powietrza związane z zastosowaniem BAT dla produkcji SSP/TSP .....	13
Tabela 12: Przegląd produktów, surowców i głównych środowiskowych kwestii .....	33
Tabela 13: Tabela 1.2: Przykłady dla nie nawozowych zastosowań niektórych produktów .....	35
Tabela 14: Rozważania na temat eksportu energii .....	36
Tabela 15: Examples for emission volume flows .....	37
Tabela 16: Przegląd eksporterów netto oraz konsumentów netto energii zintegrowanego terenu produkcji .....	46
Tabela 17: Wyszczególnione informacje nt. każdej techniki opisanej w niniejszym dziale .....	47
Tabela 18: Przykład bilansu CO <sub>2</sub> .....	54
Tabela 19: Zakłady produkcji amoniaku w Unii Europejskiej .....	72
Tabela 20: Procesy oraz surowce wykorzystywane przy produkcji amoniaku .....	73
Tabela 21: Różnice kosztów oraz całkowitego zapotrzebowania na energię przy produkcji amoniaku .....	74
Tabela 22: Produkcja NH <sub>3</sub> w procesie konwencjonalnego reformowania parowego .....	76
Tabela 23: Przegląd niektórych procesów usuwania CO <sub>2</sub> .....	80
Tabela 24: Przykład przepływu energii w zakładzie produkcji amoniaku .....	88
Tabela 25: Poziomy zużycia energii w procesie produkcji amoniaku .....	90
Tabela 26: Poziomy emisji NO <sub>x</sub> pochodzące z procesu produkcji amoniaku .....	92
Tabela 27: Inne poziomy zużycia w procesie produkcji amoniaku .....	93
Tabela 28: Poziomy innych emisji zanotowanych w procesie produkcji amoniaku .....	97
Tabela 29: Charakterystyka procesów ze zmniejszonym reformowaniem pierwotnym .....	100
Tabela 30: Niektóre rozwiązania wprowadzone w celu modernizacji dwudziestoletniego zakładu .....	105
Tabela 31: Przykładowa lista czynności kontrolnych w zakładzie produkcji amoniaku .....	108
Tabela 32: Poziomy emisji NO <sub>x</sub> według BAT .....	132
Tabela 33: Zużycie energii według BAT .....	133
Tabela 34: Różne rodzaje zakładów produkcji HNO <sub>3</sub> .....	136
Tabela 35: Zależność powstawania NO od ciśnienia i temperatury .....	137
Tabela 36: Właściwości gazu resztkowego po etapie absorpcji .....	140
Tabela 37: Zestawienie wpływu energii z produkcji HNO <sub>3</sub> .....	141
Tabela 38: Przykłady poziomów zużycia w zakładach produkcji kwasu azotowego wykorzystujących napęd turbinami parowymi, w których gaz resztkowy zawiera <50 ppm NO <sub>x</sub> .....	142
Tabela 39: Przykłady zużycia energii oraz produkcji pary dla zakładu wykorzystującego ciśnienie Ś/W oraz N/Ś .....	142
Tabela 40: Odnotowane poziomy emisji N <sub>2</sub> O przy produkcji HNO <sub>3</sub> .....	146
Tabela 41: Odnotowane poziomy emisji NO <sub>x</sub> w procesie produkcji HNO <sub>3</sub> .....	150
Tabela 42: Tworzenie się N <sub>2</sub> O w zależności od postępu kampanii .....	152
Tabela 43: Parametry utleniania amoniaku w zależności od zastosowanego ciśnienia .....	152
Tabela 44: Parametry etapów absorpcji w zakładzie Ś/W oraz N/Ś .....	158
Tabela 45: Badanie teoretyczne optymalizacji etapu absorpcji w zakładach azotowych ZAK, Tarnów .....	161
Tabela 46: Przykładowe zakłady wykorzystujące katalityczny rozpad N <sub>2</sub> O w reaktorze utleniania .....	169
Tabela 47: Poziomy emisji N <sub>2</sub> O związane z zastosowaniem BAT w czasie produkcji HNO <sub>3</sub> .....	184
Tabela 48: Poziomy emisji NO <sub>x</sub> związane z zastosowaniem BAT w czasie produkcji HNO <sub>3</sub> .....	185

Tabela 49: Produkcja H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w niektórych krajach europejskich .....	188
Tabela 50: Producenci kwasu siarkowego zrzeszeni w ESA lub powiązani z ESA .....	192
Tabela 51: Rozkład procentowy produkcji H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w 2005 roku w zależności od źródła SO <sub>2</sub> .....	193
Tabela 52: Niektóre cechy charakterystyczne procesu metalurgicznego oraz ich wpływ na produkcję H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	201
Tabela 53: Główne źródła siarki oraz ich cechy charakterystyczne .....	203
Tabela 54: 204	
Tabela 55: Uzyskany stopień konwersji oraz poziom emisji SO <sub>2</sub> do atmosfery w procesie produkcji H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	211
Tabela 56: Osiągnięte poziomy emisji SO <sub>3</sub> do atmosfery przy produkcji H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	212
Tabela 57: Przykłady ścieków powstających w produkcji kwasu siarkowego przed przeprowadzeniem oczyszczania .....	213
Tabela 58: Odpady stałe powstające w procesie produkcji kwasu siarkowego .....	213
Tabela 59: Szacunkowe wyliczenie kosztów wprowadzenia piątego złoża katalizatora w zakładzie wykorzystującym podwójny kontakt .....	221
Tabela 60: Koszty wprowadzenia katalizatora aktywowanego cezem w czwartym złożu zakładu wykorzystującego podwójny kontakt .....	223
Tabela 61: Szacunkowy koszt modernizacji zakładu wykorzystującego pojedynczy kontakt i wyposażenie go w katalizator aktywowany cezem .....	224
Tabela 62: Kosztorys zwiększenia stosunku O <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> .....	228
Tabela 63: Przykład katalizy na mokro .....	229
Tabela 64: Przykłady zastosowania katalizy na mokro .....	230
Tabela 65: Przegląd zanieczyszczeń gazów surowych .....	234
Tabela 66: Bilans energetyczny w procesie podwójnego kontaktu opartego na spalaniu siarki .....	240
Tabela 67: Ocena sytuacji energetycznej zakładów wykorzystujących podwójny kontakt przy zastosowaniu różnych układów w porównaniu z zakładem wykorzystującym pojedynczy kontakt .....	241
Tabela 68: Bilans energetyczny w procesie podwójnego kontaktu opartego na spalaniu siarki .....	242
Tabela 69: Bilans energetyczny w procesie podwójnego kontaktu opartego na procesie metalurgicznym .....	243
Tabela 70: Przegląd technik odzyskiwania/obniżania zawartości SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	244
Tabela 71: Poziomy SO <sub>2</sub> osiągnięte przy użyciu płuczki H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	251
Tabela 72: Przegląd procesu usuwania rtęci z gazów procesowych .....	252
Tabela 73: Stopnie konwersji oraz poziomy emisji SO <sub>2</sub> związane z zastosowaniem BAT .....	254
Tabela 74: Poziomy emisji SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> związane z zastosowaniem BAT .....	254
Tabela 75: Przegląd europejskich zakładów produkcji kwasu fosforowego .....	256
Tabela 76: Pochodzenie oraz typowy skład różnych rodzajów fosforytu (wyróżniono zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) w oparciu o analizy z przeszłości .....	260
Tabela 77: Pierwiastki śladowe w fosforycie różnego pochodzenia (wyróżniono kadm) .....	261
Tabela 78: Aktywność promieniotwórcza różnych rodzajów fosforytów .....	262
Tabela 79: Odnotowane poziomy zużycia w produkcji kwasu fosforowego .....	265
Tabela 80: Odnotowane poziomy emisji do powietrza w produkcji kwasu fosforowego .....	266
Tabela 81: Odnotowane poziomy emisji do wody w produkcji kwasu fosforowego .....	267
Tabela 82: Zanotowane poziomy emisji związane z usuwaniem fosfogipsu do wody przy produkcji kwasu fosforowego 5.8: .....	268
Tabela 83: Typowy rozkład fluorku w procesie dwuwodnym oraz półwodnym .....	280
Tabela 84: Przegląd zastosowań fosfogipsu .....	290
Tabela 85: Emisja oraz produkty uboczne z produkcji kwasu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> metodą termiczną .....	296
Tabela 86: Zużycie typowe dla produkcji kwasu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> metoda termiczną .....	297
Tabela 87: Zakłady produkcji HF w Europie .....	300
Tabela 88: Składniki minerału kwasowego .....	302
Tabela 89: Możliwości zwiększenia wydajności danego pieca .....	303
Tabela 90: Odnotowane poziomy zużycia przy produkcji kwasu HF .....	307
Tabela 91: Poziomy emisji pyłu odnotowane przy produkcji HF .....	308
Tabela 92: Odnotowane poziomy emisji SO <sub>2</sub> oraz fluorków .....	309
Tabela 93: Poziomy emisji odpadów ciekłych odnotowane w czasie produkcji HF .....	310
Tabela 94: Poziomy emisji odpadów stałych odnotowane w czasie produkcji HF .....	310
Tabela 95: Możliwości poprawy przekazywania energii do reakcji głównej .....	312
Tabela 96: Osiągalne poziomy emisji fluorków przy różnych ustawieniach płuczki .....	317

Tabela 97: Osiągalne poziomy emisji SO <sub>2</sub> przy różnych ustawieniach płuczki .....	320
Tabela 98: Osiągnięte poziomy emisji HF oraz SO <sub>2</sub> .....	321
Tabela 99: Wybrane techniki obniżania zawartości pyłu oraz odpowiadające im poziomy emisji pyłu .....	322
Tabela 100: Osiągalne poziomy emisji powiązane z BAT dotyczące produkcji HF .....	326
Tabela 101: Zużycie najczęściej spotykanych rodzajów złożonych nawozów w Europie Zachodniej .....	327
Tabela 102: Przegląd głównych zakładów produkcji NPK w UE-25, których wydajność przekracza 150000 ton rocznie, dane z lutego 2006 roku .....	328
Tabela 103: Poziomy zużycia energii przy produkcji nawozów NPK .....	336
Tabela 104: Zużycie wody przy produkcji nawozów NPK .....	337
Tabela 105: Emisja zanieczyszczeń do powietrza w procesie produkcji nawozów NPK .....	340
Tabela 106: Emisja zanieczyszczeń do wody z produkcji nawozów NPK .....	341
Tabela 107: Właściwości gazu surowego po sferoidyzacji .....	343
Tabela 108: Poziomy emisji z kolumn granulujących podczas produkcji nawozów NPK oraz CN.....	346
Tabela 109: Zestawienie wymagań energetycznych różnych układów chłodniczych.....	348
Tabela 110: Konwersja CNTH do CN .....	354
Tabela 111: Średnie wartości osiągniętych poziomów emisji oraz wydajności przy zastosowaniu płuczki wielostopniowej.....	356
Tabela 112: Średnie osiągnięte poziomy emisji oraz wydajność w płuczce połączonej .....	360
Tabela 113: Możliwe do osiągnięcia poziomy emisji z recyklingu płynów płuczkowych/wymywania .....	361
Tabela 114: Poziomy emisji do powietrza związane z zastosowaniem BAT .....	366
Tabela 115: Zakłady produkcji mocznika w Unii Europejskiej, stan na lipiec 2006 .....	368
Tabela 116: Typowe parametry przy produkcji mocznika .....	368
Tabela 117: Poziomy zużycia surowców odnotowane przy produkcji mocznika .....	372
Tabela 118: Poziomy zużycia wody chłodzącej odnotowane przy produkcji mocznika.....	373
Tabela 119: Poziomy zużycia pary odnotowane przy produkcji mocznika .....	374
Tabela 120: Poziomy zużycia energii elektrycznej odnotowane przy produkcji mocznika .....	375
Tabela 121: Łączne zużycie energii odnotowane przy produkcji mocznika (suma wpływu i wypływu pary i energii elektrycznej) .....	376
Tabela 122: Odnotowane konkretne poziomy wód odpadowych na każdą tonę mocznika .....	377
Tabela 123: Poziomy stężenia odnotowane w poddawanych obróbce kondensatach procesowych .....	378
Tabela 124: Poziomy emisji do powietrza odnotowane przy produkcji mocznika .....	380
Tabela 125: Rozproszona emisja do atmosfery z holenderskich zakładów.....	381
Tabela 126: Zużycie surowców oraz mediów przy produkcji RSM .....	381
Tabela 127: Przykład konwencjonalnego procesu całkowitego recyklingu .....	382
Tabela 128: Przegląd recyklingu całkowitego w procesie odpędzania CO <sub>2</sub> .....	384
Tabela 129: Przykład recyklingu całkowitego w procesie odpędzania NH <sub>3</sub> .....	386
Tabela 130: Przykłady modernizacji tradycyjnych zakładów z wprowadzeniem technologii odpędzania .....	390
Tabela 131: Studium zużycia pary i energii elektrycznej w przykładowych projektach modernizacji .....	391
Tabela 132: Przykład integracji cieplnej w zakładzie odpędzania wykorzystującym całkowity recykling .....	392
Tabela 133: Przegląd obróbki gazów odpadowych na końcowym etapie produkcji mocznika .....	397
Tabela 134: Przykładowy zestaw kluczowych parametrów produkcji mocznika .....	401
Tabela 135: Poziomy BAT odnośnie obróbki wody technologicznej z produkcji mocznika.....	404
Tabela 136: Zakłady produkcji CAN w Unii Europejskiej, stan na lipiec 2006 roku .....	405
Tabela 137: Zakłady produkcji AN/CAN w Unii Europejskiej, stan na lipiec 2006 .....	406
Tabela 138: Zużycie energii oraz wody chłodzącej podczas produkcji CAN/AN .....	412
Tabela 139: Emisja zanieczyszczeń do powietrza przy produkcji nawozów CAN .....	414
Tabela 140: Poziomy emisji wody odpadowej związane ze zobojętnianiem AN w zakładzie AMI, Linz .....	415
Tabela 141: Poziomy emisji do wody przy produkcji nawozów na bazie AN w zakładach DSM Geleen oraz Kemira Rozenburg.....	415
Tabela 142: Czynniki mogące wpływać na wydajność środowiskową układu zobojętniania .....	416

Tabela 143: Porównanie spodziewanych poziomów zużycia w przypadku nowych zakładów .....	420
Tabela 144: Przykład oczyszczania pary oraz obróbki kondensatu .....	421
Tabela 145: Przegląd metod obróbki gazu odpadowego w przykładowych zakładach.....	424
Tabela 146: Przegląd superfosfatów .....	427
Tabela 147: Przegląd europejskich zakładów produkcji superfosfatu, stan na lipiec 2006.....	427
Tabela 148: Poziomy zużycia przy produkcji superfosfatów .....	431
Tabela 149: Porównanie niektórych produktów wejściowych potrzebnych do granulacji bezpośredniej i pośredniej TSP.....	432
Tabela 150: Poziomy emisji do powietrz przy produkcji superfosfatów .....	433
Tabela 151: Przykład emisji zanieczyszczeń do wody przy produkcji superfosfatów w przypadku wytwarzania NPK na niższym szczeblu produkcji .....	434
Tabela 152: Poziomy emisji do powietrza związane z zastosowaniem BAT .....	439
Tabela 153: Rozkład czasu pracy nad BREF LVIC-AAF.....	440
Tabela 154: Niektóre z zaleceń do zbierania danych w przyszłości.....	441
Tabela 155: 459	



## ZAKRES

Niniejszy dokument na temat Nieorganicznych związków w dużych ilościach – amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych (LVIC-AAF) skierowany jest na następujące sekcje z załącznika 1 do dyrektywy IPPC:

4.2 lit. a) *amoniak, fluorowodór*

4.2 lit. b) *kwas fluorowodorowy, kwas fosforowy, kwas azotowy, kwas siarkowy, oleum*

4.3 *nawozy fosforowe, azotowe lub potasowe (nawozy proste lub złożone).*

Choć głównym zastosowaniem amoniaku, kwasu azotowego, kwasu siarkowego i kwasu fosforowego jest dalsza produkcja nawozów sztucznych, zakres niniejszego dokumentu nie jest ograniczony do wytwarzania produktów z gatunku nawozów.

Dla wyjaśnienia, zostało stwierdzone, że odnosząc się do pozycji wymienionych powyżej, zakres tego dokumentu obejmuje:

- produkcję gazu syntezowego do produkcji amoniaku
- produkcję kwasu siarkowego opartego na gazach SO<sub>2</sub> z różnych procesów, np. gazów SO<sub>2</sub> z produkcji nieżelaznych metali lub regeneracji kwasów odpadowych.

Jednakże, szczegółowe i dogłębne informacje na temat produkcji nieżelaznych metali można znaleźć dokładnie opisane w dokumencie referencyjnym na temat Najlepszych Dostępnych Technik Dotyczących Przemysłu Metali Nieżelaznych [61, Komisja Europejska, 2003].

Zakres tego dokumentu nie obejmuje następujących pozycji:

- zagęszczanie lub oczyszczanie odpadowego kwasu siarkowego
- produkcja nawozów fosforowych dopuszczonych do kontaktu z żywnością.

# 1

## 1.1

### 1.1.1

Przemysł nawozowy zasadniczo zajmuje się dostarczaniem trzech głównych składników pokarmowych roślin – azotu, fosforu i potasu – w formach dostępnych dla roślin. Azot jest wyrażony w postaci pierwiastkowej, N, lecz fosfor i potas może być wyrażony, jako tlenek ( $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ) lub jako pierwiastek (P, K). W dużych ilościach dostarczana jest również siarka, częściowo poprzez siarczany w takich produktach, jak superfosfat i siarczan amonowy. Przypadkowo mogą być dostarczane drugorzędne składniki pokarmowe (wapń, magnez, sód), jako rezultat procesu produkcyjnego i jego surowców. Mikroskładniki pokarmowe (pierwiastki śladowe) mogą być włączone do głównych nawozów sztucznych lub dostarczane, jako produkty specjalistyczne [27, UNEP, 1998]. Tabela 1.1 przedstawia ogólny zarys produkcji amoniaku, kwasów, nawozów i głównych kwestii środowiskowych. Produkcja HF nie jest zwykle utożsamiana z produkcją nawozu.

Surowiec	Produkcja	Główne kwestie
Surowiec węglowodorowy, woda, powietrze	<b>NH<sub>3</sub></b>	Zużycie energii Powietrze: NO <sub>x</sub> Ścieki
NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>	<b>Mocznik, UAN</b>	Zużycie energii Powietrze: NH <sub>3</sub> , kurz Woda odpływowa: NH <sub>3</sub> , mocznik
Powietrze, NH <sub>3</sub>	<b>HNO<sub>3</sub></b>	Eksport energii Air: N <sub>2</sub> O, NO <sub>x</sub>
SO <sub>2</sub> Powietrze	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Eksport energii Powietrze: SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mgła
Fosforyt, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Powietrze: HF, H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> Fosfogips Woda odpływowa
Fluoryt, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>HF</b>	Powietrze: HF, pył Anhydryt Woda odpływowa
Fosforyt, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>TSP/SSP</b>	Powietrze: HF, pył Woda odpływowa
NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>	<b>AN</b>	Powietrze: NH <sub>3</sub> , pył Woda odpływowa
AN, CaCO <sub>3</sub>	<b>CAN</b>	Powietrze: NH <sub>3</sub> , pył Woda odpływowa
Fosforyt, SSP/TSP NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> Różne inne	<b>NPK<sup>x</sup></b>	Air: NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , HF, HCl, pył Woda odpływowa
CNTH, NH <sub>3</sub>	<b>CN</b>	Powietrze: NO <sub>x</sub> , pył
<sup>x</sup> surowce i emisje zależne są od poszczególnego produkowanego NPK		

**Tabela 12: Przegląd produktów, surowców i głównych środowiskowych kwestii**  
Tabela ta została oparta na innych rozdziałach tego dokumentu

97 % nawozów azotowych wywodzi się z amoniaku, a 70% nawozów fosforowych wywodzi się z kwasu fosforowego. Podczas ostatnich 30 lat, ogromną ilość stanowiła dodatkowa produkcja nawozów oparta na kwasie fosforowym. Potaż jest również używany. W rezultacie, te trzy materiały, amoniak, kwas fosforowy i potaż, bardzo dobrze obrazują rozwój przemysłu nawozowego. Energia potrzebna do produkcji nawozu azotowego (patrz także Sekcja 1.1.2.1) jest całkiem równomiernie dostępna na świecie, chociaż była tendencja do jej produkcji w miejscach gdzie jest dostępny tani gaz naturalny. Oprócz tego występowała tendencja do produkcji nawozów azotowych w krajach poziomie wysokorozwiniętych. Dlatego też, miejsce produkcji

azotu w krajach rozwijających się częściowo odzwierciedla przemieszczenie bliżej do źródeł niskonakładowego gazu, tak jak na Bliskim Wschodzie i Karaibach, ale również do głównych regionów zużycia, takich jak Południowa Azja i Chiny. W przyszłości, to w tych regionach zostaną przedstawione nowe możliwości. W 1974, krajowe rozwijające się dysponowały 27% zdolnością produkcyjną amoniaku. Do 1998, ich udział zwiększył się do 51% (patrz także Sekcja 2.1). Udziały Europy Zachodniej spadły z 13% w 1998 do 9% w 2000 [2, IFA, 2005].

Kwas fosforowy jest uzyskiwany w trakcie reakcji pomiędzy fosforytem oraz kwasem, zwykle jest to kwas siarkowy (patrz Sekcja 5.2). Przez ostatnie dwie dekady była wyraźna tendencja do produkowania fosforytu w krajach, w których były pokaźne zasoby tego materiału, szczególnie w Afryce Północnej i w Stanach Zjednoczonych, ale również na Środkowym Wschodzie, w Południowej i Zachodniej Afryce oraz w Chinach. Oczekuje się, że tendencja ta będzie się utrzymywała. We Wschodniej Europie, wydajność i produkcja kwasu fosforowego spadły do 52% od 1988. Główni producenci fosforytu oraz nawozów fosforowych to Stany Zjednoczone, były ZSRR, Chiny, kraje Maghrebu, Egipt, Senegal, Togo oraz Południowa Afryka i Środkowy Wschód. Wiele z tych krajów są krajami rozwijającymi się, a przemysł fosforowy miał znaczący wkład w ich gospodarkę [2, IFA, 2005].

Potaż jest produkowany w kilku krajach gdzie znajdują się rudy. Na Rosję i Białoruś przypada około 33% wydajności światowej produkcji, na Amerykę Północną – głównie Kanadę – przypada 40%, na Europę Zachodnią 17%, a na Izrael i Jordan 8% tak, więc na tych kilka regionów przypada razem 98% światowej produkcji [2, IFA, 2005].

Z wyjątkiem produktów HF, do których odniesiono się w Tabeli 1.1 głównie znalazły zastosowanie, jako nawóz lub w przemyśle nawozowym. Tabela 1.2 z kolei, przedstawia przykłady zastosowania produktów LVIC-AAF, nie mających związku z nawozami.

Produkt	Zastosowanie, niezwiązane z nawozami
HNO <sub>3</sub>	Środek nitrujący w przygotowywaniu środków wybuchowych oraz półproduktów organicznych, chemiczny w metalurgii
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kwasowa odwadniająca reakcja w organicznych procesach chemicznych oraz petrochemicznych, produkcja pigmentu TiO <sub>2</sub> , kwasu chlorowodorowego, oraz kwasu fluorowodorowego, wytrawianie oraz usuwanie osadu na metalach, do ługowania miedzi, uranu i rudy wanadu w metalurgicznym przetwarzaniu rudy oraz w przygotowaniu kąpieli elektrolitycznej dla oczyszczanie i galwanizacja metali nieżelaznych
HF	Patrz Sekcja 6.1
AN	Porowate granulaty azotanu amonu są wciąż ważnym składnikiem środków wybuchowych
Mocznik	Produkcja melaminy, przygotowanie żywicy mocznikowo-formaldehydowej, pasza dla bydła i innych zwierząt przeżuwające (głównie w Stanach Zjednoczonych), do procesów DeNO <sub>x</sub>

**Tabela 13: Tabela 1.2: Przykłady dla nie nawozowych zastosowań niektórych produktów LVIC-AAF [15, Ullmanns, 2001]**

## 1.1.2 Kwestie środowiskowe

### 1.1.2.1 Zużycie energii i emisje gazów cieplarnianych

Aby przeczytać o emisjach N<sub>2</sub>O z produkcji kwasu azotowego, patrz Sekcja 3.1 oraz Tabela 3.7.

Zużycie energii stało się kwestią środowiskową z uwagi na ekologiczny wpływ produkcji energii i transportu, oraz z uwagi na emisje gazów cieplarnianych ze spalania paliwa. Produkcja nawozu obecnie przypada około 2 -3 % całkowitego ogólnoświatowego zużycie energii. Dla Europy Zachodniej, odpowiadającą cyfrą jest około 1%. Nawozy azotowe odpowiadają za znaczną większość tego zużycia. Większość energii zużytej do produkcji nawozu jest wymagana przez wiązanie azotu atmosferycznego do amoniaku. Znaczna ilość energii jest także wymagana przy przekształceniu amoniaku w mocznik. Do produkcji azotanu amonu, przemiana amoniaku w kwas azotowy zapewnia wzrost energii netto, która może zostać wykorzystana, na przykład, do produkcji energii elektrycznej poprzez turbinę parową. Neutralizacja amoniaku kwasem azotowym w celu produkcji azotanu amonu również uwalnia energię. W przypadku nawozów fosforowych, energia jest wymagana do rudnego wydobywania rudy, do produkcji kwasu fosforowego, do dalszej przetwarzania w gotowe produkty, a także do kontroli zanieczyszczenia [27, UNEP, 1998].

Pomimo iż, produkcja nawozu zawsze pochłania ogromne pokłady energii w procesach wymagających wysokich temperatur oraz ciśnienia, przemysł stał się bardziej energooszczędny poprzez ulepszony projekt. Fabryki amoniaku wybudowane w 1990 zużyły około 30 procent mniej energii na tonę azotanu niż te, które zostały zaprojektowane w 1970. Zużycie energii w nowym zakładzie

przemysłowym, używającym naturalnego gazu do procesu reformowania, włączając surowce, może być niższy niż 30 GJ/tonę NH<sub>3</sub>, w porównaniu z 75 GJ/tonę stosowanych do procesów przeważających we wczesnych latach 60' tych. Proces częściowego utlenienia zużywa znacznie więcej energii niż w reformowanym procesie. W 1995, średnia dla wszystkich zakładów w Stanach Zjednoczonych wynosiła około 40 GJ/tonę [27, UNEP, 1998].

### 1.1.2.2 Eksport energii

Wśród przemysłów AAF produkcja kwasu siarkowego oraz kwasu azotowego są kandydatami do eksportowania energii jako wysoko, średnio lub nisko sprężonej pary lub jako gorącej wody. Jeśli cała energia termiczna jest przekształcona w moc elektryczną przez turbinę parową, eksport energii netto będzie zredukowany w przybliżeniu do 65%.

Patrz również Sekcja 2.3.1.1, 3.2.6 oraz 4.4.15, Tabela 4.17, Tabela 4.18, Tabela 4.19 oraz Tabela 4.20.

Produkcja	Eksport jako	Uwagi
HNO <sub>3</sub>	Para pod wysokim ciśnieniem	Zakłady zoptymalizowane do maksimum eksportu energii zwykle mają niską temperaturę w gazach resztkowych. 1. Może to pociągać za sobą kwestie bezpieczeństwa, z powodu potencjału do formowania azotanu amonu w turbinie rozprężnej oraz kominie, patrz Sekcja 3.4.10 2. Może to kolidować z wyborem i i możliwościami zastosowania systemów obróbki gazu resztkowego, patrz Sekcja 3.4.10 oraz 3.4.6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Para pod wysokim ciśnieniem, Para pod niskim ciśnieniem, Gorąca woda	Potencjał do eksportu energii zależy od pochodzenia związku poziom SO <sub>2</sub> we wlocie gazu oraz zastosowanym procesie przekształcenia. Eksport energii może być znacznie zwiększony, jeśli ciepło odpadowe pochodzące z chłodzenia kwasu może zostać odzyskane i użyte
NH <sub>3</sub>	Para pod wysokim ciśnieniem	Instalacje amoniaku mogą zostać przeznaczony do eksportowania energii i tym samym do poprawy zużycia energii netto

**Tabela 14: Rozważania na temat eksportu energii**

Tabela ta została oparta na sekcjach odniesienia

### 1.1.2.3 Wysokie natężenie przepływu gazu spalinowego

Główne substancje zanieczyszczające środowisko emitowane do powietrza to NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HF oraz pył (patrz ponownie Tabela 1.1). Jednak, oszacowanie emisji pochodzących z różnych źródeł musi wziąć pod uwagę faktyczne natężenie przepływu emisji, które może się znacząco różnić w zależności od źródeł. W celu przedstawienia tego, Tabela 1.4 pokazuje kilka przykładów poziomów natężenia emisji.

Źródło	Natężenie przepływu	Jednostka
Granulacja, różnorodna produkcja	90000 - 2000000 <sup>x</sup>	Nm <sup>3</sup> /godz.
Inne końcowe sekcje, różnorodność produkcji	92000 - 340000	
Gaz resztkowy z zakładów przemysłowych kwasu azotowego	20000 - 300000 <sup>x</sup>	
Gaz resztkowy z zakładów przemysłowych kwasu siarkowego	25000 - 125000 <sup>x</sup>	
Rozkład fosforytu	8000 - 25000	
Den, rozdrabniarka, oraz obudowany przenośnik taśmowy (SSP/TSP)	25000	
Ujście z części syntezy mocznika	420	
<sup>x</sup> [154, TWG na LVIC-AAF, 2006]		

**Tabela 15: Examples for emission volume flows**  
The examples are taken from this document

### 1.1.2.4 Duża ilość produktów ubocznych

Wytwarzana jest duża ilość następujących produktów ubocznych :

- **fosfogips** pochodzący z produkcji H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- **kwas fluorokrzemowy** pochodzący z oczyszczania gazów odlotowych zawierających HF lub SiF<sub>4</sub>, istotne we wszystkich czynnościach które obejmują rozkład fosforytu oraz produkcję HF
- **anhydryt** pochodzący z produkcji HF.

Na przykład, 4 - 5 ton fosfogipsu jest generowane na tonę P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wytwarzanego w produkcji H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. W związku z tym, jeśli zdolność produkcyjna Europy (2.25 milion ton na rok według Tabeli 5.1) do metody mokrej została w pełni wykorzystana, około 9 – 11 miliona ton fosfogipsu byłoby wygenerowane.

Wszystkie te duże ilości produktów ubocznych pokazują potencjał do utylizacji, ale koszty transportu, skażenie zanieczyszczeniami oraz współzawodnictwo z np. zasobami naturalnymi, ograniczają powodzenie obrotu. W związku z tym, nadmierne ilości rozporządzane są unieszkodliwiane, np. poprzez składowanie.

Odnośnie rozporządzania i utylizacji fosfogipsu, patrz Sekcja 5.4.13. Odnośnie odzyskiwania i utylizacji kwasem fluorokrzemowym, patrz Sekcje 5.4.7, 6.4.4 and 10.4.3.

Odnośnie utylizacji anhydrytu, patrz Sekcja 6.4.3.

### **1.1.2.5 Kwestie powstałe z zanieczyszczeń surowców**

Surowce z potencjałem do importowania niepożądanych związków chemicznych do zakładu przemysłowego LVIC-AAF to:

- fosforyt (patrz Sekcja 5.2.2.1.1)
- fluoryt (patrz Sekcja 6.2.2)
- $H_2SO_4$ , np. technicznej jakości z przemysłu metali nieżelaznych, (patrz Sekcje 5.2.2.1.2 oraz 10.2.2).

Zanieczyszczenia wpływają na jakość produktów i produktów ubocznych, zwiększają stężenie substancji powodującej zanieczyszczenie środowiska w przypadku gazów surowych (np.  $NO_x$  i HF) lub mogą powodować uciążliwe zapachy.

Jedną z kwestii jest radioaktywność różnych fosforytów (patrz także Tabela 5.4. oraz Tabel 5.8), a także kwestie zdrowia i bezpieczeństwa, które wynikają z takiej radioaktywności. Fosforyt jest materiałem podawanym do produkcji  $H_3PO_4$ , SSP, TSP oraz fosforanu obecnego w wieloskładnikowych nawozach. Posiada ona naturalną radioaktywność. Jednak, mierzone poziomy radioaktywności są uważane za niższe niż poziomy tła [154, TWG na LVIC-AAF, 2006].

Odnośnie wyboru fosforytu, patrz Sekcje 5.4.9 oraz 5.4.10.

### **1.1.2.6 Kwestie bezpieczeństwa**

Należy zwrócić szczególną uwagę na kwestie bezpieczeństwa, wynikający z produkcji nawozów, które z kolei może prowadzić do znacznych skutków środowiskowych.

Niebezpieczne sytuacje mogą wynikać z niewłaściwego przechowywania, ładowania oraz użytkowania niektórych surowców, szczególnie związków zawierających związki azotu (takich jak amoniak i kwas azotowy). W celu uzyskania więcej informacji odnośnie przechowywania i załadowywania, patrz [5, Komisja Europejska, 2005].



## Mocznik

Typowymi źródłami emisji amoniaku w fazie syntezy są niekondensowalne strumienie wentylacyjne z sekcji odzyskiwania amoniaku i separatorów. Te procesowe strumienie są rezultatem występowania substancji obojętnej w CO<sub>2</sub>, oraz powietrza pasywnego dodanego w celu zapobieganiu korozji. Te procesowe strumienie składają się z wodoru (H<sub>2</sub>), tlenu (O<sub>2</sub>), azotanu (N<sub>2</sub>) i w większości przypadków z amoniaku (NH<sub>3</sub>) i dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>). Szczególne ilości H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub> mogą prowadzić do uformowania się wybuchowej mieszanki gazowej. Ryzyko może zostać zredukowane przez spalanie katalityczne H<sub>2</sub> obecnego w materiale wsadowym do wartości poniżej 300 ppm lub przez rozcieńczanie strumieni powietrza przez CO<sub>2</sub> lub N<sub>2</sub> [154, TWG na LVIC-AAF, 2006].

Patrz Sekcja 8.4.5 dla Bezpiecznego płukania NH<sub>3</sub> z substancji nieczynnymi chemicznie.

### **Azotan amonu lub nawozy NPK oparte na azotanie amonu**

*Samo-podtrzymujący rozkład* to zjawisko, w którym nawóz zawierający azotan zaczyna się rozkładać miejscowo i ten rozkład rozprzestrzenia się przez całkowitą masę bez dalszego zewnętrznego ogrzewania (jednak, w większości zaczyna się on od niektórych zewnętrznych źródeł ciepła). *Samo-podtrzymujący się rozkład* azotanu amonu w ciśnieniu atmosferycznym wymaga stałej struktury, na której ma miejsce reakcja stopionego azotanu amonu, a także katalizatora. Azotan amonu nie wykazuje samo-podtrzymującego rozkładu. Wiele materiałów ma silny katalityczny efekt na samo-podtrzymujący rozkład azotanu amonu lub materiały zawierające azotan amonu, włączając kwasy, chlorki, materiały organiczne, Chromiany, dwuchromiany, niektóre metale (takie jak cynk, miedź i ołów), a także sole manganu, miedź i nikiel. Niektóre nawozy NPK oparte na azotanie amonu także spełniają obydwa warunki (stałe skały macierzyste i katalizatory) sprawiając, że *Samo-podtrzymujący rozkład* tych nawozów jest możliwy. Jednak, *Samo-podtrzymujący rozkład* NPK nie prowadzi do detonacji. *Samo-podtrzymujący rozkład* mógł doprowadzić do uwolnienia ogromnych ilości toksycznych gazów i pary (takich jak NO<sub>x</sub> aż do 300 razy większa niż ilość nawozów stałych). Mogłoby to doprowadzić teoretycznie do fizycznej eksplozji, kiedy to gazy nie wydostają się z zamkniętego obiektu.

Po zestaleniu świeżego nawozu, wytwarzanie ciepła w niektórych przypadkach jest wciąż raczej wysokie. Kilka dni po zestaleniu, niektóre nawozy (np. superfosfat prosty i superfosfat potrójny) wciąż się zestalają. Niektóre procesy mające miejsce podczas zestalania są egzotermiczne (np. neutralizacja). Ogólnie mówiąc, temperaturę wzrasta o mniej niż 10 °C [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Patrz Sekcja 9.2.2 odnośnie kwestii bezpieczeństwa produkcji azotanu amonu.

### **Złóża azotanu amonu w zakładach HNO<sub>3</sub>**

Odnośnie kwestii dotyczących bezpieczeństwa złóż azotanu amonu w zakładach HNO<sub>3</sub>, patrz Sekcje 3.4.1, 3.4.10, 3.4.11 oraz 3.5.

## 1.2 Zintegrowane tereny produkcji

### 1.2.1 Przegląd

Wykres 1.4 daje zarys granic i powiązań pomiędzy przemysłami LVIC-AAF.

Zgodnie z tym, nie ma niespodzianki że często pasująca kombinacja produkcji (i nie tylko produkcji nawozów) jest przeprowadzona na jednym terenie produkcji.

Poza ekonomiczną siłą napędową, integracja oferuje różnorodne korzyści środowiskowe:

- więcej opcji skutecznego przetwarzania materiałów
- skuteczny podział sprzętu np. odparowywacz  $\text{NH}_3$
- skuteczne generowanie i korzystanie z narzędzi
- zwiększona integracja ciepła
- skuteczny podział zakładów utylizacji, np. neutralizacja lub biologiczna utylizacja ścieków
- zredukowane magazynowanie luzem a co za tym idzie mniej emisji z przechowywania
- zredukowane pakownie/rozpakowywanie surowców i co za tym idzie, mniej emisji z pakowania/rozpakowywania
- więcej opcji dla przetwarzania skropliny, wód procesowych i płuczkowych co może umożliwić wykorzystanie bardziej efektywne płynów płuczających, np. kwasowy zamiast wody
- mniej transportu, zredukowanie emisji to atmosfery i ryzyka awarii.

Jednak, te korzyści są częściowo zrównoważone przez następujące okoliczności:

- integracja może obniżyć elastyczność działania
- problemy w jednym zakładzie mogą wpłynąć na problemy w innym
- zamknięcie w celu konserwacji może spowodować zatrzymanie zależnych procesów
- integracja zwiększa zarządzanie, kontrole i wymagania logistyczne.

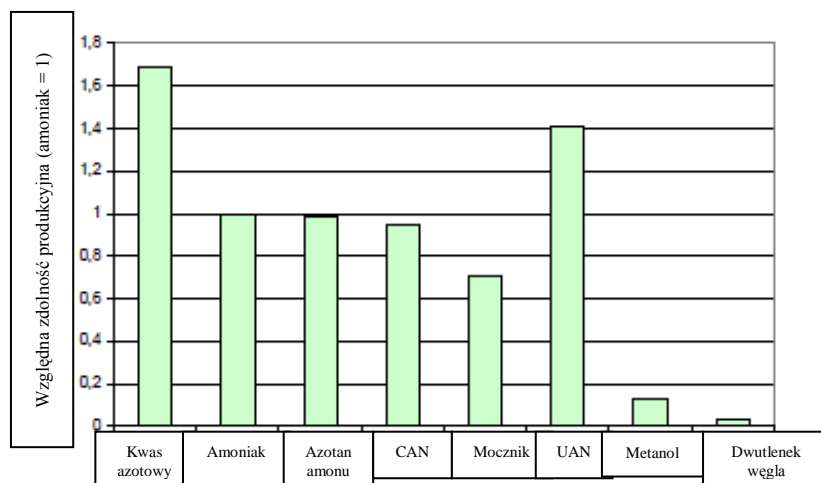
### 1.2.2 Niektóre przykłady

Tylko bardzo duże zakłady obejmują produkcję całego zakresu nawozów. Zwykle, zintegrowany teren przemysłowy jest skupiony na produkcji nawozów w oparciu o azot (azotan amonu) lub nawozów fosforowych. Wykres 1.1., wykres 1.2 i wykres 1.3 ukazują typowe przykłady gamy oraz względnej zdolności produkcyjnej zakładów opartych na produkcji azotu oraz fosforu.

**Mocznik** jest produkowany tylko wtedy, gdy jest połączony z **instalacją do produkcji amoniaku**. Instalacje amoniaku zapewniają wymagane surowce do przeróbki ( $\text{NH}_3$  and  $\text{CO}_2$ , nawet w wymaganym stosunku molowym) oraz mogą też, jeśli zaprojektowane są do eksportu energii, przyczynić się do parowych wymagań

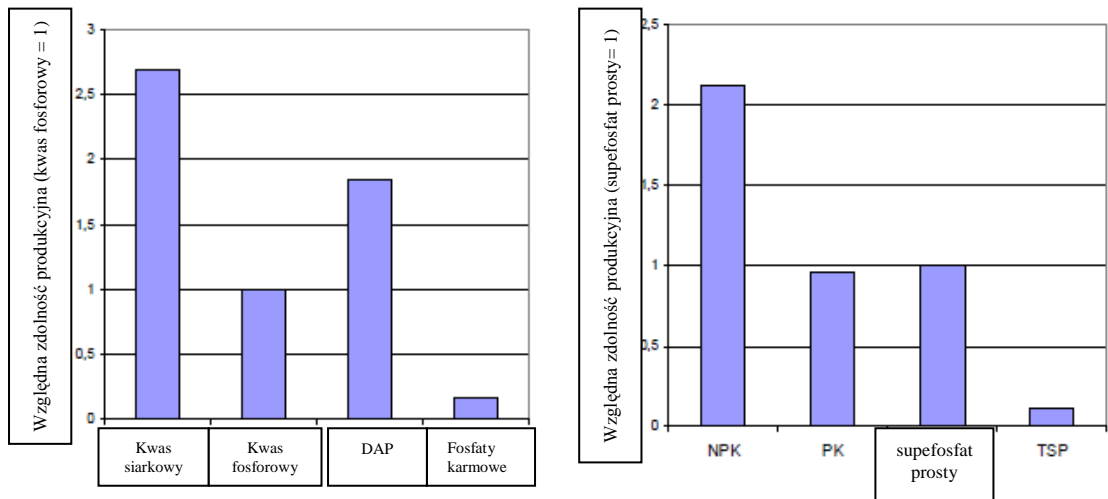
instalacji mocznika. W celu uzyskania więcej szczegółów na temat produkcji mocznika, patrz Sekcja 8.2. Jako przykład integracji produkcji  $\text{HNO}_3$  z AN, patrz Sekcja 1.4.1. Zaawansowany przykład zintegrowanej produkcji jest eksploatacja „ODDA” do wytwarzania NPK drogą nitrofosfatu (patrz Sekcja 7.2.2.1). Z powodu materiału początkowego oraz wytwarzania produktów ubocznych, droga -nitrofosfatu jest zwykle realizowana, gdy jest zintegrowana z produkcją amoniaku,  $\text{HNO}_3$  oraz CAN. Ciekły amoniak jest także używany do ekonomicznego chłodzenia azotowo-fosforowej sekcji kwasów. W celu uzyskania więcej informacji na temat drogi nitrofosfatu, patrz Sekcja 7.2.

Kolejną typową kombinacją jest produkcja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Produkowany  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest używany jako surowiec do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i dodatkowo energia dostępna z kwasu siarkowego jest używana do wytwarzania elektryczności w turbinach parowych oraz do koncentrowania słabego  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , w celu pośredniej koncentracji w sekcji odparowywania próżniowego. Produkcja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  może także być zintegrowana z produkcją metali nieżelaznych (**miedź, ołów lub cynk**), produkcją  $\text{TiO}_2$  lub w **organicznych przemysłach chemicznych** w drodze odzyskiwania zużytych kwasów, np. z nitrowania i sulfonowania.



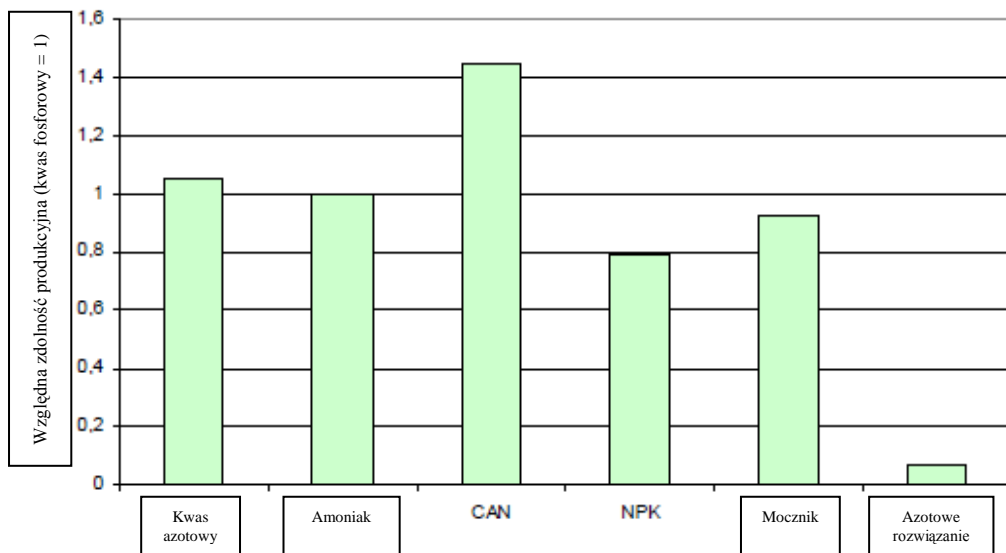
**Rysunek 2: Przykład A do gamy produktów oraz względne zdolności nawozów opartych na azotanie**

Przykładowy zakład produkcyjny także produkuje inne chemikalia, takie jak żywica mocznikowo-formaldehydowa, formalina oraz siarczan glinu



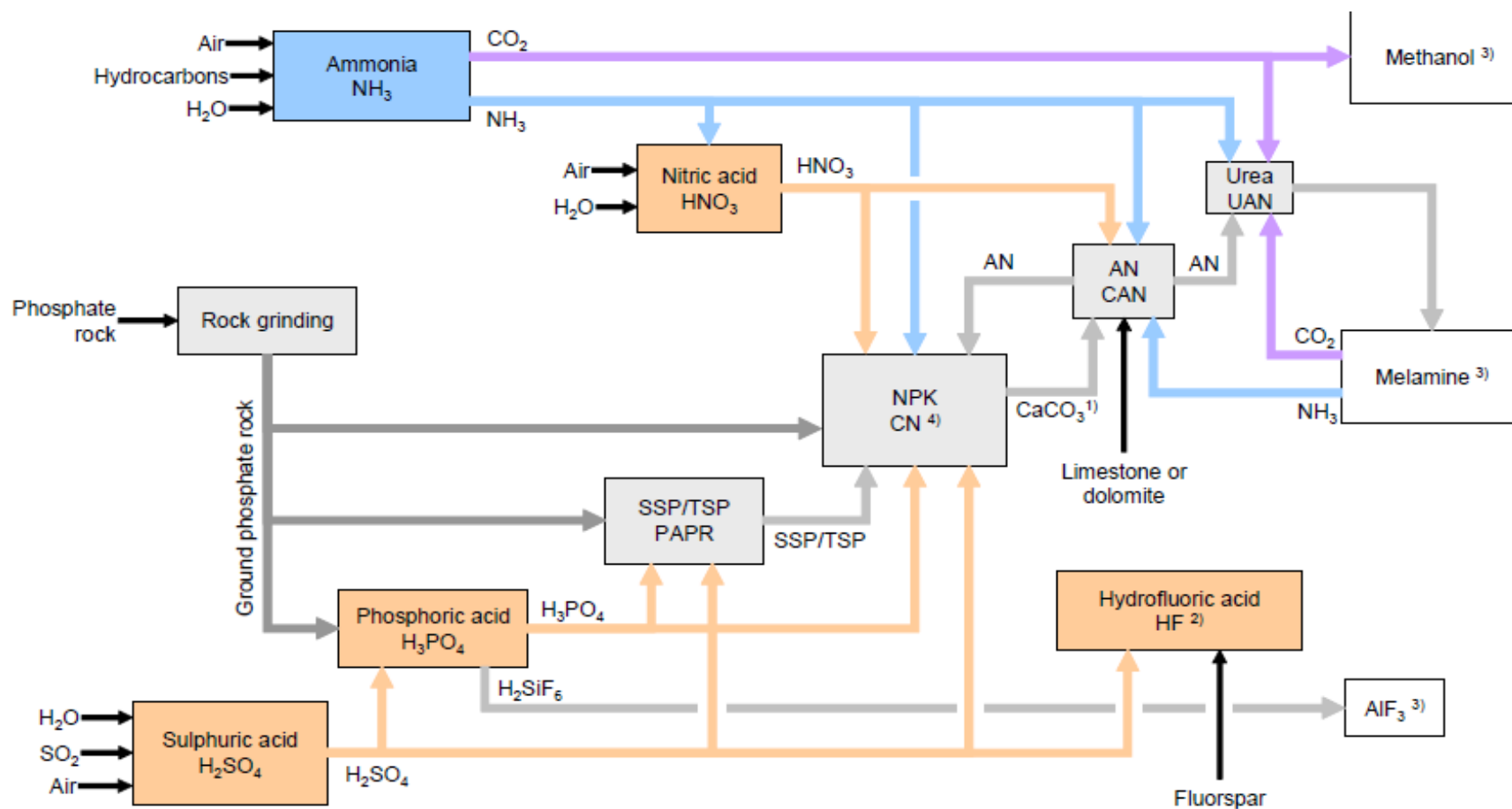
Rysunek 3: Dwa przykłady do gamy produktów oraz względne zdolności nawozów opartych na fosforanie

Przykładowy zakład przemysłowy po lewej także AIF<sub>3</sub>



Rysunek 4: Przykład B do gamy produktów oraz względne zdolności nawozów opartych na azotanie

Przykładowy zakład przemysłowy produkuje melaminę oraz CO<sub>2</sub> w tym samym miejscu



Rysunek 5: Przegląd granic i łączników pomiędzy przemysłami LVIC-AAF

Wykres jest oparty na [9, austriackie UBA, 2002,107, Kongshaug, 1998]. Odnośnie wyjaśnień skrótów, patrz Sekcja 13 "Glosariusz".

<sup>1)</sup> tylko podczas produkcji NPK przy użyciu drogi azotowo-fosforowej

<sup>2)</sup> zwykle nie produkowane w miejscu produkowania nawozu

<sup>3)</sup> nie opisane w tym dokumencie

<sup>4)</sup> CN to Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, które jest alternatywnie produkowane przez neutralizację HNO<sub>3</sub> z wapnem (nie opisane w tym dokumencie)

<sup>4)</sup> CN to Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, które jest alternatywnie produkowane przez neutralizację HNO<sub>3</sub> z wapnem (nie opisane w tym dokumencie)

### **1.2.3 Dostawa pary i elektryczności**

Zakład przemysłowy nawozów azotowych jest szczególnie ważnym konsumentem energii z powodu spełniania różnych grzewczych wymagań oraz energii mechanicznej do napędu różnych urządzeń, takich jak kompresory, pompy oraz wentylatory. Często, większy sprzęt jest napędzany turbinami parowymi, a mniejsze przez silniki elektryczne.

Moc elektryczna jest czerpana z sieci publicznej lub jest generowana na miejscu.

Para jest dostarczana przez instalację kotłową, elektrociepłownię lub jest produkowana w kotłach odzysknicowych używając energię z produkcji amoniaku, kwasu azotowego lub kwasu siarkowego.

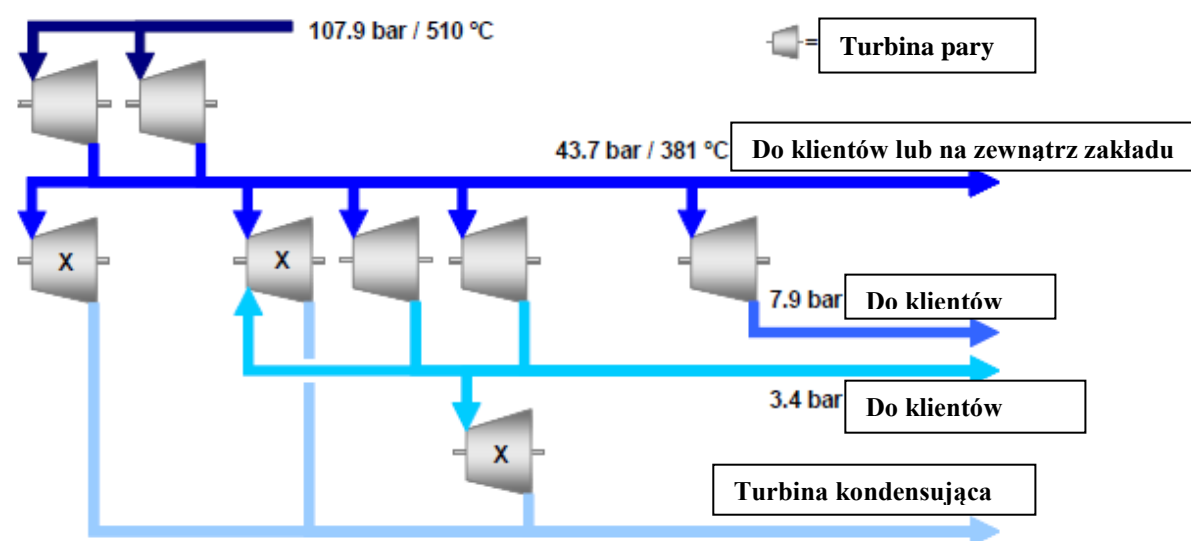
W celu uzyskania więcej informacji na temat wytwarzania pary oraz mocy elektrycznej, patrz [10, Komisja Europejska, 2005].

#### **1.2.3.1 Turbiny parowe i sieć parowa**

Wykres 1.5 pokazuje przykład systemu parowego (lub sieci parowej) na terenie zakładu przemysłowego nawozów. Para wydobywana z turbin jest używana do zaopatrywania w parę technologiczną o wymaganych ciśnieniach. Główne przykłady urządzeń napędzanych turbiną parową to:

- sprężarka gazu syntezowego w instalacji amoniaku
- sprężarki chłodnicze
- sprężarki CO<sub>2</sub> w instalacji mocznika
- sprężarki powietrza w piecu do spalania siarki w instalacji kwasu siarkowego.

Turbiny kondensacyjne (z Wykresu 1.5 zaznaczone krzyżykiem) są używane do zbilansowania obciążeń na różnych kolektorach parowych. Unika się ogólnie redukcji ciśnienia bez generowania mocy, jednak, aby zająć się niedopasowaniem mocy/pary, warunkami rozruchu oraz awariami, instaluje się system redukcji ciśnienia i chłodzenia po przegrzaniu („zawór PRDS”).



**Rysunek 6: Przykład systemu parowego (lub siatki parowej) w zakładzie przemysłowym nawozów**

W tym przykładzie, 360 ton pary na godzinę jest zapewniane przez instalację amoniaku. Liczby są oparte na [163, Haldor Topsoe, 2001]

### 1.2.3.2 Eksporterzy i konsumenci na zintegrowanym terenie produkcji

Tabela 1.5 daje przegląd eksporterów i konsumentów netto energii na zintegrowanym terenie produkcji.

Eksporterzy	Potencjał do eksportu, w zależności od projektu	Potencjał do działania autotermicznego	Konsumenci
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  HNO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>  AN neutralizacja/ parowanie	Rozkładanie fosforytu (dla H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , SSP/TSP, NPK)  AN granulacja	NH <sub>3</sub>  Mocznik  H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> parowanie AN parowanie HF Szlifowanie kamieni Sekcje końcowe (granulacja, topienie, suszenie, studzenie)

Tabela 16: Przegląd eksporterów netto oraz konsumentów netto energii zintegrowanego terenu produkcji

### 1.3. Przegląd poziomów emisji i zużycia

Na temat emisji z określonej produkcji patrz Sekcja X.3 niniejszego dokumentu.

### 1.4 Typowe techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT

W niniejszym dziale prezentowane są techniki, które uznaje się za potencjalnie zdolne osiągnąć wysoki poziom ochrony środowiska w gałęziach przemysłu rozpatrywanych w dokumencie. Uwzględniono systemy zarządzania, techniki zintegrowane z procesem i pomiary na końcu rury, aczkolwiek te trzy aspekty pokrywają się w pewnym stopniu przy poszukiwaniu optymalnych wyników.

Procedury prewencyjne, minimalizacyjne oraz recyklingowe również zostały uwzględnione, podobnie jak ponowne wykorzystanie materiałów i energii.

Techniki mogą być zaprezentowane odrębnie lub razem dla osiągnięcia celów IPPC.

W Załączniku nr IV do Dyrektywy wymieniono ogólne okoliczności, które należy uwzględnić przy określaniu BAT i techniki z zakresu tego rozdziału będą odnosić się do jednej lub więcej ww. okoliczności. Na ile to możliwe, do przedstawienia w zarysie każdej z technik zastosowano standardowe struktury, aby umożliwić



porównanie technik oraz ich obiektywną ocenę w odniesieniu do definicji BAT podanej w Dyrektywie.

Treść niniejszego działu nie stanowi wyczerpującego wykazu technik; zakłada się, istnieją lub mogą zostać opracowane inne, równie zasadne w ramach BAT.

Ogólnie, stosuje się standardową strukturę do przedstawienia w zarysie każdej techniki - patrz: Tabela 1.6:

Uwzględniany rodzaj informacji	Zawarty rodzaj informacji
Opis	Techniczny opis techniki
Osiągnięte korzyści środowiskowe	Zasadniczy wpływ techniki (procesu lub obniżenia zawartości) na środowisko, łącznie z osiągniętymi wartościami emisji i poziomami wydajności. Korzyści środowiskowe danej techniki w porównaniu z innymi
Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska (efekt cross-media)	Wszelkie wady i efekty uboczne wynikające z zastosowania techniki. Szczegóły problemów środowiskowych danej techniki w porównaniu z innymi
Dane operacyjne	Dane nt. wydajności dotyczące emisji/odpadów oraz zużycia (surowców, wody i energii). Wszelkie inne przydatne informacje dot. działania, utrzymania i kontroli danej techniki, łącznie ze względami bezpieczeństwa, ograniczeniami operatywności techniki, jakości wyjściowej etc.
Stosowalność	Uwzględnienie czynników istotnych przy wdrażaniu techniki (np. dostępności miejsca, specyfiki procesu)
Wyliczenia	Informacje na temat kosztów (inwestycyjnych i operacyjnych) oraz wszelkich możliwych oszczędności (np. ograniczenie zużycia surowców, opłaty za odpady) również w odniesieniu do potencjału techniki.
Podstawa wdrażania	Powody dla wdrożenia danej techniki (np. poprawa jakości produkcji, inne ustawodawstwo)
Odniesienia do literatury i przykładowych fabryk	Źródła zawierające szczegółowe informacje na temat techniki. Odniesienie do zakładu, w którym zgłoszono stosowanie techniki

**Tabela 17: Wyszczególnione informacje nt. każdej techniki opisanej w niniejszym dziale**

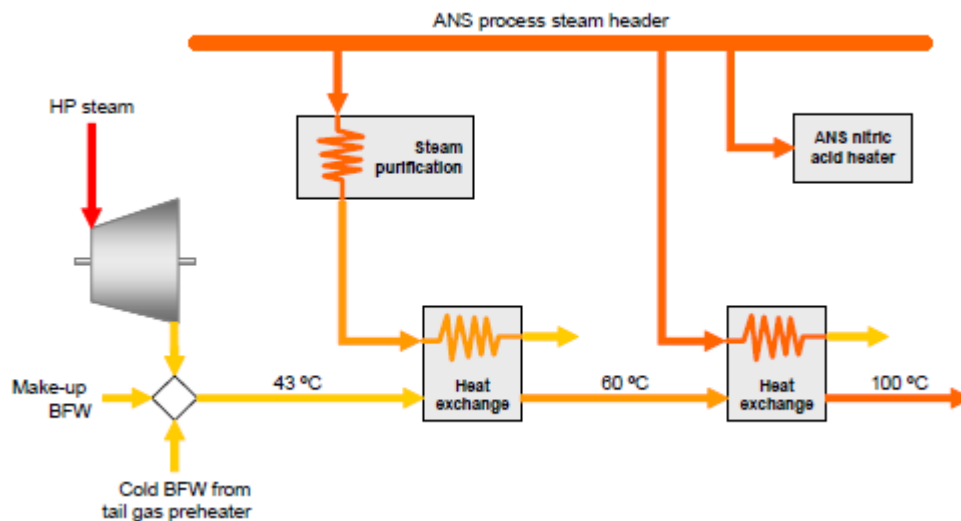
### 1.4.1 Zwiększenie integracji procesów (1)

#### Opis

W przykładowej fabryce, zwiększono integrację zakładów produkcji kwasu azotowego i saletry amonowej (AN) (przegląd nt. produkcji kwasu azotowego - patrz: Sekcja 3.2; przegląd produkcji saletry amonowej (AN) - patrz: Sekcja 9.2)/ Zastosowane zostały następujące środki:

- przegrzany  $\text{NH}_3$  (w postaci gazowej) jest typowym surowcem, obie instalacje mogą używać jednego parownika  $\text{NH}_3$ , obsługiwanego przy użyciu pary technologicznej z instalacji do produkcji saletry amonowej (AN)

- para LP dostępna w zakładzie produkcji saletry amonowej (AN) może być użyta do podgrzewania BFW od 43°C do ok. 100 °C w dwóch wymiennikach ciepła (patrz Ryc. 1.6)
- gorąca BFW może być wówczas również użyta do wstępnego podgrzewania gazu resztkowego z zakładu produkcji kwasu azotowego
- kondensat procesowy z zakładu produkcji saletry amonowej (AN) jest powtórnie używany w kolumnie absorpcji zakładu produkcji kwasu azotowego.



**Rysunek 7: Podgrzewanie BFW parą z zakładu produkcji saletry amonowej (AN)**  
[140, Peudpiece, 2006]

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- zwiększona wydajność energetyczna
- zmniejszone emisje do wody
- oszczędności wody demineralizowanej

### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska (efekt cross-media)

Nie uznaje się za prawdopodobne.

## Dane operacyjne

Brak informacji.

## Stosowalność

Ogólnie stosowane. Stosowane szczególnie w przypadkach gdy procesy i tak są od siebie wzajemnie zależne. Niemniej jednak, możliwości poprawy będą zależeć od poszczególnych przypadków

W zintegrowanym zakładzie produkcyjnym, należy wziąć pod uwagę, iż zmiany wprowadzone w jednym zakładzie mogą wpłynąć na parametry innych zakładów. To odnosi się również do zmian środowiskowych czynników napędzających [154, TWG nt. LVIC-AAF, 2006].

## Wyliczenia

Oszczędności uzyskane poprzez:

- zwiększoną wydajność energetyczną
- niższe zużycie wody demineralizowanej
- niższy poziom inwestycji wynikający z użycia wspólnego parownika amoniaku

W podanym przykładzie osiągnięto oszczędności w kosztach eksploatacji w wysokości ponad 1000000 euro rocznie.

## Podstawa wdrażania

Korzystny stosunek kosztów i zysków oraz zmniejszone emisje do wody

## Odniesienia do literatury i przykładowych fabryk

[140, Peudpiece, 2006], Grande Paroisse, Rouen

### 1.4.2 Zwiększenie integracji procesów (2)

#### Opis

W przykładowym zakładzie produkcji nawozów gazy odlotowe z pierwotnych i wtórnych substancji biorących udział w instalacji mocznika zawierają  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$ . **W poprzedniej konfiguracji:**

- po usunięciu  $\text{CO}_2$  z roztworu monoetanolaminy (MEA)  $\text{NH}_3$  został powtórnie wykorzystany w procesie. Na potrzeby recyklingu opary amoniaku są schładzane i sprężane do 18,6 bar przy użyciu kondensatorów chłodzonych wodą i dwóch sprężarek tłokowych
- jednocześnie, w wytwórni NPK pobiera się  $\text{NH}_3$  w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  i odparowuje się do 5,9 bar przy użyciu pary niskoprężnej oraz wykorzystuje do neutralizacji  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

*W nowej konfiguracji* NH<sub>3</sub> is sprężony do 5.9 bar wyłącznie w dziale mocznika i następnie wysyłany z działu mocznika do działu NPK.

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- mniejsze zużycie energii elektrycznej wymaganej do sprężania
- oszczędności pary niskoprężnej (LP).

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska (efekt cross-media)**

Nie uznaje się za prawdopodobne.

#### **Dane operacyjne**

Brak informacji.

#### **Stosowalność**

Ogólnie stosowane. Niemniej jednak , możliwości poprawy będą się różnić w poszczególnych przypadkach

W zintegrowanym zakładzie produkcyjnym, należy wziąć pod uwagę, iż zmiany wprowadzone w jednym zakładzie mogą wpłynąć na parametry innych zakładów. To odnosi się również do zmian środowiskowych czynników napędzających [154, TWG dot. LVIC-AAF, 2006].

#### **Wyliczenia**

Oszczędności Okres zwrotu 2 miesiące

#### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności

#### **Odniesienia do literatury i przykładowych zakładów**

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

### **1.4.3 Postępowanie w przypadku powstania nadmiaru pary**

#### **Opis**

W zintegrowanym zakładzie produkcyjnym wykorzystuje się i wytwarza parę pod różnym ciśnieniem dla celów grzewczych i do napędu różnych urządzeń mechanicznych. W zależności od specyfiki konkretnego zakładu produkcyjnego, istnieje możliwość powstania nadmiaru pary. W takich przypadkach należy postępować zgodnie z następującymi priorytetami:

1. generalnie unikać obniżania ciśnienia bez użycia energii
2. wypróbować i dostosować cały system parowy w celu zminimalizowania nadmiaru pary poprzez minimalizację ogólnego zużycia
3. wykorzystać nadmiar pary w zakładzie lub poza zakładem
4. w ostateczności, wykorzystać parę do wytwarzania wyłącznie energii elektrycznej, jeśli czynniki lokalne uniemożliwiają wykorzystanie nadmiaru energii cieplnej w zakładzie lub poza zakładem.

Przykładowe użycie pary niskoprężnej do chłodzenia opisano w Dziale 9.4.2 "Odzysk ciepła resztkowego do chłodzenia wody technologicznej".

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- obniżone zużycie energii

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska (efekt cross-media)**

Nie uznaje się za prawdopodobne.

### **Dane operacyjne**

Brak informacji.

### **Stosowalność**

Ogólnie stosowane.

### **Wyliczenia**

Brak informacji, ale można założyć oszczędności.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżone zużycie energii i oszczędności

### **Odniesienia do literatury i przykładowych zakładów**

[154, TWG nt. LVIC-AAF, 2006]

## **1.4.4 Wymiana starych zaworów PRDS (zaworów redukcji ciśnienia i chłodzenia pary po przegrzaniu)**

### **Opis**

Ogólnie uniknięto redukcji ciśnienia pary bez wytwarzania energii, jednakże, aby obsługiwać przypadki niedopasowania energii do pary, pracę w warunkach rozruchu i

sytuacje awaryjne, instaluje się system redukcji ciśnienia i chłodzenia pary po przegrzaniu ("zawory PRDS")

W dawnych zaworach PRDS konieczne było utrzymanie minimalnego przepływu w wysokości 150 kg/godz., aby zawór otwierał się natychmiast, gdy jest to wymagane. Ten przepływ powodował erozję wnętrza zaworu, prowadząc do jeszcze większego przepływu pary i ostatecznie skutkowałam ciągłym odpowietrzaniem pary.

Nowy system PRDS z zaworami typu drag wymaga jedynie przepływu w wysokości 20 kg/godz., aby zapewnić szybkie otwarcie, a erozja jest zredukowana do minimum.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- obniżone zużycie energii

### **Zanieczyszczenia pomiędzy komponentami środowiska**

Nie uznaje się za prawdopodobne.

### **Dane operacyjne**

Brak informacji.

### **Stosowalność**

Ogólnie stosowane.

### **Wyliczenia**

Oszczędności Okres zwrotu 8 miesięcy

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności

### **Odniesienia do literatury i przykładowych fabryk**

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

## **1.4.5 Optymalizacja/konserwacja pomp próżniowych**

### **Opis**

W zakładzie produkcji nawozów używa się różnych pomp próżniowych. Kwestia wyboru właściwego rozmiaru i konserwacji są kluczowe dla uzyskania wydajnego działania.

W podanym przykładzie w użyciu były dwie pompy próżniowe o pojemności 500 m<sup>3</sup>/godz. i próżni 0,3 bar, w tym jedna z zaworem dławiącym. Pojemność

zmniejszyła się na skutek nierównego zużycia, a złącza linii próżniowej okazały się nieszczelne. Po konserwacji próżnia jest wytwarzana przez tylko jedną pompę.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- obniżone zużycie energii
- w tym prostym przykładzie uzyskano oszczędności rzędu 15kW.

### **Zanieczyszczenia pomiędzy komponentami środowiska**

Nie uznaje się za prawdopodobne.

### **Dane operacyjne**

Brak informacji.

### **Stosowalność**

Ogólnie stosowane.

### **Wyliczenia**

Można założyć oszczędności.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności

### **Odniesienia do literatury i przykładowych fabryk**

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

## 1.4.6 Bilanse masy

### Opis

Bilanse masy stanowią istotne narzędzie zrozumienia złożonego zakładu produkcyjnego i rozwoju priorytetów strategii poprawy. Uwzględniono bilanse masy dla następujących substancji:

- substancje odżywcze: azot (np. surowce, produkty,  $\text{NH}_3$ , emisje, ciecze płuczkowe)
- substancje odżywcze:  $\text{P}_2\text{O}_5$  (np. surowce, produkty, emisje pyłu, fosfogips)
- para (łącznie z wartościami ciśnienia i temperatury)
- woda (np. BFW, woda chłodnicza, woda technologiczna, kondensaty, ciecze płuczkowe)
- $\text{CO}_2$  (patrz: przykład w Tabeli 1.7)
- wkład surowcowy (np. użycie wapna powstałego z konwersji tetrahydratu azotanu wapnia do produkcji CAN - azotanu wapniowo-amonowego).

	Wkład <sup>x</sup>	Produkcja <sup>x</sup>		
		Do ponownego użycia	Released	
Wytwórnia amoniaku nr 1			203,9	Z podgrzewania
		348,8		
Wytwórnia amoniaku nr 2			72,9	Z podgrzewania
			75,8	Z desorpcji $\text{CO}_2$
		97,2		
Wytwórnia $\text{CO}_2$	57,1			
Wytwórnia nitrofosfatu (metodą ODDA)	63,1		5,7	
Wytwórnia mocznika	279,1			
Wytwórnia melaminy		66,9	25,1	
		<b>Ogółem</b>	<b>383,4</b>	
<sup>x</sup> poziomy podane w 1000 ton $\text{CO}_2$ rocznie				

**Tabela 18: Przykład bilansu  $\text{CO}_2$**

Powyższa tabela jest oparta na Ryc. 4 z [9, Austrian UBA, 2002]

Przykład bilansu wody dla produkcji nawozów NPK podano w [9, Austrian UBA, 2002].

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- umożliwia rozwój strategii poprawy.



## **Zanieczyszczenia pomiędzy komponentami środowiska**

Nie uznaje się za prawdopodobne.

### **Dane operacyjne**

Brak informacji.

### **Stosowalność**

Ogólnie stosowane.

### **Wyliczenia**

Dodatkowe koszty Oszczędności z wdrożonego ulepszenia.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności

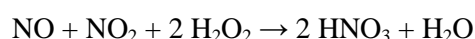
### **Odniesienia do literatury i przykładowych fabryk**

[9, Austrian UBA, 2002]

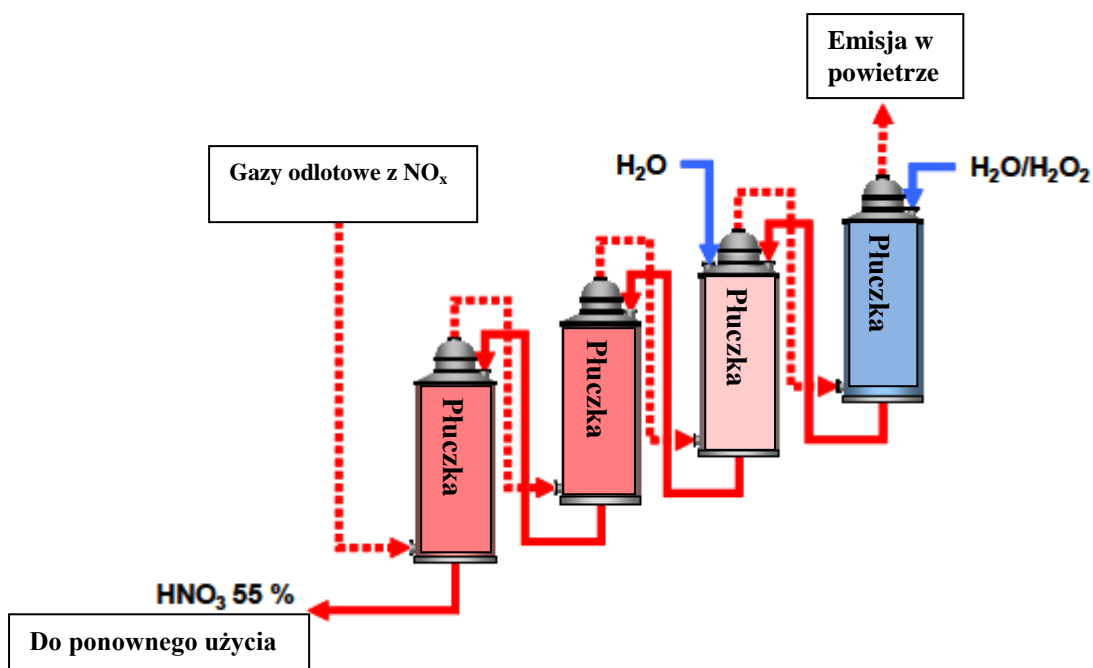
## **1.4.7 Odzysk NO<sub>x</sub> z gazów odlotowych**

### **Opis**

W przykładowym zakładzie produkcji (materiałów wybuchowych), NO<sub>x</sub> jest odzyskiwany ze gazów odlotowych z reakcji, zbiorników zasilających, odwirowania i oczyszczania buforów przez płukanie (patrz: Ryc. 1.7). Pierwsze trzy kolumny absorpcyjne są zasilane wodą, ostatnia - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> używany jest do utleniania NO



To znacznie podnosi wydajność absorpcyjną i emitowany NO<sub>x</sub> składa się w ponad 98 % z NO<sub>2</sub>.



Rysunek 8: Odzysk NO<sub>x</sub> ze spalin za pomocą scrubber cascade

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- wydajny odzysk NO<sub>x</sub> ze gazów odlotowych
- osiągnięto poziomy emisji w przedziale 113 - 220 mg/Nm<sup>3</sup>

#### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska (efekt cross-media)

Zużycie energii i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### Dane operacyjne

Dane operacyjne przykładu:

- volume flow to scrubber cascade: 7700 m<sup>3</sup>/godz.
- scrubbing medium in the last scrubber: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15 %.

### 1.4.8 Techniki opisane gdzie indziej w tym dokumencie

#### Opis

Ilość technik rozważanych dla ustalenia najlepszych dostępnych technik (BAT) specyficznych dla produktu mają potencjał do szerszych możliwości zastosowania wśród przemysłów LVIC-AAF:

- Sekcja 2.4.6 „Ocena zużycia energii”
- Sekcja 2.4.7 „Zaawansowana kontrola procesu”
- Sekcja 2.4.10 „Selektywna redukcja niekatalityczna u podstawowego reformatora”

- Sekcja 2.4.12 „Wstępne ogrzewanie powietrza do spalania”
- Sekcja 2.4.23 „Palniki o niskim poziomie emisji NO<sub>x</sub>”
- Sekcja 3.4.9 “Selektywna redukcja katalityczna NO<sub>x</sub> (SCR)”
- Sekcja 4.4.13 “Utrzymywanie wydajności wymiennika ciepła”
- Sekcja 8.4.13 “Monitorowanie kluczowych parametrów wydajności”.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Patrz – przywoływane sekcje.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska (efekt cross-media)**

Patrz – przywoływane sekcje.

### **Dane operacyjne**

Patrz – przywoływane sekcje.

### **Stosowalność**

Patrz – przywoływane sekcje.

### **Wyliczenia**

Patrz – przywoływane sekcje.

### **Podstawa wdrażania**

Patrz – przywoływane sekcje.

### **Odniesienia do literatury i przykładowych fabryk**

Patrz – przywoływane sekcje.

## **1.4.9 Środowiskowe instrumenty zarządzania**

### **Opis**

Najlepsze wyniki środowiskowe są zwykle osiągnięte przez instalację najlepszej technologii oraz przez jej działanie w jak najbardziej skuteczny oraz efektywny sposób. Jest to uznawane przez definicję „technik” w Dyrektywie IPPC [eng. *Integrated Pollution Prevention and Control*] jako „wykorzystana technologia oraz sposób w jaki instalacja jest zaprojektowana, utrzymana, obsługiwana oraz wycofana z eksploatacji”.

Dla instalacji IPPC System Zarządzania Środowiskowego jest narzędziem, które może być używane przez operatorów, aby odnieść się do kwestii związanych z tym projektowaniem, konstrukcją, utrzymaniem, obsługą oraz wycofaniem z eksploatacji w sposób uporządkowany oraz dający się udowodnić. System Zarządzania Środowiskowego obejmuje strukturę organizacyjną, obowiązki, praktyki, procedury, procesy oraz zasoby do rozwoju, wdrożenia, utrzymania, przeglądu oraz monitoringu polityki ekologicznej. Systemy Zarządzania Środowiskowego są najbardziej efektywne oraz sprawne w miejscach, w których tworzą nieodłączną część całkowitego zarządzania oraz obsługi instalacji.

Na terenie Unii Europejskiej, wiele organizacji zdecydowało się wdrożyć na zasadzie dobrowolności systemy zarządzania środowiskowego oparte o EN ISO 14001:1996 lub Europejski Eco-zarządzanie, a także projekt audytu EM. EMAS. EMAS obejmuje wymagania systemu zarządzania EN ISO 14001, jednak kładzie dodatkowy nacisk na przestrzeganie prawa, wydajność środowiskowa oraz zaangażowanie pracownika; również wymaga on zewnętrznej weryfikacji systemu zarządzania oraz uprawomocnienia publicznego oświadczenia środowiskowego (w EN ISO 14001 samo-deklaracja jest alternatywą do zewnętrznej weryfikacji). Oprócz tego, istnieje wiele organizacji, które zdecydowały się ustanowić nieunormowane SZŚ.

Podczas gdy, zarówno unormowane systemy (EN ISO 14001:1996 and EMAS) oraz nieunormowane ("przystosowane") systemy w zasadzie traktują organizację jako jednostkę, dokument ten przyjmuje ograniczone stanowisko, wyłączając wszystkie czynności organizacji, np. w związku z ich produktami oraz usługami, przez wzgląd na fakt, że uregulowana jednostka podlegająca Dyrektywie IPPC jest instalacją (jak zostało to zdefiniowane w Artykule 2).

Systemy zarządzania środowiskowego (SZŚ) dla instalacji IPPC mogą zawierać następujące komponenty:

- (a) definicję polityki środowiskowej
- (b) planowanie i ustanawianie celów
- (c) wdrożenie oraz obsługa procedur
- (d) czynności sprawdzające oraz poprawiające
- (e) przegląd kierownictwa
- (f) przygotowanie prawidłowego oświadczenia środowiskowego
- (g) uprawomocnienie przez organ certyfikujący lub przez zewnętrzny weryfikujący SZŚ
- (h) opracowywanie planów końca istnienia zakładu przemysłowego spowodowanego wyeksploatowaniem
- (i) rozwój czystszych technologii
- (j) porównywanie z najlepszymi.

Cechy te są wyjaśnione w nieco bardziej szczegółowy sposób poniżej. W celu uzyskania więcej informacji odnośnie części składowych (a) do (g), które są wszystkie włączone do EMAS, czytelnik zostaje odesłany do literatury wskazanej poniżej.

- (a) Definicja polityki środowiskowej

Ścisłe kierownictwo jest odpowiedzialne za zdefiniowanie polityki środowiskowej dla instalacji, zapewniając, że:

- jest to odpowiednie dla charakteru, skali oraz środowisko wpływu działań

- zawiera zawiera zobowiązania do zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń
- obejmuje zaangażowanie w stosowaniu się do wszystkich mających znaczenie odpowiednich przepisów środowiskowego ustawodawstwa oraz zasad, a także do innych wymogów, do których organizacja się zobowiązała
- zapewnia ramy dla ustanowienia oraz przeglądu środowiskowych celów
- jest dokumentowany oraz został zakomunikowany wszystkim pracownikom
- jest dostępny dla społeczeństwa i wszystkich zainteresowanych stron.

(b) Planowanie, tj.:

- procedury identyfikacji aspektów środowiskowych instalacji, w celu określenia tych działań, które mają lub mogą mieć znaczący wpływ na środowisko oraz przechowywać te informacje (uaktualnioną wersję).
- procedur w celu identyfikacji i posiadania dostępu do wymogów, do których organizacja się zobowiązała i które mają zastosowanie w aspektach środowiskowych
- ustalenia i przeglądu udokumentowanych celów środowiskowych, biorąc pod uwagę prawne i inne wymogi, a także poglądy zainteresowanych stron
- ustalenia i regularnego uaktualniania programu zarządzania środowiskowego, włączając wyznaczenie odpowiedzialności za osiągnięcie celów na każdym znaczącym stanowisku oraz poziomie, jak również środków oraz ram czasowych, według których te cele mają być osiągnięte.

(c) Wdrożenie i funkcjonowanie procedur

Jest bardzo ważną kwestią korzystanie z systemów, aby zapewnić, że procedury są znane, zrozumiane i przestrzegane, dlatego też efektywne zarządzanie środowiskowe obejmuje:

(i) Strukturę i odpowiedzialność

- role, obowiązki i autorytet do określania, dokumentowania i przekazywania informacji, co obejmuje powołanie jednego właściwego przedstawiciela zarządu
- istotne zapewnienie środków niezbędnych do wdrożenia i kontroli systemu zarządzania środowiskowego, włączając zasoby ludzkie oraz specjalistyczne umiejętności, technologię oraz zasoby finansowe.

(ii) Szkolenie, świadomość oraz kompetencje

- identyfikacja potrzeb szkoleniowych, aby zagwarantować, że cały personel, którego praca może znacząco wpływać na działania środowiskowe, otrzymał odpowiednie szkolenie.

(iii) Przekazywanie informacji

- określanie oraz utrzymywanie procedur w celu wewnętrznej komunikacji pomiędzy różnymi poziomami oraz funkcjami instalacji,

jak również procedur, które sprzyjają dialogowi z zewnętrznymi stronami zainteresowanymi oraz procedur służących do otrzymywania, dokumentowania, oraz, gdzie jest to uzasadnione, reagowanie na istotną komunikację ze strony zewnętrznych stron zainteresowanych

(iv) Zaangażowanie pracownika

- angażowanie pracowników w proces mający na celu osiągnięcie wysokiego poziomu ochrony środowiska poprzez stosowanie odpowiednich form uczestnictwa, takich jak system propozycji lub grup opartych na metodzie projektów lub komitetów środowiskowych.

(v) Dokumentacja

- określanie i utrzymanie aktualnych informacji, w formie papierowej lub w wersji elektronicznej, w celu opisanie podstawowych elementów systemu zarządzania oraz ich wzajemnego oddziaływania i w celu zapewnienia kierownictwu wiążącej się z tym dokumentacją.

(vi) Skuteczna kontrola procesu

- odpowiednia kontrola procesów, które podlegają wszystkim trybom działania, tj. przygotowanie, uruchomienie, rutynowe działanie, zakończenie procesu oraz nieprawidłowe warunki
- określanie kluczowych wskaźników wydajności oraz metod do mierzenia i kontrolowania tych parametrów (np. przepływ, ciśnienie, temperaturę, układ i ilość)
- dokumentowanie i analizowanie nieprawidłowych warunków pracy, w celu określenia podstawowych przyczyn, a potem odniesienia się do nich, aby zapewnić, że te sytuacje się nie powtórzą (może to być ułatwione przez kulturę „bez-winy”, gdzie określenie przyczyny jest ważniejsze niż orzekanie o winie indywidualnej).

(vii) Program konserwacji

- stworzenie zorganizowanego programu konserwacji, opartego na opisach technicznych sprzętu, standardach itp. jak również każde uszkodzenie sprzętu i konsekwencje
- wspieranie programu konserwacji przez odpowiednie systemy utrzymywania dokumentacji oraz badania diagnostyczne
- jasne przydzielanie odpowiedzialności odnośnie planowania i wykonywania konserwacji.

(viii) Przygotowanie na nagłe wypadki i reagowanie

- określanie i utrzymywanie procedur identyfikacji potencjału do i reakcji na wypadki i sytuacje zagrożenia, oraz zapobiegania i łagodzenia wpływów na środowisko, które mogą być z nimi powiązane.

(d) Czynności sprawdzające i korygujące, tj.:

(i) Monitorowanie i pomiar

- określenie i utrzymywanie udokumentowanych procedur w celu regularnego monitorowania i pomiaru, kluczowych cech operacji i czynności mogących mieć istotny wpływ na środowisko, włączając rejestrację informacji, aby śledzić wydajność, istotne kontrole operacyjne oraz zgodność z środowiskowymi celami instalacji (patrz również dokument Odniesienia na temat Monitorowania Emisji)
  - określenie i utrzymywanie udokumentowanych procedur okresowej oceny zgodności z odpowiednimi przepisami i regulacjami ochrony środowiska
- (ii) Czynności korygujące i zapobiegawcze
- określenie i utrzymywanie procedur służących ustanowieniu odpowiedzialności oraz kompetencji odnośnie obsługi i kontroli braku zgodności ze stałymi warunkami pozwolenia, innymi prawnymi wymaganiami, a także celami, podejmowanie działań, mających na celu złagodzenie jakiegokolwiek oddziaływania, jak również w celu wdrożenia oraz ukończenia działań korygujących i zapobiegających, które są odpowiednie wobec znaczenia problemu i współmierne z napotkanym wpływem na środowisko.
- (iii) Rejestry
- określenie oraz utrzymywanie procedur dotyczących identyfikacji, utrzymywania i usuwania łatwych do odczytania, zidentyfikowania oraz prześledzenia rejestrów środowiskowych, włączając szkoleniowe rejestry audytów oraz inspekcji.
- (iv) Audyt
- określanie oraz utrzymywanie procedur programowych dla okresowych audytów systemu zarządzania środowiskowego, które obejmują dyskusje z personelem, inspekcje warunków działania i sprzętu oraz inspekcję rejestrów i dokumentacji; wszystko jest przedstawione w pisemnym raporcie, ma być przeprowadzone bezstronnie i obiektywnie przez pracowników (audyty wewnętrzne) lub przez strony z zewnątrz (audyty zewnętrzne), obejmujące zakres audytu, częstotliwość i metodologię, a także obowiązki i wymagania do przeprowadzania audytów i wyniki raportu, w celu określenia czy system zarządzania środowiskowego jest zgodny z zaplanowanymi ustaleniami i czy został odpowiednio wdrożony i utrzymany
  - ukończenie audytu lub cyklu audytów, właściwie, w odstępach nie dłuższych niż trzech lat, w zależności od istoty, skali i złożoności czynności, ważności powiązanych oddziaływań na środowisko, ważności i pilności problemów wykrytych w poprzednich audytach oraz historii problemów środowiskowych
  - bardziej skomplikowane czynności z bardziej znaczącym oddziaływaniem na środowisko są audytowane częściej
  - posiadanie odpowiednich mechanizmów, w celu zapewnienia podążania za wynikami audytu
- (v) Okresowa ocena zgodności prawnej
- przegląd zgodności z obowiązującymi przepisami środowiskowymi oraz warunkami pozwoleń środowiskowych, które posiada dana instalacja

- dokumentacja oceny.

(e) Przegląd zarządzania, tj.:

- przegląd, dokonany przez ściśle kierownictwo, w odstępach czasu które określają system zarządzania środowiskowego, w celu zapewnienia jego ciągłej przydatności, adekwatności i skuteczności
- zapewnienie, że potrzebne informacje są zbierane w celu umożliwienia kierownictwu przeprowadzenie tej oceny
- dokumentacja z przeglądu.

(f) Przygotowania regularnych deklaracji środowiskowych:

- przygotowanie deklaracji środowiskowej, która poświęca szczególną uwagę wynikom osiągniętym przez instalację w związku z jej celami środowiskowymi. Jest ona sporządzana regularnie –raz do roku lub rzadziej, w zależności od znaczenia emisji, wytwarzania odpadów itp. Rozważa ona potrzeby informacji stron zainteresowanych i jest ogólnie dostępna (np. publikacje elektroniczne, biblioteki itp.)

W momencie tworzenia oświadczenia, operator może użyć istotnych wskaźników efektywności środowiskowych, upewniając się, że wybrany wskaźniki:

- dają ocenę wyników instalacji
- są zrozumiałe i jednoznaczne
- pozwalają na porównanie coroczne w celu oceny rozwoju środowiskowego instalacji
- pozwalają na porównanie z sektorem, odpowiednie krajowe lub regionalne punkty odniesienia
- pozwalają na porównanie z odpowiednimi wymaganiami technicznym.

(g) Zatwierdzenie przez organ certyfikujący lub przez weryfikator SZŚ:

- system zarządzania, procedura audytu oraz oświadczenie środowiskowe sprawdzone i zatwierdzone przez akredytowany organ certyfikujący lub zewnętrzny weryfikator SZŚ, jeśli zostanie przeprowadzone porządnie, zwiększy to wiarygodność systemu.

(h) Rozważania projektowe dla zamknięcia i demontażu zużytych instalacji zakładu

- rozpatrywanie oddziaływań na środowisko wynikających z ewentualnych likwidacji w fazie projektowania nowego zakładu przemysłowego, jak najbardziej przezorne sprawia, że likwidacja jest łatwiejsza, czystsza i tańsza
- likwidacja stanowi ryzyko środowiskowe takie jak zanieczyszczenie ziemi (oraz wody podziemnej) i wytwarza ogromne ilości odpadów stałych. Techniki prewencyjne są ściśle określone, ale ogólne rozważania mogą obejmować:
  - unikanie podziemnych struktur
  - cech włączanie funkcji, które ułatwiają demontowanie
  - wybieranie wykończenia powierzchni, które są łatwe odkazającego odkażenia



- iv. używanie konfiguracji sprzętu, które minimalizuje uwięzione chemikalia i ułatwia odsączanie lub mycie
  - v. projektowanie elastycznych, samodzielnych jednostek, które umożliwiają stopniowe zamykanie
  - vi. używanie materiałów biodegradowalnych oraz podlegających recyklingowi gdzie jest to możliwe.
- (i) Rozwój czystszych technologii:
- ochrona środowiska powinna być nieodłączną cechą wszystkich czynności związanych z projektowaniem procesu przeprowadzonego przez operatora, ponieważ techniki wdrożone w najwcześniejszej fazie projektu są zarówno bardziej skuteczne oraz tańsze. Biorąc pod uwagę rozwój czystszych technologii, mogą się one objawiać na etapie działalności badawczo - rozwojowej lub badań Jako alternatywa do czynności wewnętrznych, jest możliwe zorganizowanie przygotowań w celu bycia na bieżąco, gdzie jest to odpowiednie – z pracami komisji innych operatorów lub instytutów badawczych aktywnych w danej dziedzinie.
- (j) Komparastyka, tj.:
- przeprowadzanie systematycznych i regularnych porównań z sektorami, krajowymi lub regionalnym punktami odniesienia, w tym w zakresie energii efektywności energetycznej, czynności odnośnie ochrony energii, doboru surowców, emisji do powietrza oraz zrzutów do wody (opierając się na przykład na Europejskim Rejestrze Emisji Zanieczyszczeń, EPER), zużycie wody oraz wytwarzanie odpadów.

### ***Znormalizowane i nieznormalizowane systemy zarządzania środowiskowego (SZŚ)***

SZŚ może przybrać formę znormalizowanego lub nienormalizowanego (“indywidualnego”) systemu. Wdrożenie oraz stosowanie się do znormalizowanego systemu uznawanego międzynarodowo, takiego jak EN ISO 14001:1996 może dać większą wiarygodność SZŚ, szczególnie podlega on odpowiednio wykonanej zewnętrznej weryfikacji. EMAS zapewnia dodatkową wiarygodność dzięki współdziałaniu ze społeczeństwem poprzez oświadczenie środowiskowe oraz mechanizm zapewniający zgodność z obowiązującymi legislacjami środowiskowymi. Jednak, nieznormalizowane systemy mogą w zasadzie być równie skuteczne, pod warunkiem że są one odpowiednio zaprojektowane i wdrożone.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Wdrożenie i stosowanie się do SZŚ skupia uwagę operatora na spełnianie wymogów instalacji w dziedzinie ochrony środowiska. W szczególności, utrzymanie i zgodność z jasnymi procedurami operacyjnymi dla zarówno normalnych lub anormalnych sytuacji oraz powiązanych linii odpowiedzialności powinno zagwarantować, że warunki przyznawania pozwolenia dla instalacji oraz inne cele środowiskowe są zawsze spełniane.

System zarządzania środowiskowego zwykle zapewnia nieprzerwaną poprawę działalności środowiskowej instalacji. Im słabszy jest punkt wyjścia, tym można się spodziewać ważniejszych krótkoterminowych udoskonaleń. Jeśli instalacja już wykonuje porządnie swoje zadania, system pomaga operatorowi utrzymać wysoki poziom wydajności.

## **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska (efekt cross-media)**

Techniki zarządzania środowiskowego są zaprojektowane w taki sposób, że odnoszą się do ogólnego oddziaływania na środowisko, co jest zgodne z zintegrowanym podejściem do Dyrektywy IPPC.

### **Dane operacyjne**

Brak szczególnych informacji.

### **Stosowalność**

Składniki opisane powyżej mogą być zwykle stosowane do wszystkich instalacji IPPC. Zakres (np. poziom szczegółów) i właściwości SZŚ (np. normalizowany czy nienormalizowany) będą ogólnie związane z właściwością, skalą i złożonością instalacji, a także zakresem jej oddziaływań na środowisko.

### **Wyliczenia**

Trudno jest dokładnie wyliczyć koszty i korzyści ekonomiczne wdrożenia i utrzymania porządnego SZŚ. Liczba badań została przedstawiona poniżej. Jednak, są to jedynie przykłady i ich wyniki nie są zupełnie spójne. Mogą one nie reprezentować wszystkich sektorów dotyczących Unii Europejskiej i dlatego też powinny być taktowane z rozwagą.

Szwedzkie badanie przeprowadzone w 1999 sprawdziło wszystkie 360 Szwedzkie firmy posiadające certyfikat ISO i te które są zarejestrowane w EMAS. Ze wskaźnikiem odpowiedzi wynoszącym 50%, badanie dało między innymi następujące wnioski:

- wydatki związane z wprowadzeniem i obsługą SZŚ są wysokie, ale nie jest to bezzasadne, oprócz przypadków bardzo małych firm. Oczekuje się, że wydatki się zmniejszą w przyszłości
- wyższy stopień koordynacji i integracji SZŚ z innymi systemami zarządzania jest widziany jako możliwa droga do obniżenia kosztów
- połowa wszystkich celów środowiskowych przynosi zwrot zysków w przeciągu roku w postaci oszczędności kosztów i/lub zwiększonego dochodu
- największe oszczędności zostały osiągnięte poprzez spadek zużycia energii, oczyszczania śmieci oraz surowców
- większość firm uważa, że ich pozycja na rynku została wzmocniona dzięki SZŚ. Jedna trzecia firm zanotowała wzrost dochodu dzięki SZŚ.

W niektórych Państwach Członkowskich pobiera się zredukowaną opłatę za kontrolę jeśli instalacja posiada certyfikat.

Duża ilość badań pokazuje, że występuje odwrotna zależność pomiędzy rozmiarem firmy oraz kosztem wdrożenia SZŚ. Podobna odwrotna zależność istnieje dla okresu zwrotu zainwestowanego kapitału. Oba elementy pociągają za sobą mniej korzystny związek kosztów i zysków z wdrożenia SZŚ oraz SME w porównaniu z większymi

firmami. Według szwedzkiego badania, średni koszt zbudowania i obsługi ISO 14001 może się różnić:

- dla firmy zatrudniającej pomiędzy 1 a 49 pracowników: CHF 64000 (EUR 44000) za zbudowanie SZŚ oraz CHF 16000 (EUR 11000 ) za rok jego obsługi
- za teren przemysłowy zatrudniający więcej niż 250 pracowników: CHF 367000 (EUR 252000) za zbudowanie SZŚ oraz CHF 155000 (EUR 106000) za rok jego obsługi.

Te średnie obliczenia niekoniecznie odzwierciedlają rzeczywisty koszt za dany teren przemysłowy, ponieważ koszt ten jest także wielce zależny od ilości istotnych pozycji (substancji powodujących zanieczyszczenie środowiska, zużycie energii, ...), a także od złożoności problemów, które muszą zostać zbadane.

Ostatnie niemieckie badania (Schaltegger, Stefan and Wagner, Marcus, Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis, Luty 2002, str. 106) pokazują następujące koszty za EMAS w różnych dziedzinach. Można zauważyć, że liczby te są dużo niższe niż te przytaczane powyżej przez szwedzkie badania. Jest to potwierdzenie trudności wynikających z określenia kosztów SZŚ.

Koszty zbudowania (EUR):

minimum	- 18750
maksimum	- 75000
średnia	- 50000

Koszty zatwierdzenia (EUR):

minimum	- 5000
maksimum	- 12500
średnia	- 6000

Badanie przeprowadzone przez Niemiecki Instytut Przedsiębiorców (Unternehmerinstitut / Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, Umweltmanagementbefragung - Oko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis, Bonn.) udziela informacji na temat średniej uzyskanej dla EMAS na rok oraz średniej okresu zwrotu z inwestycji. Na przykład, za koszty wdrożenia wynoszące 80000 EUR zostały znalezione średnie oszczędności wynoszące 50000 EUR za rok, odpowiada to okresowi zwrotu kosztów w przeciągu półtora roku. Koszty zewnętrzne związane z weryfikacją systemu mogą być oszacowane z informacji wydanych przez Międzynarodowe Forum Akredytacji [eng. IAF – International Accreditation Forum] (<http://www.iaf.nu>).

### **Podstawy wdrażania**

System zarządzania środowiskowego może zapewnić dużą ilość korzyści, takich jak:

- usprawniony wgląd w aspekty środowiskowe firmy
- usprawnione podstawy podejmowania decyzji
- poprawa motywacji personelu

- dodatkowe możliwości zredukowania kosztów eksploatacyjnych i poprawy jakości produktów
- usprawniona działalność na rzecz środowiska
- polepszony wizerunek firmy
- zredukowana odpowiedzialność, koszty ubezpieczenia i dostosowywania
- wzrost atrakcyjności dla pracowników, klientów oraz inwestorów
- zwiększone zaufanie do regulatorów, które mogą prowadzić do zredukowania nadzoru regulacyjnego
- poprawione stosunki z grupami działającymi na rzecz środowiska

### **Przykładowe zakłady**

Cechy opisane w punktach od (a) do (e) powyżej są elementami EN ISO 14001:1996 oraz Wspólnotowego Systemu Eko-zarządzania i Audytu (EMAS), podczas gdy cechy (f) oraz (g) są charakterystyczne dla EMAS. Te dwa znormalizowane systemy są stosowane w wielu instalacjach IPPC. Jako przykład można podać, że 357 organizacji na terenie przemysłu chemicznego oraz przemysłu produktów chemicznych Unii Europejskiej (NA CE code 24) był zarejestrowane w systemie EMAS w lipcu 2002, większość z nich obsługuje instalacje IPPC.

W Wielkiej Brytanii, Agencja Środowiska Anglii i Walii przeprowadziła badanie wśród regulowanych instalacji PC (pierwotów IPPC) w 2001 roku. Pokazało to, że 32% respondentów posiadała certyfikat ISO 14001 (odpowiedni dla 21% wszystkich instalacji IPC) a 7% było zarejestrowanych w systemie EMAS. Wszystkie prace cementowe w Wielkiej Brytanii (około 20) posiadały certyfikat ISO 14001 a większość był zarejestrowana w systemie EMAS. W Irlandii, gdzie ustanowienie SZŚ (niekoniecznie w postaci znormalizowanej) jest wymagane w licencjach IPC, oszacowane 100 z około 500 licencjonowanych instalacji ustanowiło SZŚ według ISO 14001, z pozostałymi 400 instalacjami optującymi za nieznormalizowanym SZŚ.

### **Literatura przedmiotu**

(Regulacja (CE) Nr 761/2001 Parlamentu Europejskiego i Rady pozwalająca na dobrowolne uczestniczenie organizacjom we Wspólnotowym Systemie Eko-zarządzania i Audytu (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, [http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm))

(EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000/index.html>; <http://www.tc207.org>)

## **1.5 Ogólne najlepsze dostępne techniki**

W zrozumieniu niniejszej sekcji oraz jej zawartości pomoże przeczytanie przedmowy dokumentu, a w szczególności piątej sekcji rzeczony przedmowy zatytułowanej: „Jak rozumieć i korzystać z tego dokumentu?”. Techniki oraz powiązane z nimi poziomy emisji oraz/lub zużycia, lub zakresy poziomów zaprezentowane w tym rozdziale zostały ocenione dzięki zastosowaniu procesów iteracyjnych, na które złożyły się następujące etapy:

- określenie kluczowych problemów środowiskowych w sektorze
- analiza technik najodpowiedniejszych do rozwiązania kluczowych problemów
- określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych zgromadzonych w Unii Europejskiej oraz na świecie

- analiza warunków, które wpłynęły na osiągnięcie określonych poziomów emisji, takich jak koszty, efekt cross-media<sup>1</sup> oraz okoliczności, które miały wpływ na wprowadzenie technik
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT), powiązanych z nimi poziomami emisji oraz zużycia dla danego sektora w sensie ogólnym, według art. 2 ust. 11 oraz Załącznika nr IV do Dyrektywy.

Opinie ekspertów Europejskiego Biura IPPC (EIPPCB) oraz odpowiedniej Technicznej Grupy Roboczej (TWG) odegrały główną rolę w każdym z wymienionych etapów oraz określiły sposób prezentacji informacji w niniejszym dokumencie.

Na podstawie tej oceny, techniki oraz, gdy było to możliwe, poziomy emisji oraz zużycia związane z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT), które przedstawiono w tym rozdziale uznawane są za odpowiednie dla potrzeb sektora rozumianego jako całość oraz w wielu przypadkach odzwierciedlają obecną wydajność niektórych instalacji w sektorze. Wszelkie zaprezentowane poziomy emisji oraz zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT) „ należy rozumieć jako poziomy wydajności środowiskowej, które można by przewidzieć, gdyby zastosowano opisywane techniki w danym sektorze, biorąc pod uwagę równowagę kosztów oraz korzyści wynikające z definicji BAT. Jednak nie są one wartościami granicznymi emisji oraz zużycia i w żadnym wypadku nie należy ich w ten sposób rozumieć. W niektórych przypadkach może istnieć techniczna możliwość uzyskania lepszych poziomów emisji i zużycia, które z racji kosztów lub obaw o efekt cross-media nie są uznawane za najlepsze dostępne techniki (BAT) dla całości sektora. Jednak poziomy te mogą zostać uznane za dopuszczalne w wyjątkowych przypadkach, jeśli zaistniały specjalne okoliczności.

Poziomy emisji i zużycia związane z użyciem najlepszych dostępnych technik (BAT) muszą być analizowane wraz z warunkami odniesienia (np. okres uśredniania).

Pojęcie „poziomów związanych z BAT” opisane powyżej należy odróżnić od pojęcia „osiągalne poziomy” użytego w innym miejscu w tym dokumencie. Gdy mowa jest o poziomie „osiągalnym” przy użyciu określonej techniki lub zestawu technik, należy to rozumieć jako poziom spodziewany lub osiągalny po upływie znacznego okresu czasu w dobrze utrzymanej i działającej instalacji lub procesie używającym rzeczono techniki.

W miejscach, w których istniała taka możliwość, dane dotyczące kosztów zostały podane razem z opisem technik zaprezentowanych w poprzednim rozdziale, dzięki czemu powstało ogólne wyobrażenie kosztów zastosowania techniki. Jednak dokładny koszt zależy będzie od specjalnych okoliczności dotyczących między innymi podatków, opłat oraz charakterystyki technicznej konkretnej instalacji. Ocena konkretnych czynników w sposób szczegółowy nie jest możliwa w tym dokumencie. W obliczu braku danych dotyczących kosztów, wnioski dotyczące możliwości wprowadzenia technik w życie wyciągnięte zostały na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Ogólne techniki BAT w tym rozdziale są punktem odniesienia do oceny obecnej wydajności istniejącej instalacji lub propozycji nowej instalacji. W ten sposób pomagają one w określeniu odpowiednich warunków BAT stawianych przed instalacjami lub w stworzeniu ogólnych wiążących zasad w myśl art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą zostać zaprojektowane w taki sposób, że

<sup>1</sup> Efekt przenoszenia między komponentami środowiska

działać będą na poziomie równym lub wyższym od ogólnego poziomu BAT. Zakłada się, że istniejące instalacje mogą zbliżyć się do ogólnych poziomów BAT lub je przekroczyć jeśli zastosowane zostaną techniki.

Choć dokumenty referencyjne BAT nie ustanawiają prawnie wiążących standardów, przedstawiają one wskazówki dla przemysłu, krajów członkowskich oraz społeczeństwa odnośnie osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy zastosowaniu określonych technik. Odpowiednie wartości graniczne muszą zostać określone w oparciu o cele Dyrektywy IPPC oraz lokalne analizy.

### **1.5.1 Ogólne najlepsze dostępne techniki (BAT) w przemyśle nieorganicznych związków wytwarzanych w dużych ilościach – amoniaku, kwasów i nawozów sztucznych (LVIC-AAF)**

Dla potrzeb określonej produkcji, w myśl BAT stosuje się określone techniki BAT podane w określonych Sekcjach X.5.

W myśl BAT należy przeprowadzać regularne audyty energetyczne całego zakładu produkcyjnego (patrz Sekcja 1.4.8).

W myśl BAT należy kontrolować kluczowe parametry wydajności, tworzyć oraz utrzymywać bilanse masowe (patrz Sekcje 1.4.6 oraz 1.4.8) dla:

- wodoru
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- pary
- wody
- CO<sub>2</sub>.

BAT oznacza obniżenie strat energii do minimum poprzez (patrz Sekcja 1.4.3):

- ogólnie, unikanie obniżania ciśnienia pary wodnej bez użycia energii
- poprawę funkcjonowania całego systemu parowego w celu obniżenia nadmiernej produkcji pary
- używanie nadmiaru energii termicznej w zakładzie i poza nim
- oraz używanie pary do wytwarzania tylko energii elektrycznej jeśli czynniki lokalne nie pozwalają na użycie energii termicznej w zakładzie i poza nim.

BAT mają na celu poprawę wydajności środowiskowej zakładu produkcyjnego poprzez zastosowanie kombinacji poniższych technik:

- recykling lub przekierowanie strumieni masy (przykłady patrz Sekcja 1.4.1 oraz 1.4.2)
- efektywne wspólne wykorzystanie wyposażenia (przykłady patrz Sekcja 1.4.1)
- zwiększenie integracji cieplnej (przykłady patrz Sekcja 1.4.1)
- wstępne ogrzewanie powietrza do spalania (przykłady patrz Sekcja 1.4.8)
- utrzymywanie sprawności wymienników ciepła (przykłady patrz Sekcja 1.4.8)
- zmniejszenie objętości oraz ładunków wody odpływowej przez recykling kondensatów, wód procesowych i płuczkowych (przykłady patrz Sekcja 1.4.1)
- zastosowanie zaawansowanych systemów kontroli procesu (przykłady patrz Sekcja 1.4.8)
- konserwacja (przykłady patrz Sekcja 1.4.4 oraz 1.4.5)

## 1.5.2 Najlepsze dostępne techniki (BAT) dla zarządzania środowiskowego

Wiele technik zarządzania środowiskowego określa się jako BAT. Zakres (np. szczegółowość) oraz charakter Systemu Zarządzania Środowiskowego (SZŚ) (np. ustandaryzowany lub niestandardyzowany) będzie zależał ogólnie od charakteru, wielkości oraz złożoności instalacji oraz zasięgu wpływu, jaki wywiera ona na środowisko.

Techniki BAT mają wprowadzić i stosować się do Systemu Zarządzania Środowiskowego (SZŚ), który zawiera, stosownie do sytuacji, następujące elementy: (patrz Sekcja 1.4.9)

- określoną przez najwyższe kierownictwo politykę środowiskową (zaangażowanie najwyższego kierownictwa jest postrzegane jako warunek wstępny do wprowadzenia innych elementów Systemu Zarządzania Środowiskowego)
- zaplanowane oraz ustalone niezbędne procedury
- wdrożenie procedur ze szczególnym uwzględnieniem:
  - struktury oraz odpowiedzialności
  - szkolenia, świadomości oraz kompetencji
  - komunikacji
  - zaangażowania pracowników
  - dokumentacji
  - wydajnej kontroli procesu
  - programu utrzymania ruchu
  - gotowości oraz reakcji na nagłe wypadki
  - zapewnienia zgodności z przepisami dotyczącymi środowiska
- sprawdzanie efektywności i podejmowanie działań korygujących, ze szczególnym uwzględnieniem:
  - monitorowania i pomiarów (patrz także Dokument referencyjny dotyczący ogólnych zasad monitorowania)
  - działań korygujących i zapobiegawczych
  - prowadzenia zapisów
  - niezależnego (jeśli jest to możliwe) audytu wewnętrznego i zewnętrznego w celu określenia, czy system zarządzania środowiskowego jest zgodny z zaplanowanymi ustaleniami oraz czy jest właściwie wdrożony i utrzymywany.
- przegląd przeprowadzony przez najwyższe kierownictwo.

Trzy kolejne elementy, które mogą uzupełniać wymienione powyżej, uznawane są za działania uzupełniające. Jednak ich brak nie jest niezgodny z BAT. Poniżej wymienione zostały te trzy dodatkowe kroki:

- analiza oraz sprawdzenie systemu zarządzania oraz procedury audytu przez akredytowane organy certyfikujące lub odrębnego weryfikatora systemów zarządzania środowiskowego (SZŚ)
- przygotowanie i publikacja (oraz jeśli to możliwe sprawdzenie zewnętrzne) regularnego sprawozdania środowiskowego opisującego wszystkie znaczące aspekty środowiskowe instalacji, co pozwoli na coroczne porównanie z celami środowiskowymi oraz, w stosownych przypadkach, z kryteriami sektora
- wdrożenie oraz przestrzeganie akceptowanego na świecie dobrowolnego systemu takiego jak system ekozarządzania i audytu (EMAS) lub normy EN ISO 14001:1996. Ten dobrowolny krok może zwiększyć wiarygodność SZŚ. W szczególności system EMAS, który zawiera wszystkie wymienione powyżej elementy daje większą wiarygodność. Jednak systemy nieoparte na normach mogą

---

być teoretycznie równie skuteczne przy założeniu, że są odpowiednio zaprojektowane i wdrożone.



## 2. AMONIAK

### 2.1 Informacje ogólne

Około 80% amoniaku jest obecnie stosowane jako źródło azotu w nawozach, a pozostałe 20% znajduje zastosowanie w przemyśle przy produkcji plastiku tworzyw sztucznych, włókien, materiałów wybuchowych, hydrazyny, amin, amidów, nityli oraz innych organicznych związków azotu, które służą jako półprodukty w produkcji barwników i leków. Wśród produktów nieorganicznych powstających z amoniaku wymienić można kwas azotowy, mocznik oraz cyjanek sodu. Amoniak stosuje się również w ochronie środowiska, np. przy usuwaniu  $\text{NO}_x$  z gazów spalinowych. Amoniak w stanie ciekłym jest również stosowany jako rozpuszczalnik i czynnik chłodniczy.

W 2003 roku światowa produkcja amoniaku wyniosła 109 milionów t. Większość produkcji zlokalizowana była na następujących obszarach [2, IFA, 2005]:

- Azja (46% światowej produkcji)
- Europa Wschodnia i Środkowa Azja (14%)
- Ameryka Północna (11%)
- Europa Zachodnia (9%), której udział w rynku światowym w 1988 wynosił 13%
- Środkowy Wschód (7%)
- Ameryka Łacińska (6%)
- Europa Środkowa (4%)
- Afryka (1%)
- Oceania (1%).

W 1974 roku udział krajów rozwijających się w rynku amoniaku wynosił 27%. Do roku 1998 ten udział wzrósł do 51%. Amoniak używany jest tam do produkcji mocznika potrzebnego do uprawy ryżu.

Nowoczesny zakład produkcji amoniaku zazwyczaj produkuje od 1000 do 2000 t amoniaku dziennie, ale nowe zakłady przygotowane są do produkcji 2200 t dziennie. Przemysł Unii Europejskiej produkuje około 11 milionów t amoniaku dziennie (2001) w około 50 zakładach. Dane dotyczące położenia zakładów, ich wydajności, wieku oraz używanego surowca podane są w Tabeli 2.1.

W obliczu zwyżkujących cen surowców oraz rosnącej konkurencji na rynku, wielu producentów stara się reorganizować lub modernizować starsze, mniej wydajne zakłady, tak aby wciąż były konkurencyjne. Większość projektów reorganizacji zakładów łączy się ze średnią poprawą wydajności ponieważ oryginalne wyposażenie było ponadwymiarowe i tylko niektóre problemy wymagały rozwiązania, co nie pociągnęło za sobą nadmiernych wydatków. Z racji tego, że możliwości rynkowe firmy nie zwiększają się skokowo co 1000 albo 1500 t dziennie, ale powoli i nieustannie, rzeczona średnia poprawa wydajności jest mniej ryzykowna i bardziej opłacalna niż budowa nowego zakładu.

Szczegóły dotyczące połączenia produkcji amoniaku z innymi gałęziami przemysłu znajdują się w Rozdziale 1.

	Lokalizacja	Nazwa firmy	Wydajność (t/dzień)	Oddany do użytku	Status	Surowiec
AT	Linz	AMI	1000 520	1974 1967	Reorg. 1987 - 1990	GZ GZ
BE	Antwerp	BASF	1800	1991		
	Tertre	Kemira GrowHow	1200	1968	Reorg. 1996/04	GZ
CZ	Litvinov	Chemopetrol	1150	1972		GZ
EE	Kothla-Jarve	Nitrofert	500	1979		GZ
FR	Grandpuits	Grande Paroisse	1150	1970		GZ
	Rouen	Grande Paroisse	1150	1969	Reorg.	GZ
	Gonfreville	Yara	1000	1969		GZ
	Pardies	Yara	450	1961		GZ/Wodór
	Ottmarsheim	Pec Rhin-BASF	650	1967 - 1968	Reorg. 1996	GZ
DE	Ludwigshafen	BASF	1200/1360	1971/1982		GZ
	Koln	Innovene	900	1969 - 1970	Reorg.	GZ
	Brunsbüttel	Yara	2000	1978	Reorg. 1989	Pozostałości próżniowe
	Lutherstadt Wittenberg	SKW Piesteritz	2 x 1650	1974 - 75	Reorg.	GZ
	Gelsenkirchen	Ruhr Ol GmbH	1250	1973		Pozostałości próżniowe
EL	Thessaloniki	EKO Chemicals A.E.	400	1966/1976		Benzyna ciężka
	Nea Karvali	Phosphoric Fert Industry	400	1986		GZ
HU	Petfurdo	Nitrogenmuvék Rt.	1070	1975		GZ
IT	Ferrara	Yara	1500	1977		GZ
	Nera Montoro	Yara	400	1970		GZ
LT	Jonava	Achema	1400	1978		GZ
LV	Krievu sala	Gazprom	1770			
NL	Geleen	DSM Agro BV	1360/1360	1971/1984		GZ
	Sluiskil	Yara	C: 900	1971	Reorg.	GZ
			D:1500	1984		GZ
			E:1750	1987		GZ
PL	Puławy	Zakłady Azotowe Puławy	2 x 1340	1966		GZ
	Police	POLICE	2 x 750	1985		GZ
	Kędzierzyn	ZAK	500	1954		GZ
	Włocławek	ANWIL	750	1972		GZ
	Tarnów	ZAK	530	1964		GZ
PT	Barreiro	Quimigal Adubos S.A.	900	1984	Planowana reorganizacja	Pozostałości <sup>(a)</sup>
ES	Sabinanigo	Energia e Industrias Aragonesas	40	1925	Reorg. 1980/95	H <sub>2</sub> oraz N <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>
	Palos	Fertiberia S.A.	1130	1976	Reorg. 1986/89	GZ
	Puertollano	Fertiberia S.A.	600	1970	Reorg. 1988/92	GZ
SK	Sala Nad Vahom	Duslo	1070	1990		GZ
UK	Billingham, Cleveland	TERRA Nitrogen	1150 <sup>(c)</sup>	1977		GZ
	Sevenside	TERRA Nitrogen	2 x 400	1988		GZ
	Ince, Cheshire	Kemira GrowHow	1050	1970	Reorg.	GZ
	Hull	Kemira GrowHow	815	1989		H <sub>2</sub> oraz N <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>

GZ – Gaz ziemny  
Reorg. Reorganizacja  
<sup>(a)</sup> pozostałość z visbreakingu, pozostałość próżniowa  
<sup>(b)</sup> z innego zakładu  
<sup>(c)</sup> wydajność podana na plakietce znamionowej, obecnie ~1500

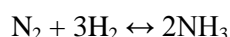
**Tabela 19: Zakłady produkcji amoniaku w Unii Europejskiej  
Na podstawie [3, European Commission, 1997]**

## 2.2 Wykorzystanie procesy i techniki

Parametry procesów zaprezentowane w kolejnych sekcjach, takie jak temperatury czy ciśnienia, mogą różnić się w niektórych przypadkach.

### 2.2.1 Przegląd

Amoniak powstaje w wyniku następującej reakcji azotu i wodoru:



Najlepszym dostępnym źródłem azotu jest powietrze atmosferyczne. Wodór potrzebny do reakcji otrzymać można z wielu surowców, ale obecnie najczęstszym substratem są paliwa kopalniane. W zależności od rodzaju paliwa kopalnianego do produkcji wodoru wykorzystywanego przy produkcji amoniaku stosuje się metodę reformowania parowego lub częściowego utleniania.

Patrz Sekcja 2.2.3 Szczegółowy opis konwencjonalnego reformowania parowego.

Patrz Sekcja 2.2.4 Szczegółowy opis częściowego utleniania.

Patrz Sekcje 2.4.1, 2.4.2 oraz 2.4.3 dotyczące zaawansowanego konwencjonalnego reformowania parowego, procesów z obniżonym reformowaniem pierwotne oraz reformowania autotermicznego z wymianą ciepła.

Patrz Sekcja 2.4.26 Opis produkcji amoniaku przy użyciu elektrolizy wody.

Jak widać w Tabeli 2.2, obecnie ponad 80% światowej produkcji amoniaku opiera się na dobrze rozwiniętym procesie reformowania parowego. W dzisiejszych czasach zakłady produkcji amoniaku charakteryzują się wysokim poziomem integracji procesów, innowacyjnymi rozwiązaniami sprzętowymi oraz lepszymi katalizatorami.

Surowiec	Proces	Procent światowej produkcji
Gaz ziemny	Reformowanie parowe	77
Benzyna ciężka, LPG, gaz rafineryjny	Reformowanie parowe	6
Ciężkie frakcje węglowodorowe	Częściowe utlenianie	3
Koks, węgiel	Częściowe utlenianie	13,5
Woda	Elektroliza wody	0,5

**Tabela 20: Procesy oraz surowce wykorzystywane przy produkcji amoniaku**  
Trzecia kolumna przedstawia procentowy udział w światowej produkcji (1990)  
[3, European Commission, 1997]

Zakres prac rozwojowych na temat procesu częściowego utleniania w zintegrowanych zakładach jest ograniczony. Obecnie typowy zakład opiera się na zastosowaniu wielu technik oferowanych przez różnych licencjodawców, a połączonych przez wykonawcę. W oparciu o zużycie energii przedstawione w tabeli 2.3 można wysnuć wnioski, że istnieje możliwość osiągnięcia wyższej wydajności energetycznej w procesach częściowego utleniania w porównaniu z procesami reformowania parowego.

Surowiec	Proces	Pierwotne zużycie energii netto GJ/t NH <sub>3</sub> (Niższe ciepło spalania, LHV)	Stosunek inwestycyjny
Gaz ziemny	Reformowanie parowe	28 <sup>x</sup>	1
Węglowodory ciężkie	Częściowe utlenianie	38	1.5
Węgiel	Częściowe utlenianie	48	2 - 3
<sup>x</sup> Według najlepszych dostępnych danych			

**Tabela 21: Różnice kosztów oraz całkowitego zapotrzebowania na energię przy produkcji amoniaku**  
[3, European Commission, 1997]

## 2.2.2 Wydajność produkcji amoniaku

### 2.2.2.1 Amoniak

Typowy rozmiar produkcji w jednostrumieniowym zakładzie produkcji amoniaku wynosi od 1000 do 1500 t dziennie (300000 – 500000 t rocznie) [1, EFMA, 2000]. Gotowy produkt jest magazynowany jeśli nie jest wykorzystany od razu.

Amoniak bezwodny występuje w dwóch stopniach czystości:

- Amoniak bezwodny o minimalnym stężeniu wagowym 99,7% i 0,2% stężeniu wagowym wody
- Amoniak bezwodny o minimalnym stężeniu wagowym 99,9%

### 2.2.2.2 Dwutlenek węgla

Dwutlenek węgla otrzymuje się zgodnie z zasadami stechiometrii i może on zostać użyty jako surowiec w zakładzie produkcji mocznika do produkcji nawozów (proces produkcji nitrofosfatu) oraz/lub produkcji metanolu lub upłynnienia, w przemyśle rozlewniczym lub jako gaz chłodzący w reaktorach nuklearnych. Powstaje jednak pewien nadmiar CO<sub>2</sub>, który emitowany jest w procesie.

Produkcja dwutlenku węgla w procesie *reformowania parowego/powietrznego* gazu ziemnego wynosi od 1,15 do 1,40 kg/kg NH<sub>3</sub> w zależności od stopnia reformowania powietrznego (liczby nie uwzględniają dwutlenku węgla wśród gazów spalinowych). Stosunek molowy CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> wynoszący 0,5 (wskaźnik masowy 1,29), wskaźnik stechiometryczny dla produkcji mocznika, jest możliwy do uzyskania w procesie reformingu wymiany ciepła.

W *procesie częściowego utleniania* pozostałości olejowych produkcja CO<sub>2</sub> wynosi od 2 do 2,6 kg/kg NH<sub>3</sub> w zależności od wskaźnika C/H surowca [1, EFMA, 2000].

### 2.2.2.3 Siarka

W procesie częściowego utleniania od 87 do 95% zawartości siarki odzyskiwana jest w urządzeniu Clausa z wsadu zasilającego generator gazu.

#### **2.2.2.4 Para wodna**

Nowoczesne procesy reformowania parowego mogą zostać zaprojektowane tak, aby nie usuwać pary lub robić to tylko wtedy, gdy jest to korzystne dla zachowania równowagi energetycznej jednostki w zakresie zachowania niskiego/średniego ciśnienia pary. Nadmiar pary jest zwykle produkowany w procesach reformowania parowego, w których stosuje się sprężarki napędzane turbiną gazową oraz gdy główne sprężarki zasilane są energią elektryczną. Nadmiar ten może zostać usunięty.

Procesy pierwotnego reformowania parowego można zaprojektować tak, aby w ogóle nie usuwać pary, choć potrzebny jest niewielki wkład mocy lub para napędzająca turbinę gazową.

W procesie częściowego utleniania wystąpi deficyt pary jeśli wszystkie sprężarki napędzane będą parą.

#### **2.2.3 Konwencjonalne reformowanie parowe**

Rysunek 2.1 przedstawia schemat konwencjonalnego reformowania parowego. Poszczególne etapy procesu omówione są w poniższych podsekcjach.

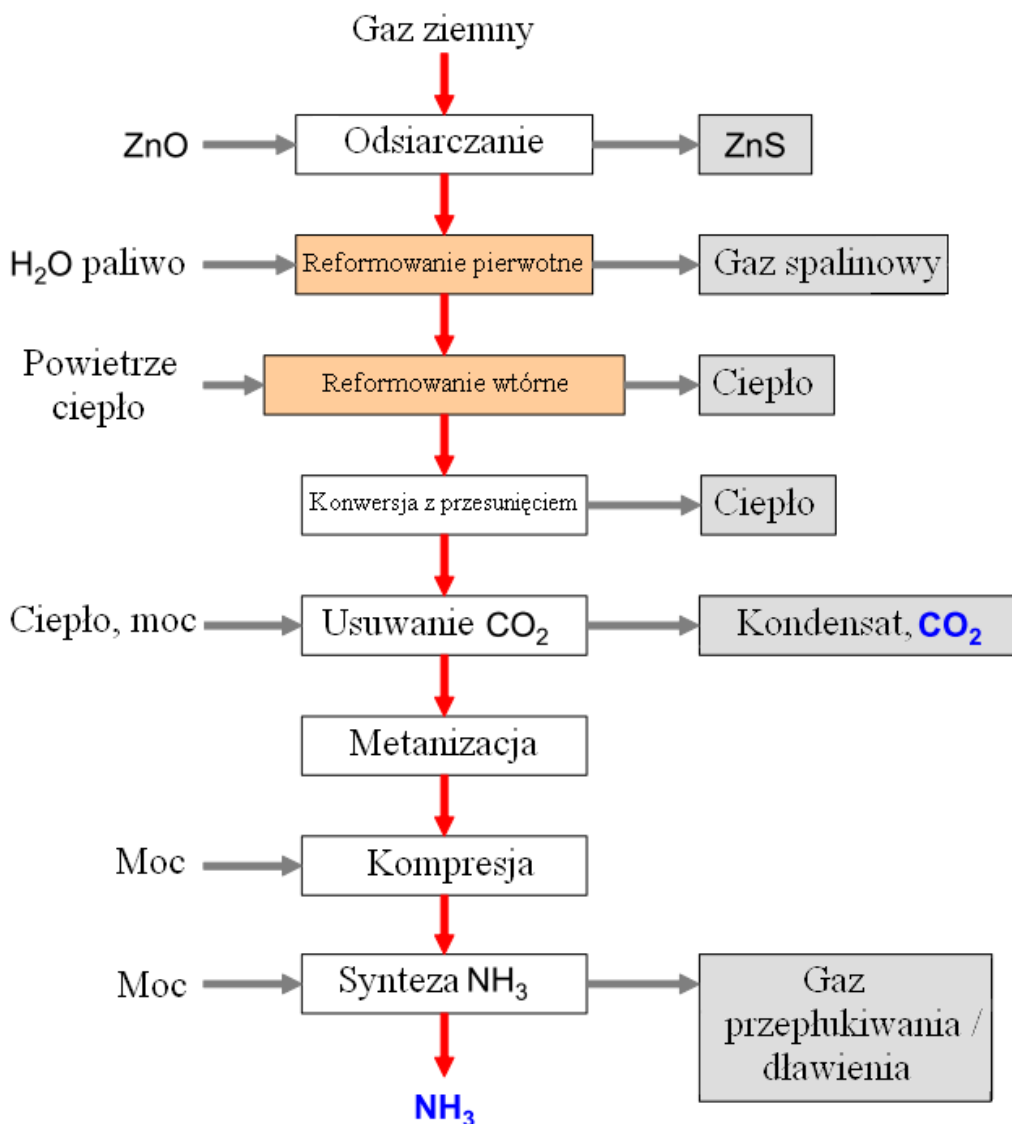
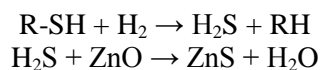


Tabela 22: Produkcja NH<sub>3</sub> w procesie konwencjonalnego reformowania parowego [1, EFMA, 2000]

### 2.2.3.1 Odsiarczanie

Katalizator używany w procesie reformowania parowego jest reaktywny bardzo wrażliwy na wszelkie związki siarki, dlatego ich zawartość powinna być ograniczona do mniej niż 0,15 mg S/Nm<sup>3</sup> wsadu gazowego. Aby to osiągnąć gaz zasilający poddawany jest wstępnemu podgrzewaniu do temperatury 350 – 400 °C. Następnie związki siarki poddawane są uwodornieniu, w wyniku czego, zwykle przy użyciu katalizatora kobaltowo-molibdenowego, powstaje H<sub>2</sub>S. Ostatecznie związki siarki są absorbowane na tlenku cynku w formie tabletkowej (R = grupa alkilowa):



Wodór potrzebny do reakcji powstaje w wyniku recyklingu w jednostce syntezującej zakładu.

### 2.2.3.2 Reformowanie pierwotne

Stopień konwersji węglowodorów w głównym piecu do reformowania w procesie konwencjonalnego reformowania parowego wynosi około 60%. Reakcja ma charakter wysoce endotermiczny:



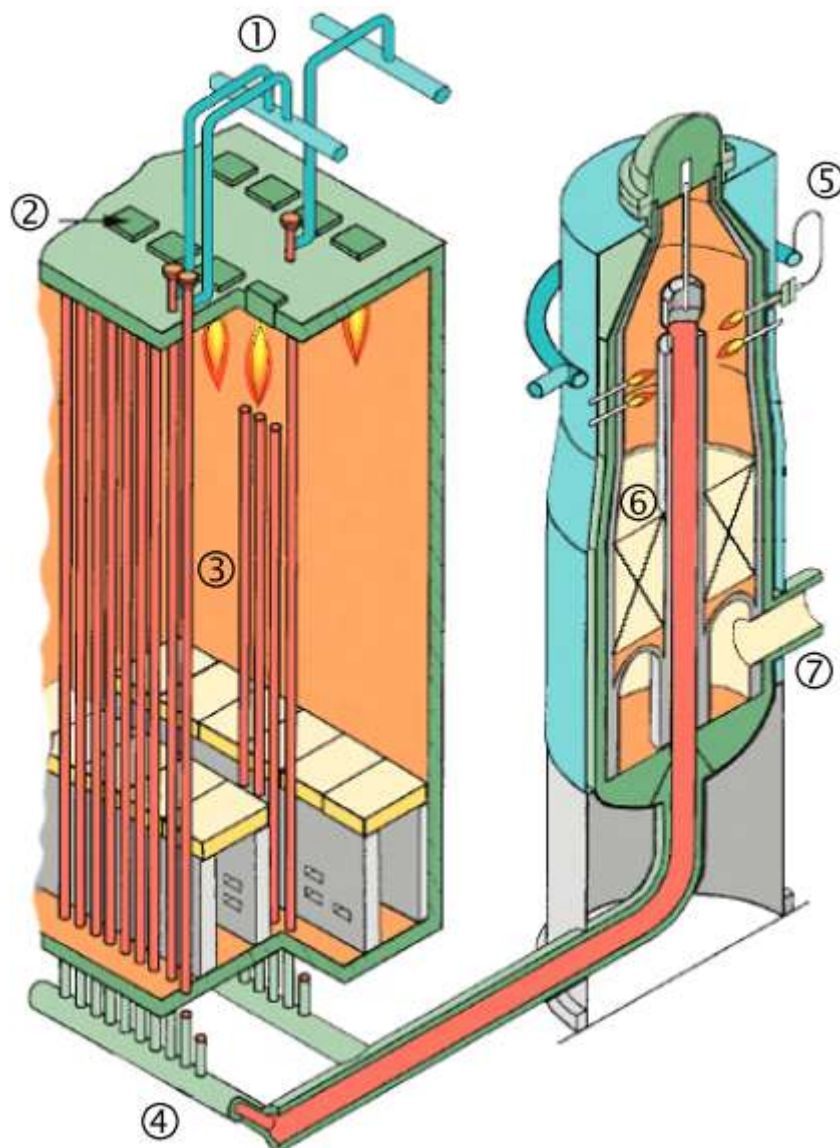
Gaz z urządzenia odsiarczania mieszany jest z parą, po czym wstępnie ogrzana do temperatury 400 – 600 °C mieszanka dostaje się do głównego pieca do reformowania.

Główny piec do reformowania składa się z dużej ilości rurek wypełnionych katalizatorem. W niektórych nowych lub zmodernizowanych zakładach wstępnie ogrzana mieszanina pary i gazu przeprowadzana jest przez adiabatyyczny piec do reformowania pierwotnego a następnie podgrzewana w części konwekcyjnej.

Stosunek molowy (pary do węgla) zazwyczaj wynosi około 3,0; choć optymalny stosunek właściwy zależy od kilku czynników, np. jakości wsadu, odzyskiwania gazów przepłukiwania, wydolności głównego pieca do reformowania, przesunięcia oraz bilansu parowego zakładu. W nowych zakładach optymalny stosunek pary do węgla może wynosić mniej niż 3,0.

Ciepło na potrzeby głównego pieca do reformowania uzyskiwane jest poprzez spalanie gazu ziemnego lub innego paliwa gazowego w palnikach komory spalania zawierającej wypełnione katalizatorem rurki.

Mniej więcej połowa ciepła zużywana jest w czasie reakcji reformowania, pozostała część wydalana jest w gazach spalinowych do części konwekcyjnej pieca, aby wstępnie ogrzewać strumień procesu.



**Rysunek 9: Przykład części radiacyjnej pieca oraz pieca do reformingu wtórnego**  
1 wlotowa rura rozgałęźna, 2 palniki, 3 rurki pieca, 4 wylotowa rura rozgałęźna, 5 wlot powietrza procesowego, 6 złożo katalizatora, 7 wylot gazu  
[12, Uhde, 2004]

### 2.2.3.3 Reformowanie wtórne

Głównym celem reformowania wtórnego jest dodanie potrzebnego do syntezy azotu oraz do ukończenia konwersji wsadu węglowodorowego. W tym celu ciepło potrzebne do przeprowadzenia reakcji oraz temperatura uzyskiwane są w procesie spalania wewnętrznego części gazu reagującego, zanim zostanie on przepuszczony przez rurki niklowe zawierające katalizator.

Powietrze procesowe jest sprężane i ogrzewane w części konwekcyjnej pieca pierwotnego do około 500 – 600 °C, w wyniku czego zawartość metanu obniżona



zostaje do śladowej ilości 0,2 – 0,3%. Reakcja przebiega adiabaticznie w wyniku czego gaz wylotowy osiąga temperaturę około 1000 °C. Ciepło wytracane jest w parowym kotle odzyskowym, w przegrzewaczu/kotle lub kotle/podgrzewaczu ochładzając gaz do około 330 – 380 °C.

### 2.2.3.4 Konwersja

Gaz procesowy z pieca do reformowania wtórnego zawiera od 12 do 15% CO (gaz suchy). Większość gazu zostanie na drodze konwersji przeprowadzona w CO<sub>2</sub> oraz H<sub>2</sub>. Przedstawia to poniższa reakcja:



Reakcja przeprowadzana jest w dwóch etapach połączonych z jednoczesnym usunięciem ciepła. Gaz procesowy jest najpierw prowadzony przez złożę katalizatora, którym jest tlenek żelaza/tlenek chromu w temperaturze 350 – 380 °C, a następnie przez kolejny katalizator tlenek miedzi/tlenek cynku w temperaturze 200 – 220 °C. Ostateczna pozostałość CO w gazie wynosi 0,2 – 0,4%. Nowe rozwiązania mogą pozwolić na jednostopniową konwersję z przesunięciem izotermicznym przy zastosowaniu wewnętrznego chłodzenia gazu procesowego rurkami chłodzącymi biegnącymi przez warstwy katalizatora.

**Kondensaty procesowe.** Gaz opuszczający reaktor przesunięcia przebiegającego w niskiej temperaturze jest ochładzany i, po skropleniu i usunięciu nadmiaru pary, przekazywany dalej do systemu usuwającego CO<sub>2</sub>. Jest to niezbędne, aby zapobiec rozcieńczeniu rozpuszczalnika usuwającego CO<sub>2</sub> oraz aby zachować właściwą równowagę chemiczną. Kondensaty zawierające 1500 – 2000 ppm amoniaku oraz 800 – 1200 ppm metanolu można poddać recyklingowi na różne sposoby. Ciepło wydzielane podczas ochładzania i kondensacji może zostać wykorzystane do różnych celów, np. do regeneracji roztworu płuczkowego CO<sub>2</sub>, do napędzania urządzenia chłodzenia absorpcyjnego lub do podgrzania wody zasilającej kocioł.

### 2.2.3.5 Usuwanie CO<sub>2</sub>

Na tym etapie z gazu reagującego usuwany jest dwutlenek węgla, a jego ilość równa jest całości węgla, który wprowadzany jest pod postacią wsadu gazowego w trakcie całego procesu. Pozostałość CO<sub>2</sub> wynosi od 50 do 3000 ppmv. Dwutlenek węgla usuwany jest w procesie absorpcji fizycznej lub chemicznej. Rozpuszczalniki używane w procesie absorpcji chemicznej to głównie wodne roztwory amin, np. roztwór monoetanolaminy (MEA), aktywowana metyldwuetanolamina (aMDEA) lub gorące roztwory węglanu potasu.

Natomiast rozpuszczalniki używane w procesie absorpcji fizycznej obejmują dwumetyloetery glikolowe (Selexol) oraz węglan propylenu. Proces z użyciem monoetanolaminy (MEA) wymaga dużego nakładu energii. Tabela 2.4 przedstawia przegląd procesów usuwania CO<sub>2</sub>.

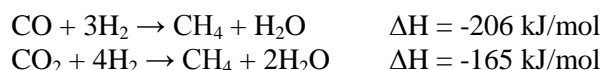
Kolejnym stosunkowo nowym procesem jest absorpcja zmiennociśnieniowa (PSA), która może połączyć klasyczne usuwanie dwutlenku węgla oraz metanizację (kolejny etap procesu), co ma zastosowanie wszędzie tam, gdzie czystość CO<sub>2</sub> jest nieistotna. Jednak gdy potrzebny jest produkt ostateczny pod postacią czystego CO<sub>2</sub>, wtedy w celu odzyskania CO<sub>2</sub> należy zastosować klasyczną płuczkę gazów odpadowych o niskim ciśnieniu pochodzących z absorpcji ciśnieniowej.

Nazwa procesu	Rozpuszczalnik/odczynnik + dodatki	Zawartość CO <sub>2</sub> w oczyszczanym gazie (ppm)
<b>Systemy absorpcji fizycznej</b>		
Purisol (NMP)	N-methyl-2-pyrrolidone	Mniej niż 50
Rectisol	Metanol	Mniej niż 10
Fluorsolv	Węglan propylenu	W zależności od ciśnienia
Selexol	Dwumetyloeter glikolu polietylenowego	W zależności od ciśnienia
<b>Procesy absorpcji przy użyciu odczynników chemicznych</b>		
MEA	Woda/metylodietanoloamina (20 %)	Mniej niż 50
Aktywowany proces MEA	Woda /MEA (25 - 30 %) + Amine Guard	Mniej niż 50
Benfield	Woda /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 - 30 %) + DEA, etc.	500 - 1000
Vetrocoke	Woda /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + glicyna	500 - 1000
Catacarb	Woda /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 - 30 %) + dodatki	500 - 1000
Lurgi	Woda /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25 - 30 %) + dodatki	500 - 1000
Carsol	Woda /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + dodatki	500 - 1000
Flexsorb HP	Woda /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aminy w roli aktywatora	500 - 1000
Alkazid	Woda /K <sub>2</sub> -methylaminopropionate	W zależności od potrzeb
DGA	Woda /diglikolamina (60 %)	Mniej niż 100
MDEA	Woda / metylo dietanoloamina (40 %) + dodatki	100 - 500
<b>Systemy hybrydowe</b>		
Sulfinol	Sulfony/DIPA	Mniej niż 100
TEA-MEA	Trietanolamina/monoetanolamina woda/sulfon/MDEA	Mniej niż 50

**Tabela 23: Przegląd niektórych procesów usuwania CO<sub>2</sub>**  
[4, European Commission, 2000]

### 2.2.3.6 Metanizacja

Małe ilości CO i CO<sub>2</sub>, pozostające w gazie syntezowym, mogą zanieczyścić katalizator syntezy amoniaku. W takiej sytuacji należy je usunąć, co najczęściej przeprowadza się w reakcji konwersji do CH<sub>4</sub> poprzez uwodornienie w reaktorze metanizacji:



Proces ten przebiega w temperaturze około 300 °C w reaktorze wypełnionym katalizatorem na bazie niklu. Suma pozostałości tlenków węgla jest zazwyczaj niższa niż 10 ppmv. Metan nie bierze udziału w reakcji syntezy, ale powstająca w reakcji woda musi zostać usunięta przed podaniem gazu do konwertora. Usuwa się ją poprzez ochłodzenie i kondensację w dole reaktora metanizacji oraz ostateczną kondensację i absorpcję przez zbierający się amoniak w pętli lub w węźle osuszania świeżego gazu syntezowego.

### 2.2.3.7 Sprężanie

Nowoczesne wytwórnie amoniaku stosują kompresory odśrodkowe do sprężania gazu syntezowego do ciśnienia (100 – 250 bar, 350 – 550 °C) wymaganego do syntezy amoniaku. Czasami stosuje się sита molekularne, które po pierwszym etapie kompresji

usuwają ostatnie ślady H<sub>2</sub>O, CO oraz CO<sub>2</sub> z gazu syntezowego. Kompresory zwykle napędzane są turbinami parowymi wykorzystującymi parę wytworzoną w instalacji z nadmiaru ciepła procesowego. Niewielka ilość kondensatu usuwana jest z gazu syntezowego w czasie sprężania. Kondensat ten wciąż zawiera amoniak. Oleje służące do smarowania części ruchomych maszyny, które normalnie usuwa się separatorami oleju i wody, mogą zanieczyścić kondensat.

### 2.2.3.8 Synteza amoniaku

Synteza amoniaku zachodzi na katalizatorze żelazowym pod ciśnieniem 100 – 250 bar, w temperaturze od 350 do 550 °C:



Z powodu niekorzystnych warunków równowagi chemicznej, tylko 20 – 30% gazu syntezowego zamieniana jest jednorazowo w amoniak. Gaz, który nie wziął udziału w reakcji poddawany jest recyklingowi po usunięciu otrzymanego amoniaku, a obieg uzupełniany jest o świeży gaz syntezowy.

W miarę jak postępuje egzotermiczna reakcja syntezy zmniejsza się objętość, a wyższe ciśnienie i niższa temperatura sprzyjają zachodzeniu reakcji. Temperatura katalizatora musi być stale kontrolowana, ponieważ ciepło reakcji utrzymywane w równowadze oraz szybkość reakcji powodują wzrost temperatury. Dzielenie katalizatora na kilka warstw jest jedną z technik utrzymania stałej kontroli temperatury. Dzięki tej technice gazy chłodzone są między warstwami bezpośrednio, poprzez dodawanie ochłodzonego gazu syntezowego, lub pośrednio, poprzez wytwarzanie pary. Do tego celu używa się różnych rodzajów konwerterów.

W przypadku kondensacji amoniaku z gazu obiegowego użycie wody czy powietrza jest niewystarczające do uzyskania niskiej koncentracji amoniaku przy wlocie. Z tego powodu do chłodzenia gazu stosuje się chłodzenie amoniakalne. Parę amoniaku gazowego skrapla się przy użyciu kompresora chłodniczego. Konfiguracje obiegu syntezy różnią się w zależności od miejsca doprowadzenia gazu świeżego do obiegu oraz miejsca gdzie z obiegu wyprowadzany jest skroplony amoniak oraz gaz przepłukiwania. Nowe konfiguracje dopuszczają użycie bardziej reaktywnych katalizatorów, takich jak katalizator rutenowy czy żelazowy aktywowany kobaltem. Katalizatory te pozwalają uzyskać niższe ciśnienie syntezy czy zużycie energii (patrz Sekcja 2.4.17).

W procesie reformowania konwencjonalnego, w którym jako ostatni etap oczyszczania stosuje się metanizację, powstaje gaz syntezowy zawierający nieprzereagowane oraz obojętne gazy (metan i argon). W celu uniknięcia nagromadzenia się gazów obojętnych wprowadza się nieprzerwany strumień gazu przepłukiwania, który zawiera amoniak, azot, wodór, gazy obojętne oraz nieprzereagowane. Rozmiar strumienia gazu przepłukiwania pozwala kontrolować poziom gazów obojętnych w obiegu, utrzymując go w granicach 10 – 15%. Gaz przepłukiwania wypłukiwany jest wodą w celu usunięcia amoniaku, zanim użyje się go jako paliwo lub przeprowadzi odzyskiwanie wodoru.

### 2.2.3.9 Układy parowe i energetyczne

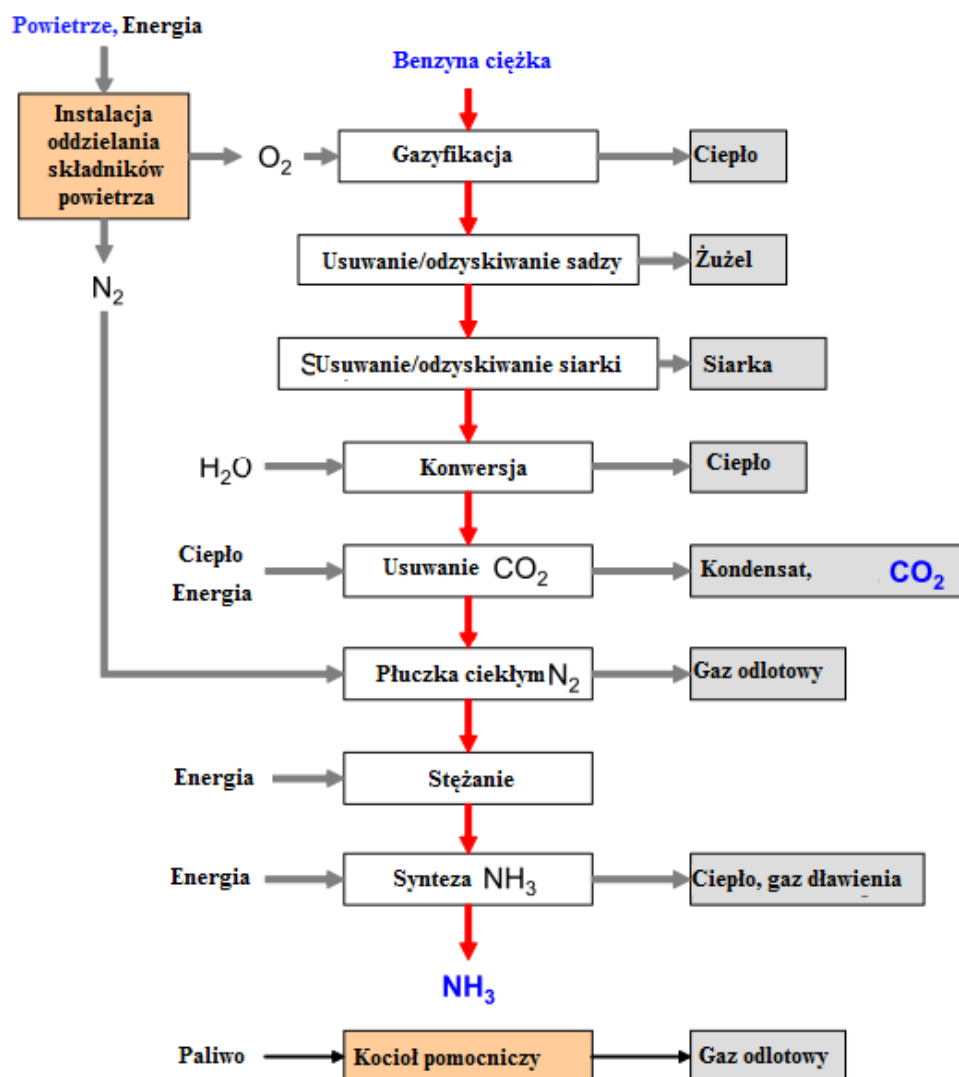
Duży nadmiar ciepła pochodzącego z gazów z głównego pieca do reformowania oraz pieca do reformowania wtórnego, z konwersji oraz z syntezy amoniaku wymaga zastosowania wydajnego układu parowego, w którym wytwarzana jest para pod wysokim ciśnieniem, zwykle przekraczającym 100 bar. Zazwyczaj wykorzystuje się ją

do zasilania turbin parowych napędzających kompresor gazu syntezowego. Część pary o zredukowanym ciśnieniu odbierana jest z turbiny, aby następnie zostać wykorzystana w reakcji reformowania oraz do napędzania innych kompresorów, pomp oraz wentylatorów. Pozostała para z turbiny głównej poddawana jest kondensacji. Nowoczesne zakłady produkcji amoniaku nie importują energii do zasilania urządzeń mechanicznych, a w wielu przypadkach eksportują ją do innych użytkowników pod postacią pary lub energii elektrycznej. Aby zwiększyć wydajność zakładu wykorzystuje się turbiny gazowe do napędzania sprężarek powietrza oraz gorące gazy spalinowe, które zostało wstępnie podgrzane i służy jako powietrze spalania w piecu do reformowania. Dzięki temu można uniknąć utraty energii w procesie kondensacji pary w turbinie parowej.

W ten sam sposób postępuje się w przypadku kompresora chłodniczego, który potrzebny jest do kondensacji gotowego amoniaku oraz, w przypadku kompresora używanego przy podwyższaniu ciśnienia powietrza technicznego, w procesie reformowania wtórnego. Dodatkowym atutem tych maszyn jest możliwość napędzania ich przez turbiny parowe wykorzystujące parę wytwarzaną z ciepła odpadkowego, co z kolei zapewnia wydajną integrację układu energetycznego całego zakładu. Poza tym, w porównaniu ze sprężarkami tłokowymi, takie rozwiązanie jest bardziej solidne, tańsze w utrzymaniu i nie pociąga za sobą dużych nakładów inwestycyjnych, co wpływa na efektywność ekonomiczną zakładu.

#### **2.2.4 Częściowe utlenianie**

Częściowe utlenianie stosuje się w procesie zgazowania ciężkich surowców takich jak pozostałości olejowe i węglowe. Rysunek 2.3 przedstawia kolejne etapy tego procesu, który jest bardzo elastyczny i może dotyczyć wielu surowców węglowodorowych począwszy od gazu ziemnego, a kończąc na asfalcie zawierającym materiał odpadowy, taki jak tworzywa sztuczne. Zakłady produkcji amoniaku, w których spalane są odpady muszą przestrzegać wymagań Dyrektywy 76/2000/WE w sprawie spalania odpadów. Ponadto, zakłady te muszą zadbać o ograniczenie emisji dioksyn.



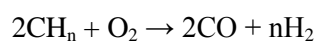
Rysunek 10: Produkcja NH<sub>3</sub> przy użyciu utleniania częściowego [1, EFMA, 2000]

### 2.2.4.1 Instalacja do rozdzielania składników powietrza

Instalacja rozdzielania składników powietrza produkuje tlen potrzebny do częściowego utleniania. Jednostka ta pokrywa również zapotrzebowanie stechiometryczne na azot do reakcji syntezy amoniaku oraz na płynny azot do ostatecznego oczyszczenia gazu syntezowego.

### 2.2.4.2 Proces zgazowania ciężkich węglowodorów

Generator gazu składa się z pustej komory ciśnieniowej obudowanej ognioodpornymi cegłami zawierającymi tlenek glinu. Węglowodory, tlen oraz para przechodzą przez dysze, biorą udział w reakcji niekatalitycznej, w wyniku której otrzymywany jest tlenek węgla oraz wodór o podwyższonym ciśnieniu sięgającym 80 bar:



Poza CO i H<sub>2</sub> gaz reakcyjny (gaz surowy) zawiera od 3 do 5% CO<sub>2</sub>, około 0,2% CH<sub>4</sub> oraz 0,5% sadzy w zależności od jakości surowca. Proporcja CO/H<sub>2</sub> zależy od składu

surowca oraz od ilości pary dodawanej w celu rozpylenia surowca i spowolnienia reakcji, która powoduje wzrost temperatury do 1400°C.

Gorący gaz surowy zawierający sadzę ochładzany jest w kąpeli wodnej lub w kotle odzysknicowym. Węgiel jest następnie usuwany przez wody płuczkowe w wieży z wypełnieniem.

### **2.2.4.3 Usuwanie sadzy**

Do odzyskiwania i recyklingu sadzy używa się różnych metod. W jednej z nich sadzę usuwa się przy pomocy benzyny ciężkiej. Zawiesina sadzy i benzyny ciężkiej, po odseparowaniu wody, mieszana jest z surowcem węglowodorowym, po czym benzyna ciężka wypływa na wierzch w kolumnie destylacyjnej i wraca do obiegu w części ekstrakcyjnej. Pozostała mikstura węgla i ciężkich węglowodorów wraca do obiegu i poddawana jest częściowemu utlenieniu. Kolejna metoda odzyskiwania sadzy zachodzi przy pomocy lekkiego gazu olejowego i daje postać drobnych grudek węgla, które są przesiewane i wracają do obiegu pod postacią wsadu ciężkich węglowodorów. Odzyskana woda wraca do płuczki sadzy. Metale ciężkie takie jak nikiel i wanad (wprowadzane do obiegu wraz z surowcem) łączą się w zawieszinę tlenków i są również obecne pod postacią soli w obiegu wody z sadzą. Aby zapobiec nagromadzeniu tych związków w obiegu wody przeprowadza się drenaż części odzyskanej wody, która jest oczyszczana w procesie flokulacji przy użyciu odstożników oraz/lub filtrów, a następnie oczyszczana biologicznie i usuwana. Pasta zawierająca nikiel i wanad jest odzyskiwana i sprzedawana zakładom przemysłu metalurgicznego.

### **2.2.4.4 Zgazowanie węgla**

W przemysłowej produkcji amoniaku wykorzystuje się dwa typy generatorów gazu wykorzystujące „zgazowanie strumieniowe” oraz „zgazowanie węgla z ruchomym złożem”. Zakres wykorzystywanego ciśnienia waha się od 30 do 80 bar.

Zgazowanie strumieniowe w założeniu odpowiada częściowemu utlenianiu węglowodorów ciężkich i zachodzi w pustej komorze ciśnieniowej. Różnica między jednym a drugim procesem polega na sposobie podawania surowca do generatora gazu. Węgiel podawany jest albo pod postacią suchego pyłu wdmuchiwanego przez kosze samowyładowcze lub zasobnik obrotowy albo pod postacią stężonej wodnej zawiesiny węgla za pomocą pompy tłokowej. Kierunek przepływu, użycie kotłów utylizacyjnych czy szybkiego chłodzenia oraz ich integracja w procesie może się różnić w indywidualnych przypadkach, podobnie jak przepisy mówiące o pozyskiwaniu i usuwaniu żużlu z dna generatora gazu. Oddzielanie pyłu węglowego od gazu surowego zawierającego gaz lotny jest bardzo podobne do usuwania węgla w procesie zgazowania węglowodorów ciężkich. Temperatury, w których zachodzą reakcje sięgają 1500 °C. Gaz surowy ma niską zawartość metanu (0,4%), średnią zawartość CO<sub>2</sub> oraz stosunek CO/H<sub>2</sub> wyższy niż 1.

W procesie zgazowania węgla z ruchomym złożem węgiel gruboziarnisty (od 4 do 30 mm) podawany jest do generatora gazu przez kosz samowyładowczy i jest rozkładany równomiernie na złożu węglowym. Węgiel powoli przesuwa się w dół, a gaz opuszcza generator górą w tempie niższym niż minimalna prędkość fluidyzacji. Popiół opada na dno generatora i jest usuwany przez obrotową kratkę z otworami, przez które podawane są czynniki zgazowujące – tlen i para. Temperatura jest niższa w porównaniu ze zgazowaniem strumieniowym i osiąga 1000 °C w niższych partiach i 600 °C w miejscu, gdzie gaz opuszcza generator. W porównaniu ze zgazowaniem strumieniowym, gaz surowy zawiera większe ilości CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>, a stosunek CO/H<sub>2</sub> jest

niższy ze względu na większe stężenie pary, która wyzwała reakcję gazu wodnego, która zachodzi jednocześnie z reakcją częściowego utleniania:



Gorący gaz reagujący (surowy gaz) jest najpierw ochładzany kondensatami gazu obiegowego pochodzącymi z kolejnego kotła utylizacyjnego. Niższa temperatura zgazowania (cecha, dzięki której można oszczędzać tlen) powoduje, że gaz surowy zawiera większe ilości nieczystości, takich jak smoła, fenole oraz niektóre wyższe węglowodory, które normalnie odzyskuje się z kondensatów gazowych. Dodatkowy proces absorpcyjny jest niezbędny przed podaniem gazu do następnego procesu, którym jest usuwanie siarki.

#### 2.2.4.5 Usuwanie siarki

Siarka pochodząca z surowca (<7%) obecna jest w gazie surowym głównie pod postacią  $\text{H}_2\text{S}$ . W zależności od ustawień procesu, gaz ochładzany jest w procesie odzyskiwania ciepła odpadowego i poddawany płucce z zastosowaniem rozpuszczalnika, którym zazwyczaj jest schłodzony do  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  metanol. Dzięki temu oddzielana jest frakcja  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , która podawana jest do instalacji Clausa, gdzie  $\text{H}_2\text{S}$  zamieniany jest na elementarną postać siarki poprzez spalanie w powietrzu przy użyciu katalizatora na bazie tlenku glinu. Instalacja Clausa wymaga aparatury ograniczającej emisję  $\text{SO}_2$ .

Alternatywnym procesem jest podawanie gazu surowego bezpośrednio do konwersji z pominięciem usuwania siarki. W tym przypadku  $\text{H}_2\text{S}$  usuwany jest po przeprowadzeniu konwersji razem z wytworzoną ilością  $\text{CO}_2$ .

#### 2.2.4.6 Konwersja

W zależności od tego czy w zgazowaniu stosuje się kocioł utylizacyjny czy szybkie chłodzenie, przed konwersją konieczne jest dostarczenie dodatkowej ilości pary przez nasycenie lub bezpośrednie wtłaczanie. Konwersja zachodzi stopniowo w obecności katalizatora, którym jest tlenek chromu i żelaza przy jednoczesnym wydzielaniu średniej ilości ciepła. W reakcji można osiągnąć poziom CO rzędu 2-3%. W ostatnich dwudziestu latach katalizator pod postacią tlenku chromu i żelaza został częściowo zastąpiony odpornym na działanie siarki katalizatorem zawierającym kobalt/molibden. Katalizatory te są aktywne w temperaturach od  $230$  do  $500\text{ }^\circ\text{C}$  i pozwalają na konwersję bez wcześniejszego usuwania siarki, która odzyskiwana jest wraz z  $\text{CO}_2$  po zakończeniu konwersji. Aby katalizator z zawartością kobaltu/molibdenu mógł działać, niezbędna jest obecność związków siarki w gazie.

#### 2.2.4.7 Usuwanie $\text{CO}_2$

Po ochłodzeniu gazu wylotowego po zakończonej konwersji odseparowuje się kondensat procesowy biorący udział w procesie. Gaz poddawany jest chłodzeniu i płucce przy użyciu ochłodzonego metanolu, który wchłania  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ . Obciążony metanol regeneruje się w procesie odpędzania. W wariantcie nieprzewidującym usuwania siarki przed konwersją, w procesie regeneracji otrzymuje się dwa związki. Pierwszym z nich jest  $\text{CO}_2$ , który może zostać wykorzystany do produkcji mocznika lub do innych celów; drugi zawiera  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  i podawany jest do instalacji Clausa.

#### 2.2.4.8 Przemycanie ciekłym azotem

W celu ostatecznego oczyszczenia gazu z CO, CH<sub>4</sub> i większości argonu, używa się ciekłego azotu o temperaturze -185 °C. Jednocześnie do gazu syntezowego podaje się azot. Aby nie doprowadzić do zablokowania urządzenia kriogenicznego, pozostałości CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O odseparowuje się od gazu wlotowego za pomocą absorpcji na sicie molekularnym. Otrzymywany w ten sposób gaz syntezowy jest niezwykle czysty, dlatego też oczyszczanie ograniczone jest do minimum. Wydalony gaz odpadowy wykorzystywany jest jako paliwo.

#### 2.2.4.9 Synteza amoniaku

Cykl syntezy amoniaku jest identyczny jak synteza w procesie reformowania parowego (patrz Sekcja 2.2.3.8).

#### 2.2.4.10 Kompresja, układy parowe i energetyczne

Stopień zużycia energii jest niższy niż w konwencjonalnym reformowaniu parowym. Ponieważ piec do reformowania nie produkuje gorących gazów spalinowych, niezbędne są oddzielne kotły pomocnicze, które generują parę potrzebną do napędzania urządzeń mechanicznych i wytwarzania energii. NO<sub>x</sub> wytwarzany w tym procesie pochodzi głównie z gazów spalinowych kotła pomocniczego oraz palników podgrzewania wstępnego. Kompresory odśrodkowe wykorzystuje się do sprężania powietrza, tlenu potrzebnego w generatorze gazu, azotu używanego w procesie przemycania ciekłym azotem, amoniaku stosowanego w układzie chłodzenia oraz gazu obiegowego i gazu gotowego do reakcji w obiegu syntezy amoniaku. Do napędzania tych kompresorów wykorzystuje się turbiny parowe lub rzadziej energię elektryczną.

#### 2.2.5 Rozruch/wyłaczenie oraz wymiana katalizatora

Proces *rozruchu/wyłaczenia*, warunki samoczynnego wyłączenia, wycieki oraz źródła nietrwale odpowiedzialne są za chwilową emisję zanieczyszczeń. Rozruch jest najpoważniejszym z nich ze względu na swoją długość. Wentylacja odbywa się przez wyloty urządzenia odsiarczania, wyloty reaktora wysokiej temperatury, wlot absorbera, wlot i wylot reaktora metanizacji, wlot konwertera amoniaku oraz przez przepłukiwanie w pętli syntezowej oraz w układzie chłodzenia. Do substancji zanieczyszczających zaliczyć można NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> oraz gaz ziemny. Emisja NO<sub>x</sub> podczas spalania gazu syntezowego w czasie rozruchu wynosi około 10 – 20 kg/h pod postacią NO<sub>2</sub> [3, European Commission, 1997]. Rozruch w zakładzie produkcji amoniaku odbywa się etapowo. Azot ogrzewany przez piec do reformowania pierwotnego puszczany jest w obieg, po czym do pieca podawana jest para z kotła pomocniczego. Podawany gaz najpierw przechodzi przez urządzenie odsiarczające, po czym trafia do pieca do reformowania. Gazy wytworzone poddawane są wentylacji, po czym rozpoczynają się kolejne etapy procesu i następująca po nich wentylacja. Konwerter w pętli syntezowej jest zazwyczaj podgrzewany do odpowiedniej temperatury przy pomocy ogniowego podgrzewacza rozruchowego. Cała sekwencja rozruchowa może zająć jeden lub dwa dni. Procedura wyłączenia przebiega w sposób odwrotny do rozruchu. Zakłady produkcji amoniaku zazwyczaj pracują bez przerwy przez długi czas i tylko czasami częściowo wyłączają produkcję. Przerwanie produkcji z powodu awarii przytrafia się średnio z częstotliwością 5,7 przypadków rocznie i wiąże się z koniecznością wentylowania ogromnych objętości gazów. Przepływ gazów wynosi połowę maksymalnego możliwego przepływu. Głównym problemem związanym z ochroną środowiska jest konieczność pozbycia się tych gazów. Jeśli



wentylacji poddawany jest gaz przepłukiwania, należy najpierw usunąć amoniak przy pomocy płuczki lub korzystając z innych metod. Alternatywą od wentylacji gazów w bezpiecznym otoczeniu jest ich spalanie. Gazy wentylacyjne są silnie łatwopalne, ponieważ zawierają wodór, tlenek węgla oraz metan. Jeśli gazy te nie zostaną spalone, mogą ulec samoczynnemu zapłonowi u wylotu wentylacji.

Wszystkie *katalizatory* podlegają *wymianie* w chwili upływu ich trwałości użytecznej, która różni się w zależności od charakteru zakładu [7, UK EA, 1999]. Jeśli jako złożo ochronne użyty został tlenek cynku to powstający z niego siarczek cynku również wymagać będzie wymiany. Przy zastosowaniu właściwie beziarkowego gazu naturalnego, trwałość ładunku tlenku siarki może przekroczyć 15 lat. Odpady te usuwane są z miejsca produkcji odpłatnie przez wyspecjalizowanych usługodawców, którzy odzyskują z nich cenne metale i ostatecznie je utylizują.

## 2.2.6 Sprzęt do magazynowania i transportu

Bardziej szczegółowe informacje na temat magazynowania niebezpiecznych materiałów luzem, w tym informacje na temat magazynowania amoniaku znajdują się w [5, European Commission, 2005] oraz w zawartych tam odnośnikach.

Płynny amoniak z zakładów produkcyjnych jest wykorzystywany bezpośrednio na kolejnych etapach produkcji lub transportowany do zbiorników.

Magazynowanie amoniaku odbywa na dwa sposoby [1, EFMA, 2000]:

- magazynowanie w pełni chłodzonych zbiornikach o pojemności od 10000 do 30000 t (lub 50000 t)
- kuliste i walcowate zbiorniki ciśnieniowe o pojemności około 3000 t
- częściowo chłodzone zbiorniki

Prawidłowo zaprojektowana, skonstruowana, obsługiwana i utrzymywana instalacja stwarza niskie ryzyko wycieku amoniaku, którego rozmiary mogłyby być szkodliwe. Jednak, pomimo niewielkiego ryzyka wycieku, jego efekty w gęsto zaludnionym obszarze mogą pociągać za sobą poważne konsekwencje. Dlatego też magazyny oraz zakłady produkcji amoniaku powinny znajdować się w bezpiecznej odległości od zabudowań mieszkalnych, szkół, szpitali lub innych terenów, na których mogą pojawiać się znaczne ilości ludności. Zbiorniki magazynujące amoniak nie powinny być zlokalizowane w pobliżu miejsc o wzmożonym ryzyku pożaru czy eksplozji, w wyniku których mógłby zostać uszkodzony zbiornik, a tym samym wzrosłoby ryzyko wydostania się amoniaku do środowiska naturalnego.

## 2.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

### 2.3.1 Zużycie energii

Tabela 2.6 przedstawia poziomy zużycia energii w procesie produkcji amoniaku. Przykładowy podział przepływu energii przedstawiono w tabeli 2.5.

Przepływ energii	Wartość %
Wytworzony amoniak	71,9
Ciepło utracone w procesie	10,5
Turbina sprężarki powietrza	7,8
Turbina sprężarki gazu syntezowego	5,7
Ciepło gazów spalinowych	2,4
Turbina kompresora chłodniczego	1,8
Inne	0,6
<b>Ogółem</b>	<b>100</b>

**Tabela 24: Przykład przepływu energii w zakładzie produkcji amoniaku (1350 t/dzień, opalany piec do reformowania pierwotnego) [13, Bart and Hunns, 2000]**

#### 2.3.1.1 Porównanie poziomów zużycia energii

Porównanie poziomów zużycia energii bez dokładnej znajomości budowy zakładu oraz kryteriów ewaluacji może być mylące. Po pierwsze, należy wziąć pod uwagę stan skupienia wytworzonego amoniaku. Dostarczenie ciekłego amoniaku w temperaturze pokojowej do punktu odbioru w porównaniu z produkcją amoniaku w stanie gazowym o ciśnieniu 3 bar i tej samej temperaturze pozwoliłoby zaoszczędzić 0,6 GJ/t NH<sub>3</sub>, przy czym dostarczenie go w stanie ciekłym w temperaturze -33 °C pochłonęłyby dodatkowe 0,3 GJ/t NH<sub>3</sub>. Temperatura dostępnego czynnika chłodzącego ma duże znaczenie. Zwiększenie temperatury wody chłodzącej z 20 do 30 °C pociąga za sobą wzrost zużycia energii o 0,7 GJ/t NH<sub>3</sub>. W celu stworzenia dokładnego porównania zakładów potrzebny jest dokładny bilans energetyczny oraz zestawienie wpływów i wypływów energii, wraz ze współczynnikami użytymi przy przeliczaniu kaloryczności pary i mocy. Ponadto, wypływ energii z zakładu może mieć pozytywny wpływ na zużycie energii netto. Kolejnym ważnym czynnikiem jest skład gazu. Zawartość azotu ma marginalne znaczenie: 10 mol % azotu pozwoli oszczędzić około 0,1 GJ/t NH<sub>3</sub>. Dla porównania zawartość 10 mol % dwutlenku węgla doprowadziłaby do zwiększenia całkowitego zużycia energii o 0,2 GJ/t NH<sub>3</sub> [15, Ullmanns, 2001].

Proces produkcji	Surowiec	Paliwo	Netto	Uwagi	Źródło
	<b>GJ(LHV)/t NH<sub>3</sub></b>				
Reformowanie parowe ogółem	22-25	4-9			[6, German UBA, 2000] oraz odniesienia do [48, EFMA, ·1995] (zaktualizowany w 2000 roku)
			29,3		
			32-35		
			28,8-31,5		[1, EFMA, 2000]
			33,4	Przed przeprowadzeniem optymalizacji zużycia energii (1350 t/dzień, optymalizacja przeprowadzona w 1993 roku). Po wdrożeniu projektu poprawy zużycia: około 29,4 GJ/t	[13, Bart and Hunns, 2000]
			30,6	Po modernizacji (1100 t/dzień, modernizacja w 1971 roku)	[14, Austrian Energy Agency, 1998]
			27,6-30,1	W zależności uwarunkowań lokalnych, np. temperatury wody chłodzącej	[12, Uhde, 2004]
			31,5	IFFCO Aonla Unit 1	[26, Dipankar Das, 1998]
			31,0	Tata Fertilizers, Babrala	
		32,7	Nagarjuna Fertilizers		
Konwencjonalne reformowanie parowe	22,1	7,2-9,0			[1, EFMA, 2000]
Zaawansowane procesy konwencjonalne			29,2	<u>Główne cechy:</u> Usuwanie CO <sub>2</sub> przy pomocy ulepszonych rozpuszczalników Chłodzenie pośrednie reaktora produkcji amoniaku Zastosowanie katalizatora o drobnej granulacji Ogrzewanie wstępne powietrza do spalania Odzysk wodoru z gazu oczyszczającego reaktor produkcji amoniaku	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
Zmniejszone reformowanie pierwotne	23,4	5,4-7,2			[1, EFMA, 2000]
	26	6-8			[6, German UBA, 2000]

Proces produkcji	Surowiec	Paliwo	Netto	Uwagi	Źródło
	<b>GJ(LHV)/t NH<sub>3</sub></b>				
			28,9	<u>Główne cechy:</u> Usuwanie CO <sub>2</sub> przy pomocy ulepszonych rozpuszczalników Chłodzenie pośrednie reaktora produkcji amoniaku Zastosowanie turbiny gazowej napędzającej sprężarkę powietrza technologicznego	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
Reformowanie z wewnętrzną wymianą ciepła	24,8	3,6-7,2			[1, EFMA, 2000]
	27,5	4-8			[6, German UBA, 2000]
			31,8 <sup>x</sup>	<u>Główne cechy:</u> Odsiarczanie w niskiej temperaturze Konwersja z przesunięciem izotermicznym Użycie aktywowanego katalizatora gazowego syntezy amoniaku Układ usuwania CO <sub>2</sub> stałą substancją absorbującą Dostarczanie pary procesowej poprzez nasycanie surowca gazowego kondensatami procesowymi	[3, European Commission, 1997]
Częściowe utlenianie	28,8	5,4-9,0	35,1 -37,8		[1, EFMA, 2000]
	29-34	6-20			[6, German UBA, 2000] oraz odnośniki do [48, EFMA, 1995]
			36		(zaktualizowany w 2000)
			39-42		
			38,7	<u>Główne cechy:</u> Instalacja Clausa Użycie ciekłego azotu w procesie ostatecznego oczyszczenia syntezy Gaz pochodzący z częściowego utleniania	[3, European Commission, 1997]
<sup>x</sup> Zużycie energii netto zależy od współczynników przeliczania energii elektrycznej wpływającej oraz wydajności produkcyjnej zakładu					

**Tabela 25: Poziomy zużycia energii w procesie produkcji amoniaku**

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

Tabela 2.7 przedstawia poziomy emisji NO<sub>x</sub> w procesie produkcji amoniaku.

Proces produkcji	Poziomy emisji			Uwagi	Źródło
	NO <sub>x</sub> pod postacią NO <sub>2</sub> , gaz suchy				
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	kg/t NH <sub>3</sub>		
Reformowanie parowe przy użyciu pieca do reformowania pierwotnego	200 - 400	98-195	0,6-1,3		[1, EFMA, 2000]
	142 - 162			Piec wyposażony w układ selektywnej redukcji niekatalitycznej (SRNK), redukcja rzędu 30 – 50%, stężenie nieprzereagowanego amoniaku <1-5 mg/Nm <sup>3</sup>	[9, Austrian UBA, 2002]
	470			Przed rokiem 1992, bez dodatkowych pomiarów	DSM, Geleen (AFA-3)
	200			1992 - 2003, przy zastosowaniu selektywnej redukcji niekatalitycznej (SRNK)	
	150 - 160			2003, wymiana wszystkich 12 palników konwekcyjnych na palniki niskiego stężenia NO <sub>x</sub>	
		280			Poziom emisji osiągnięty dzięki zastosowania selektywnej redukcji niekatalitycznej (SRNK)
Reformowanie parowe ogółem	200 - 400		0,6-1,3		[6, German UBA, 2000] oraz znajdujące się tam odnośniki
	200		0,45	Okolo 10 - 20 kg NO <sub>x</sub> /h w wyniku spalania gazu syntezowego podczas rozruchu czy samoczynnego wyłączenia	
Zaawansowane konwencjonalne procesy	157		0,32	Usuwanie amoniaku z gazów płuczkowych i dławienia w węźle syntezy amoniaku Palniki niskiego stężenia NO <sub>x</sub>	[3, European Commission, 1997]
	155 129		0,315 0,286	Poziomy emisji za rok 2000 i 2004. Palniki niskiego stężenia NO <sub>x</sub>	[33, VITO, 2005]

Proces produkcji	Poziomy emisji			Uwagi	Źródło	
	NO <sub>x</sub> pod postacią NO <sub>2</sub> , gaz suchy					
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	kg/t NH <sub>3</sub>			
Zmniejszone reformowanie pierwotne	90		0,27	<p>Poziom emisji NO<sub>x</sub> rzędu 0,3 kg/t osiągany jest tylko jeśli przeprowadza się podgrzewanie wstępne powietrza <sup>x</sup> z gazem odpadowym pochodzącym z turbiny gazowej, w której panuje niskie stężenie tlenu i wysokie CO<sub>2</sub>. Jeśli przeprowadza się ogrzewanie wstępne powietrza, a nie można użyć gazów odpadowych turbiny gazowej, poziom emisji NO<sub>x</sub> osiąga wartości rzędu 130 mg/Nm<sup>3</sup> lub 0,39 kg/t NH<sub>3</sub>.</p> <p>Usuwanie amoniaku z gazów płuczkowych i dławienia przeprowadzane w węźle syntezy amoniaku</p> <p>Palniki niskiego stężenia NO<sub>x</sub></p>	[3, European Commission, 1997]	
Reformowanie z wewnętrzną wymianą ciepła	Emisja obniżona o 80 % w porównaniu z reformingiem pierwotnym				[1, EFMA, 2000]	
	80		0,175 <sup>xx</sup>	Podgrzewacz powietrza technologicznego	Usuwanie amoniaku z gazów płuczkowych i dławienia przeprowadzane w węźle syntezy amoniaku	[3, European Commission, 1997]
	20			Kocioł pomocniczy		
Częściowe utlenianie	<700			Kocioł pomocniczy		[1, EFMA, 2000]
	560		1,04	Kocioł pomocniczy z palnikami niskiego stężenia NO <sub>x</sub>		[3, European Commission, 1997]
	185		0,41	Przegrzewacz z palnikiem niskiego stężenia NO <sub>x</sub>		
	200 - 450			Przegrzewacz		
	350		0,056	Dopalanie termiczne po przejściu przez instalację Clausa		[6, German UBA, 2000]
	200 - 450		0,2-0,5	Przegrzewacz		
	700		1,3	Kocioł pomocniczy		[28, Comments on D2, 2004]
	500		0,562	Przegrzewacz		
900		334	Dopalanie termiczne			

<sup>x</sup> źródło nie podaje czy powietrze technologiczne lub powietrze do spalania poddawane jest podgrzewaniu wstępnemu  
<sup>xx</sup> ogółem, wliczając równowartość z wpływów energii elektrycznej

**Tabela 26: Poziomy emisji NO<sub>x</sub> pochodzące z procesu produkcji amoniaku**

### 2.3.3 Inne poziomy zużycia

Proces			Jednostka	Uwagi	Źródło
Para procesowa	Reformowanie parowe	0,6-0,7	kg/kg NH <sub>3</sub>	Podczas konwersji stechiometrycznej	[1, EFMA, 2000, 6, German UBA, 2000, 9, Austrian UBA, 2002]
		1,5		Ogólna podaż przy stosunku S/C równym 3,0	
		1,6		Dla każdej linii produkcyjnej Agrolinz Melamin	
	Częściowe utlenianie	1,2		Łączna podaż	
Powietrze technologiczne	Konwencjonalne reformowanie parowe	1,1	kg powietrza/kg NH <sub>3</sub>	Równowartość 0,85 kg N <sub>2</sub> /kg NH <sub>3</sub> . Poziomy są 50 - 100 % wyższe w przypadku zmniejszonego reformowania pierwotnego	
	Częściowe utlenianie	4		Powietrze podawane do instalacji rozdzielania składników powietrza	
Woda zasilająca kocioł		0,7-1,5	kg/kg NH <sub>3</sub>	Przy założeniu, że wszystkie kondensaty parowe wracają do obiegu, tylko braki pary procesowej zostają uzupełnione wodą z zewnątrz. Jej ilość zależy od tego czy kondensat wraca do obiegu czy nie. W praktyce należy uwzględnić nieznacznie dodatkowe straty oraz potencjalne wpływy/wypływy pary. Powietrze oraz/lub woda do chłodzenia będą się różnić w konkretnych zakładach.	
Rozpuszczalniki	Usuwanie CO <sub>2</sub>	0,02-0,04	kg/t NH <sub>3</sub>	Straty rozpuszczalników wynikają z ich wycieków, których poziom wynosi w przybliżeniu 2 kg/h w zakładzie o normalnej wydajności maksymalnej.	
Dodatki				Dodatki standardowej obróbki oraz odczynniki regeneracyjne używane w węzłach oczyszczania wody zasilającej kocioł. Poziomy zużycia nie powinny różnić się od poziomów w standardowym zakładzie wykorzystującym kotły parowe w tym samym miejscu.	
Wymiana katalizatora	Hydroodsiarczanie	1	m <sup>3</sup> /rok	Poziomy zużycia podane w przybliżeniu dla zakładu stosującego konwencjonalne reformowanie parowe gazu w oparciu o średnie ilości uzupełniane oraz zalecane czasy pracy. Użycie odnosi się do wydajności maksymalnej 1500 t/dzień. Faktyczne zużycie w istniejących i nowopowstałych zakładach może się znacznie różnić.	
	Usuwanie siarki	5			
	Reformowanie pierwotne	5			
	Reformowanie wtórne	4			
	Duża zmiana temperatury	10			
	Niewielka zmiana temperatury	20			
	Metanizacja	2			
	Synteza	10			

Tabela 27: Inne poziomy zużycia w procesie produkcji amoniaku

## 2.3.4 Poziomy innych emisji

Tabela 2.9 przedstawia inne poziomy emisji występujące w czasie produkcji amoniaku.

Parametr	Proces	Poziom emisji			Uwagi	Źródło
		mg/Nm <sup>3</sup>	kg/t NH <sub>3</sub>	ppmv		
CH <sub>4</sub>	Z desorbcji CO <sub>2</sub>	10			Proces Selexol	[9, Austrian UBA, 2002]
CH <sub>4</sub>		72			Proces Benfield	
CO		125				
CO		0.4			Proces Selexol	
SO <sub>2</sub>	Z pieca do reformowania pierwotnego	<0.1			Przy poziomach siarki w gazie ziemnym mniejszych niż 0,5 mg/Nm <sup>3</sup> . Przy wyższej zawartości siarki w gazie ziemnym można spodziewać się wyższych poziomów SO <sub>2</sub> .	
SO <sub>2</sub>	Piec do konwencjonalnego reformowania parowego gazu	0.1-2	<0.01		W zależności od paliwa może zostać obliczona z bilansu masy	[1, EFMA, 2000]
CO		<10	<0.03			
CO <sub>2</sub>			500		8 % w gazie spalinowym	
CO	Częściowe utlenianie			30		
Pył		<50				
H <sub>2</sub> S				0.3		
Metanol				<100		
CO	Częściowe utlenianie, przegrzewacz	95	0.105	100		Yara, Brunsbuttel [28, Comments on D2, 2004]
Metanol		876	1.526			
H <sub>2</sub> S		0.1				
SO <sub>2</sub>		7				



Parametr	Proces	Poziom emisji			Uwagi	Źródło
		mg/Nm <sup>3</sup>	kg/t NH <sub>3</sub>	ppmv		
Metanol	Częściowe utlenianie, usuwanie CO <sub>2</sub>			600		
SO <sub>2</sub>	Częściowe utlenianie, dopalanie termiczne	4500	1,676			
CO	Częściowe utlenianie, dopalanie termiczne	100	0,034			Yara, Brunsbuttel
BOD	Częściowe utlenianie, kondensat procesowy				80 mg/l, wlot oczyszczalni	[28, Comments on D2, 2004]
Cząstki stałe	Częściowe utlenianie, przegrzewacz	10				[3, European Commission, 1997]
Metanol		140				
H <sub>2</sub> S		0,5				
CO	Częściowe utlenianie, przegrzewacz	7	0,016			
Metanol		94	0,210			
H <sub>2</sub> S		0,3	0,001			
CO	Częściowe utlenianie, kocioł pomocniczy	8	0,016		Palniki niskiego stężenia NO <sub>x</sub>	
Cząstki stałe		4,3	0,008			
Węglowodory		9	0,017			
SO <sub>2</sub>		1060	1,98			
SO <sub>2</sub>	Częściowe utlenianie, instalacja Clausa				Zawartość siarki w paliwie 2 %	
SO <sub>2</sub>	Częściowe utlenianie, utleniacz termiczny po instalacji Clausa	1340	2,18			
CO		5	0,001			
Cząstki stałe		4	0,008			
Węglowodory		9	0,001			
NH <sub>3</sub>	Częściowe utlenianie, emisja do wody		0,130			

Cząstki stałe	Piec do reformowania pierwotnego	5			
---------------	----------------------------------	---	--	--	--

Parametr	Proces	Poziom emisji			Uwagi	Źródło	
		mg/Nm <sup>3</sup>	kg/t NH <sub>3</sub>	ppmv			
NH <sub>3</sub>	Synteza amoniaku, po płuczce gazem przepłukiwania	75	0,040			[3, European Commission, 1997]	
	Emisja niezorganizowana				1,0 t NH <sub>3</sub> /rok		
	Zaawansowany proces konwencjonalny, emisja do wody		0,028		Striping kondensatów procesowych i powrót do obiegu do wody zasilającej kocioł		
	Zmniejszone reformowanie pierwotne, emisja do wody				Nieznaczna emisja		
	Reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła, emisja do wody		0,080		Dostarczanie pary procesowej poprzez nasycanie wsadu gazowego kondensatami procesowymi		
	Emisja do wody przed zainstalowaniem układu odpędzania			0,7	25 m <sup>3</sup> /h		
				0,8	49 m <sup>3</sup> /h		
	Nieprzereagowany amoniak po przejściu przez selektywną redukcję niekryształiczną (SRNK) w piecu do reformowania pierwotnego	1,1-5,1			Pomiary przeprowadzane 4 razy/rok		[9, Austrian UBA, 2002]
	Gazy przepłukiwania z syntezy amoniaku				18 kg NH <sub>3</sub> /rok		
	Synteza amoniaku, emisja do atmosfery			0,014			[6, German UBA, 2000]
			0,011				
			0,032				
			0,006				
CO							
Węglowodory							
Odpady	Ogółem		0,2		Katalizatory i sita molekularne	[3, European Commission, 1997]	
			0,07		Zużyte katalizatory, 13 t/rok	[9, Austrian UBA, 2002]	

		0,09	Zużyte katalizatory, 31 t/rok
--	--	------	-------------------------------

**Tabela 28: Poziomy innych emisji zanotowanych w procesie produkcji amoniaku**

## 2.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy wyborze najlepszych dostępnych technik (BAT)

Konwencjonalne reformowanie parowe zostało opisane w Sekcji 2.2.3.

Częściowe utlenianie zostało opisane w Sekcji 2.2.4.

### 2.4.1 Zaawansowane procesy konwencjonalne

#### Opis

Różne etapy konwencjonalnego reformowania parowego zostały połączone w całość zgodnie z przepływem masy i energii. Długie lata ciągłego rozwoju pozwoliły znacznie obniżyć zużycie energii dzięki ulepszeniu istniejących elementów procesu. Poza tym, dzisiejszy sprzęt i urządzenia mechaniczne pozwalają na osiągnięcie dużej wydajności termodynamicznej oraz niezawodności. Współczynnik gotowości do pracy przekraczający 93% nie jest w nowoczesnych zakładach niczym niespotykanym. Każdy zakład przeprowadzający zaawansowane procesy konwencjonalne wyposażony jest w:

- wysoko wydajny piec do reformowania pierwotnego wykorzystujący ciśnienia rzędu 40 bar
- palniki o niskiej emisji NO<sub>x</sub>
- stechiometryczną ilość powietrza potrzebą do reformowania wtórnego (stosunek stechiometryczny H/N)
- układ usuwania CO<sub>2</sub> oszczędzający energię

Różne konfiguracje oferowane przez firmy inżynieryjne wynikają z optymalizacji używanych przez nie układów oraz nowoczesnych rozwiązań sprzętowych, jak na przykład:

- zwiększanie temperatury mieszanki surowca gazowego i powietrza technicznego zgodne z obecnymi limitami wyznaczonymi przez standardy metalurgiczne w zakresie konstrukcji. To z kolei pozwala zredukować opalanie pieca oraz zwiększyć ciśnienie jego pracy, co pozwala zaoszczędzić energię potrzebną do sprężania gazu syntezowego.
- wykorzystanie ciepła odzyskanego po reformowaniu wtórnym do wytwarzania i przegrzewania pary
- wykorzystanie ulepszonych projektów reaktorów wysokiej temperatury dla uzyskania wyższego stosunku pary do węgla
- wykorzystanie konwerterów amoniaku, które korzystają z katalizatora o drobnej granulacji w celu uzyskania wyższego współczynnika konwersji
- wydajne pozyskiwanie dużej ilości energii cieplnej pochodzącej z reakcji syntezy amoniaku. W wyniku ekstrakcji z obiegu syntezy amoniaku, ciepło wykorzystuje się do wytwarzania pary pod wysokim ciśnieniem.
- zastosowanie wysoce wydajnych układów sprężania i chłodzenia amoniaku.

Wysoki poziom emisji NO<sub>x</sub> w konwencjonalnym procesie wynika ze szczególnych warunków opalania panujących w piecu do reformowania pierwotnego. Wykorzystanie palników niskiego stężenia NO<sub>x</sub> obniża ten poziom do minimum, ale emisja NO<sub>x</sub> pozostaje wciąż na stosunkowo wysokim poziomie.

## **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

W porównaniu z procesami konwencjonalnymi osiągnięto następujące korzyści środowiskowe:

- obniżone opalanie pieca, niższa emisja NO<sub>x</sub>
- oszczędność energii

Poziomy zużycia i emisji znajdują się w wymienionych poniżej tabelach:

- Tabela 2.6: Zużycie energii
- Tabela 2.7: Emisja NO<sub>x</sub>
- Tabela 2.8 oraz Tabela 2.9: Inne poziomy zużycia i emisji

## **Efekt cross-media:**

- wciąż stosunkowo wysoka emisja NO<sub>x</sub>

## **Dane operacyjne**

Patrz Opis.

## **Zastosowanie**

W nowych i istniejących zakładach. Zastosowanie w istniejących zakładach wymaga oceny konkretnych przykładów.

## **Ekonomia**

Spodziewane oszczędności.

## **Podstawa wdrażania**

Optymalizacja pracy zakładu oraz oszczędności

## **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

## 2.4.2 Procesy ze zmniejszonym reformowaniem pierwotnym i ze zwiększoną ilością powietrza technicznego

### Opis

Niektóre procesy zaprojektowane są tak, aby zredukować reformowanie pierwotne i obciążyć pracą piec do reformowania wtórnego z powodu niskiej wydajności pracy pieca do reformowania pierwotnego. Tabela 2.10 przedstawia charakterystyczne zmiany w porównaniu z procesem konwencjonalnym.

Etap procesu	Opis
<b>Obniżone opalanie w piecu do reformowania pierwotnego</b>	W tym ustawieniu część pracy pieca do reformowania pierwotnego zostaje przekazana do reformera wtórnego, dzięki czemu obniżony zostaje poziom reformowania pierwotnego. W wyniku tego zachodzi krótsze opalanie, a tym samym wytwarza się mniej NO <sub>x</sub> . Podaż ciepła w głównym reformerze jest niższa, a temperatura wylotowa procesu obniżona jest do 700 °C, wydajność opalania zwiększa się, a rozmiar oraz koszt reformowania pierwotnego zostają obniżone. Łagodniejsze warunki pracy wydłużają żywotność rurek wypełnionych katalizatorem oraz komory wylotowej. Zakres reformowania zostaje obniżony z racji niższej podaży ciepła oraz niższej temperatury, nieznacznie obniżony zostaje stosunek pary do węgla w porównaniu z tradycyjnym procesem.
<b>Zwiększona podaż powietrza technicznego do pieca reformowania wtórnego</b>	Obniżona podaż ciepła do pieca reformowania pierwotnego oznacza, że niezbędne jest zwiększone opalanie wewnętrzne w celu osiągnięcia w przybliżeniu tego samego poziomu reformowania. Nieco wyższa ilość nieprzereagowanego metanu w tego rodzaju procesie jest do zaakceptowania ponieważ zostanie on usunięty na etapie oczyszczania kriogenicznego.  Zapotrzebowanie na powietrze technologiczne jest do 50% wyższe w porównaniu z konwencjonalnym procesem. Z tego względu niezbędna jest podwyższona wydajność kompresji oraz konsumpcji energii. Sprężarka powietrza technologicznego może być zasilana turbiną gazową, której spaliny mogą zostać wykorzystane jako powietrze do spalania w piecu do reformowania pierwotnego. Przy zastosowaniu turbiny gazowej występuje również pewien nadmiar pary, która może zostać wyeksportowana.
<b>Konwersja, usuwanie CO<sub>2</sub> oraz metanizacja</b>	Ten krok nie różni się znacząco od procesu konwencjonalnego. Patrz Tabela 2.6.
<b>Ostateczne oczyszczanie kriogeniczne</b>	W czasie procesu oczyszczania, na drodze kondensacji przy temperaturze -180 °C z gazu syntezowego usuwany jest nadmiar azotu, większość metanu oraz pewna część argonu. Odseparowana mieszanina metanu oraz azotu wykorzystywana jest jako paliwo w piecu do reformowania pierwotnego. Oczyszczony gaz jest pozbawiony prawie wszystkich nieczystości z wyjątkiem niewielkiej ilości argonu, helu i metanu. Wysoki w porównaniu z konwencjonalnym procesem poziom czystości gazu pozwala zrezygnować ze znacznej ilości gazu przepłukiwania w obiegu syntezy amoniaku. Gaz dławienia, który wytwarza się w czasie dekompresji skondensowanego amoniaku, porywa do obiegu niewielkie ilości argonu. Energia potrzebna do ochładzania dostarczana jest przez rozprężenie głównego strumienia gazowego w turbinie rozprężnej oraz przez rozprężenie gazu odpadowego zawierającego metan.
<b>Synteza amoniaku</b>	Usuwanie prawie wszystkich nieczystości z gazu syntezowego gotowego do reakcji jest zmianą na lepsze w porównaniu z konwencjonalnym oczyszczaniem w procesie metanizacji. W wyniku wyższej konwersji w każdym przejściu wraz z obniżonym użyciem gazów płuczkowych otrzymujemy wydajniejszą syntezę amoniaku.

Tabela 29: Charakterystyka procesów ze zmniejszonym reformowaniem pierwotnym

## **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Główne korzyści:

- mniejsza ilość NO<sub>x</sub>
- minimalizacja zużycia energii
- zwiększona wydajność opalania w piecu do reformowania pierwotnego
- wydłużona żywotność rurek z katalizatorem oraz komory wylotowej
- wyższa konwersja w każdym obiegu wraz z obniżonym użyciem gazów płuczkowych równa się wydajniejszej syntezie amoniaku

Poziomy zużycia i emisji znajdują się w wymienionych poniżej tabelach:

- Tabela 2.6: Zużycie energii
- Tabela 2.7: Emisja NO<sub>x</sub>
- Tabela 2.8 oraz Tabela 2.9: Inne poziomy zużycia i emisji

### **Efekt cross-media:**

- zwiększone zużycie energii potrzebnej do sprężania związanej z wyższym zapotrzebowaniem na powietrze technologiczne

### **Dane operacyjne**

Patrz Opis.

### **Zastosowanie**

W nowych zakładach.

### **Ekonomia**

Spodziewane oszczędności.

### **Podstawa wdrażania**

Optymalizacja pracy zakładu oraz oszczędności

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

## 2.4.3 Reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła

### Opis

Wykorzystanie gorącego gazu wylotowego reformera wtórnego oraz gazów spalinowych reformera pierwotnego, których temperatura osiąga 1000 °C, tylko do wytworzenia pary jest, z punktu widzenia termodynamiki, nieekonomiczne. Ostatnie osiągnięcia w tym względzie mają na celu wykorzystanie wspomnianego ciepła w procesie, używając ciepło gazu reformera wtórnego w nowo opracowanym reformerze pierwotnym (ogrzewanym gazem lub wykorzystującym wymianę ciepła), tym samym eliminując potrzebę korzystania z opalanego pieca do reformowania. Nadmiar powietrza lub wzbogacanego tlenem powietrza potrzebny jest w celu osiągnięcia równowagi w reformowaniu autotermicznym.

Ciepło potrzebne do reakcji reformowania dostarczane jest do rurek reformujących za pośrednictwem gorącego gazu procesowego z reformera wtórnego. W reformerze pierwotnym wymiany ciepła nadmiar powietrza musi zostać dostarczony do reformera wtórnego w celu zapewnienia równowagi cieplnej między tymi dwoma etapami, co powoduje nadstechiometryczną ilość azotu w gazie. Reaktor wysokiej temperatury oraz reaktor niskiej temperatury są, w tej technice, zastąpione przez jeden izotermiczny reaktor średniej temperatury wykorzystujący ciepło z konwersji do nasycenia gazu procesowego parą oraz kondensatami procesowymi poddawany recyklingowi. W celu wytworzenia oczyszczonego gazu syntezowego wykorzystuje się układ „absorpcji zmiennociśnieniowej” (PSA), który usuwa dwutlenek węgla oraz pozostałości tlenku węgla i metanu. W celu usunięcia nadmiaru azotu może zaistnieć potrzeba włączenia do procesu układu oczyszczania kriogenicznego. Użycie zmodyfikowanego konwertera syntezowego używającego ulepszony katalizator pociąga za sobą obniżenie ciśnienia syntezowego, a tym samym jeszcze bardziej ułatwia proces.

Inne konfiguracje reformowania z wymianą ciepła wykorzystują odmienne od powyższych etapy reakcji konwersji, oczyszczania gazu syntezowego oraz syntezy amoniaku. Założeniem jednego z alternatywnych rozwiązań jest przepuszczenie tylko jednej trzeciej surowca przez reformer z wymianą ciepła. Pozostała ilość podawana jest bezpośrednio do reformera wtórnego (autotermicznego), który wykorzystuje wzbogacane powietrze (30% O<sub>2</sub>) zamiast nadmiaru powietrza. Synteza amoniaku zachodzi na bazie nowego katalizatora na bazie rutenu.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Główne korzyści:

- emisja zanieczyszczeń do atmosfery jest znacznie obniżona dzięki ograniczeniu produkcji gazów spalinowych w piecu do reformowania pierwotnego
- emisja NO<sub>x</sub> może zostać obniżona o 50% lub więcej w porównaniu z tradycyjnym reformowaniem parowym w zależności od zakresu spalania pomocniczego wykorzystywanego w zakładzie

Poziomy zużycia i emisji znajdują się w wymienionych poniżej tabelach:

- Tabela 2.6: Zużycie energii
- Tabela 2.7: Emisja NO<sub>x</sub>
- Tabela 2.8 oraz Tabela 2.9: Inne poziomy zużycia i emisji



**Efekt cross-media:**

- może zaistnieć potrzeba importu energii do napędzania urządzeń mechanicznych
- wyższe łączne zużycie energii w porównaniu z innymi rozwiązaniami reformowania parowego

**Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych.

**Zastosowanie**

W nowych zakładach.

**Ekonomia**

Brak konkretnych danych.

**Podstawa wdrażania**

Rozwiązanie pozwala wybudować zakład, który może zostać szybko oddany do użytku.

**Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997], dotychczas powstało i funkcjonuje siedem instalacji, których wydajność waha się między 350 a 1070 tonami dziennie.

## 2.4.4 Modernizacja: wzrost maksymalnej wydajności produkcji oraz wydajności energetycznej

### Opis

Modernizacja dwudziestoletniego zakładu produkującego amoniak wykorzystującego zmniejszone reformowania pierwotne (1100 t/dzień) ma na celu podwyższenie wydajności kombinacji pieca do reformowania pierwotnego/turbiny gazowej poprzez ogrzewanie wstępne surowca zasilającego podawanego do pieca oraz poprzez instalację bardzo wydajnej turbiny gazowej, której warunki pracy można dostosować do zapotrzebowania pieca na tlen. Tabela 2.11 przedstawia przegląd wdrażanych rozwiązań.

Rozwiązanie	Opis
<b>Wydłużone podgrzewanie wstępne surowca składającego się z węglowodoru i pary</b>	W celu obniżenia zużycia paliwa gazowego praca komory spalania została skrócona poprzez wydłużenie ogrzewania wstępnego mieszaniny węglowodoru/pary zanim dotrze ona do rurki z katalizatorem. Osiągnięto to dzięki zainstalowaniu nowej wysokostopowej wężownicy wstępnie ogrzewającej mieszaninę surowcową w części konwekcyjnej pieca. W ten sposób ciepło promieniowania zastąpione jest przez ciepło o wystarczającej temperaturze występujące w części konwekcyjnej.
<b>Nowa turbina gazowa</b>	Drugim ważnym czynnikiem potrzebnym, by oszczędzać gaz paliwowy była instalacja turbiny gazowej drugiej generacji. Ilość tlenu w spalinach tej maszyny jest zbliżona do zapotrzebowania na tlen pieca do reformowania pierwotnego. W ten sposób przepływ przez komorę spalania pieca jest zminimalizowany, co pozwala osiągnąć wysoką temperaturę potrzebną w komorze ogniowej przy niższym zużyciu paliwa gazowego.
<b>Modyfikacje palników</b>	Z uwagi na niewielki nadmiar tlenu, palniki pieca musiały zostać zmodyfikowane w celu zapewnienia im wystarczającej ilości spalin turbiny gazowej. Jest to ważne w celu zapewnienia całkowitego spalania paliwa oraz jednorodnej fali ciepła w komorze ogniowej. Ten ostatni aspekt jest niezbędny w celu zapewnienia długiej żywotności rurek wypełnionych katalizatorem, gdyż ich miejscowe przegrzanie może doprowadzić do przedwczesnej awarii. Po przeprowadzeniu modernizacji moc nowej turbiny gazowej jest wystarczająca do napędzania sprężarki powietrza technologicznego, a dzięki temu udało się pozbyć parowej turbiny pomocniczej. Spaliny turbiny gazowej osiągają temperaturę około 520 °C i przechodzą w całości przez komorę spalania w celu zapewnienia wystarczającej ilości tlenu do spalania w piecu.
<b>Reorganizacja wężownic konwekcyjnych oraz powiększenie o dodatkową powierzchnię</b>	Z uwagi na obniżone opalanie oraz z racji tego, że większość ciepła absorbowana jest w procesie reformowania (wężownica podgrzewania wstępnego surowca + rurki spalania), mniejszy nakład ciepła dostępny jest w dalszej części konwekcyjnej.  Dlatego też wszystkie wężownice konwekcyjne w części odzyskiwania ciepła zostały sprawdzone pod kątem standardów zmodernizowanych procesów, a gdzie zaistniała taka potrzeba, powiększone o dodatkową powierzchnię.  Reorganizacja wężownic konwekcyjnych, która jest integralną częścią zaproponowanej modernizacji pieca, służy również innemu celowi – ochronie ciepła umykającego w wyniku strat kominowych.

<b>Utrzymanie</b>	Okolo 50 % wzrostu wydajności osiąga się dzięki odtworzeniu stanu pierwotnego zakładu, np. poprzez zamykanie wycieków.
-------------------	--

**Tabela 30: Niektóre rozwiązania wprowadzone w celu modernizacji dwudziestoletniego zakładu**

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- obniżona emisja NO<sub>x</sub> <200 mg/Nm<sup>3</sup> z powodu niskiego nadmiaru tlenu
- obniżenie zużycia energii z 36,0 przed do 31,1 GJ/t po modernizacji (paliwo + surowiec)
- zużycie energii netto po modernizacji: 30,6 GJ/t

#### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media

#### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych.

#### **Zastosowanie**

Zintegrowana technika dostępna w istniejących zakładach reformowania parowego.

#### **Ekonomia**

Koszt inwestycji ogółem: EUR 5700000

Okres, po jakim inwestycja powinna się zwrócić wynosi mniej niż rok.

#### **Podstawa wdrażania**

Korzyści środowiskowe oraz oszczędności

#### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[14, Austrian Energy Agency, 1998], [74, Verstele and Crowley, 1997], Yara ammonia unit C, Sluiskil

## 2.4.5 Reformowanie wstępne

### Opis

Reformer wstępny zainstalowany przed piecem do reformowania pierwotnego, w połączeniu z odpowiednim rozwiązaniem oszczędzania pary, pomaga obniżyć zużycie energii oraz nieznacznie zmniejszenie emisji  $\text{NO}_x$ . Reformowanie wstępne zachodzi za pośrednictwem obsługiwanego adiabatycznie złoża katalizatora przed piecem do reformowania pierwotnego. Schłodzony gaz musi zostać ponownie ogrzany przed podaniem do pieca do reformowania pierwotnego, które zostaje ograniczone przez mniejsze opalanie (mniejszą emisję  $\text{NO}_x$ ), pozwalając tym samym osiągnąć niższy stosunek S/C (oszczędzanie energii).

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- obniżenie wkładu cieplnego o 5 – 10% (obniżone zużycie energii)
- obniżona emisja zanieczyszczeń do atmosfery.

### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media

### Dane operacyjne

Brak konkretnych danych.

### Zastosowanie

Zintegrowana technika dostępna w nowych i istniejących zakładach konwencjonalnego reformowania parowego i obniżonego reformowania pierwotnego.

### Ekonomia

Połączone udoskonalenia mające na celu redukcję emisji  $\text{NO}_x$  oraz użycie nadmiaru pary pochodzącej z pobliskiego źródła prowadzą do ogólnej oszczędności.

### Podstawa wdrażania

Przekształcanie oszczędności pary w oszczędność gazu paliwowego.

### Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[3, European Commission, 1997], [73, Riezebos, 2000]

## 2.4.6 Audyty energetyczne

### Opis

Celem audytu energetycznego jest określenie zużycia energii w dużym, złożonym zakładzie oraz wskazanie możliwości poprawy wydajności energetycznej. Wdrażanie szczegółowego audytu energetycznego wymaga dużej ilości czasu i wysiłku, i dlatego też przebiega w kilku ustrukturyzowanych etapach, na których określa się potencjalne niedrogi ulepszenia oraz zagadnienia, które wymagają dalszego zgłębienia, w zależności od zidentyfikowanych potencjalnych oszczędności. Ustrukturyzowany audyt energetyczny normalnie składa się z następujących etapów:

#### *Etap 1 – wstępne porównanie*

Na tym etapie wstępnie ocenia się możliwości poprawy zużycia energii. Ocena odbywa się na podstawie odpowiedzi na pytania o wydajność zakładu, dotychczasowe modyfikacje oraz zużycie mediów. Późniejsze porównanie ze standardami przemysłowymi daje ogólne pojęcie o zakresie możliwości poprawy zużycia energii jednostki.

#### *Etap 2 – audyt badawczy*

Na tym etapie należy poznać szczegóły pracy zakładu, w tym jego równowagi cieplnej i materiałowej. Dzięki temu można określić jakie zmiany pomogłyby szybko poprawić pracę zakładu. Audyt badawczy służy również poznaniu innych elementów, które być może potrzebują analizy.

#### *Etap 3 – dogłębny audyt energetyczny*

Trzeci etap audytu energetycznego opiera się na szczegółowej ocenie pracy zakładu oraz zasięgu poprawy jego pracy. Na dogłębny audyt energetyczny składa się:

- zbieranie danych
- modelowanie scenariusza bazowego
- dyskusje w zakładzie
- wypracowanie oraz ocena odpowiednich modyfikacji
- omówienie zmian i stworzenie raportu

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- audyt energetyczny stanowi podstawę do dalszych działań mających na celu poprawę funkcjonowania zakładu

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych.

### **Zastosowanie**

Rozwiązanie ogólnie dostępne.

[18, J. Pach, 2004]: *Rutynowa* ocena wydajności energetycznej składa się z:

- dziennego lub tygodniowego wyliczenia zużycia energii
- miesięcznego lub kwartalnego rachunku produkcji amoniaku
- rutynowe monitorowanie działania głównej jednostki zakładu w celu określenia strat odbiegających od normy
- rutynowe sprawdzenie podaży pary oraz zapotrzebowania na nią
- naprawy oraz konserwacja izolacji
- określenie możliwości poprawy wydajności energetycznej

Przykładowy zakład przy ocenie wydajności energetycznej kieruje się następującą listą czynności kontrolnych:

Lista czynności kontrolnych w zakładzie produkcji amoniaku				
			Data:	
Opis	Jednostka	Norma	Faktyczne zużycie	Uwagi
Etap reformowania				
Nadmiar tlenu (O <sub>2</sub> AT11)	%	0,8 – 1,2		
Stan płomienia palnika		Płaski, brak dymu		
Układ usuwania CO <sub>2</sub> /metanizacji				
Ilość pary potrzebna/faktyczna	t/h			
Przepływ roztworu uboższego (potrzebny/faktyczny)	m <sup>3</sup> /h			
Układ parowy				
Wydmuch SiO <sub>2</sub> na każdą pracownię	ppm			
Stan wentylatora KS (ocena wzrokowa)		Brak pary		
O <sub>2</sub> PV302 op	%	0		
Wypływ KS/HS op	%	<1		
Wentylacja gazu procesowego, jeśli zachodzi				
Spalanie gazu (ocena wzrokowa)		Brak płomienia		
Gęstość energii				
Gęstość energii (surowiec)	GJ/t	24,33		
Gęstość energii (paliwo)		6,53		
Gęstość energii (surowiec + paliwo)		30,86		
Gęstość energii wliczając media, cel		32,38		
Sprawdzone przez:			Poprawione przez:	

**Tabela 31: Przykładowa lista czynności kontrolnych w zakładzie produkcji amoniaku**

## Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

---

## **Podstawa wdrażania**

Korzyści środowiskowe oraz oszczędności

## **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[13, Bart and Hunns, 18, J. Pach, 2004, 71, Maxwell and Wallace, 1993]

## 2.4.7 Zaawansowany system kontroli procesu

### Opis

Zaawansowany system kontroli procesu (APC) został wdrożony w zakładzie produkcji amoniaku w 2004. System APC opiera się na regulacji z modelem lub sterowaniu predykcyjnym, a jego wdrażanie nie miało negatywnego wpływu na działanie zakładu, nie spowodowało również jego zamknięcia. Wprowadzenie systemu w zakładzie podanym w przykładzie spowodowało ustabilizowanie produkcji na rekordowo wysokim poziomie.

System APC wprowadza *ukierunkowaną i hierarchiczną* optymalizację. *Optymalizacja hierarchiczna* oznacza różne klasy problemów optymalizacyjnych. Tylko gdy jedna klasa problemów zostanie rozwiązana, można z pełną swobodą zająć się kolejnymi problemami o niższym priorytecie. Dzięki temu, system APC dostosowany jest do strategii kontroli nastawionymi na konkretne priorytety, np. gdy bezpieczeństwo zakładu jest ważniejsze od jakości albo gdy jakość jest ważniejsza od oszczędzania energii. *Optymalizacja ukierunkowana* oznacza, że każdy konkretny problem ma wiele zmiennych, z których jedna jest ważniejsza od drugiej (np. ponieważ więcej kosztuje).

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

W zakładzie, o którym mowa w przykładzie, system przyniósł korzyści w postaci wyższej wydajności produkcyjnej oraz/lub niższego zużycia energii.

### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media

### Dane operacyjne

Brak danych.

### Zastosowanie

Rozwiązanie ogólnie dostępne. Wdrożenie takiego samego systemu APC miało się rozpocząć w produkującym amoniak zakładzie D w 2005 roku i było zaplanowane w kolejnych zakładach.

### Ekonomia

Rozwiązanie prowadzi do znacznej oszczędności. W zakładzie, o którym mowa w przykładzie, zwrot inwestycji rozpoczął się już podczas początkowej fazy projektu, w czasie której poprawiano i uzupełniano strategię kontroli i pracy zakładu.

### Podstawa wdrażania

Oszczędności w zakładzie, o którym mowa w przykładzie.

### Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[19, IPCOS, 2004], produkujący amoniak zakład E firmy Yara, Sluiskil



## **2.4.8 Wykorzystanie turbiny gazowej do napędzania sprężarki powietrza technicznego**

### **Opis**

Wykorzystanie parowej turbiny kondensacyjnej do napędzania sprężarki powietrza technicznego wiąże się z oddaniem energii do czynnika chłodzącego i jej utratą. Alternatywnym rozwiązaniem jest zainstalowanie turbiny gazowej do napędzania sprężarki powietrza technicznego i wykorzystanie gorących spalin, które zawierają wystarczającą ilość tlenu, jako ogrzane wstępnie powietrze do spalania w piecu do reformowania pierwotnego. Całkowita wydajność napędzania oraz podgrzewania wstępnego przy wykorzystaniu tej techniki przekracza 90 %. Ogrzewanie wstępne powietrza do spalania pozwala zaoszczędzić paliwo do odpalania pieca, ale wyższe temperatury mogą spowodować wzrost emisji NO<sub>x</sub>.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- znaczna oszczędność energii.

### **Efekt cross-media:**

- potencjalny wzrost emisji NO<sub>x</sub>.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Technika zintegrowana dostępna w nowych zakładach wykorzystujących reformowanie parowe oraz technika typowa dla zakładów wykorzystujących zmniejszone reformowanie pierwotne.

### **Ekonomia**

Brak danych

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności kosztów.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.9 Połączenie instalacji Clausa z obróbką gazu resztkowego**

### **Opis**

W zakładzie Clausa część  $H_2S$  spalana jest do  $SO_2$ , który w obecności katalizatora reaguje z pozostałością  $H_2S$  dając elementarną siarkę skondensowaną z fazy gazowej. Proces Clausa w wielu instalacjach jest najnowocześniejszym sposobem odzyskiwania siarki ze strumieni zawierających  $H_2S$ . W celu dalszego odzyskiwania siarki stosuje się obróbkę gazu resztkowego.

Szczegółowe informacje na temat instalacji Clausa oraz późniejszej obróbki gazu resztkowego znajdują się w [8, European Commission, 2002].

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- wydajność odzyskiwania siarki rzędu 98,66 – 99,99 % w połączeniu instalacji Clausa z obróbką gazu resztkowego [8, European Commission, 2002].

### **Efekt cross-media:**

Patrz [8, European Commission, 2002].

### **Dane operacyjne**

Patrz [8, European Commission, 2002].

### **Zastosowanie**

Technika dostępna w nowych i istniejących zakładach wykorzystujących proces częściowego utleniania.

### **Ekonomia**

Patrz [8, European Commission, 2002].

### **Podstawa wdrażania**

Patrz [8, European Commission, 2002].

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997, 8, European Commission, 2002]

## 2.4.10 Selektywna redukcja niekatalityczna (SRNK) w piecu do reformowania pierwotnego

### Opis

Proces selektywnej redukcji niekatalitycznej (SRNK) jest działaniem wtórnym przeprowadzanym w celu usunięcia tlenków azotu występujących w gazach spalinowych instalacji spalania. Do instalacji selektywnej redukcji niekatalitycznej podaje się dodatki, po czym zachodzi reakcja, w wyniku której z tlenków azotu otrzymuje się azot i wodę. Reakcja zachodzi bez użycia katalizatora w temperaturach rzędu 850 – 1100 °C. W zakładach produkcji amoniaku zazwyczaj wykorzystywany jest on jako reduktor ponieważ jest dostępny na miejscu.

Zakres temperatur ma tutaj niebagatelne znaczenie, gdyż w wyższej temperaturze amoniak jest utleniany, w wyniku czego powstaje jeszcze więcej  $\text{NO}_x$ , z kolei poniżej tej temperatury tempo konwersji jest tak niskie, że do atmosfery trafia nieprzereagowany amoniak. Ponadto, wraz ze zmianą ładunku zmieni się również rozkład temperatur w części konwekcyjnej. W celu przygotowania odpowiedniego zakresu temperatur kilkakrotnie podaje się amoniak.

Reakcja tlenków azotu i amoniaku/mocznika, w wyniku której powstaje woda i azot zależy w szczególności od temperatury oraz czasu retencji w wymaganym zakresie temperatur, jak również od stosunku amoniaku do tlenków azotu. Jak już zostało wspomniane, zakres temperatur dla amoniaku i amoniaku żrącego waha się między 850 a 1000 °C, a temperaturą optymalną jest 870 °C. Dla porównania, zakres temperatur, kiedy używa się mocznika jest większy (800 – 1100 °C), a temperatura optymalna wynosi wtedy 1000 °C.

Czas retencji w ramach potrzebnego zakresu temperatur waha się między 0,2 a 0,5 sekundy. Potrzebny jest również optymalny stosunek molowy  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}_x$ . Im większy stosunek, tym szybsze tempo usuwania  $\text{NO}_x$ , ale jednocześnie wzrasta również ilość nieprzereagowanego amoniaku, co prowadzi do zanieczyszczenia kolejnych części układu (np. wymienników ciepła, przewodów odprowadzających gazy spalinowe). Udowodniono, że w celu zneutralizowania tych dwóch stojących w opozycji efektów, optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie stosunku  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}_x$  między 1,5 a 2,5.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zastosowanie SRNK pozwala na osiągnięcie redukcji rzędu 40 – 70 % [11, European Commission, 2003]

Austriackie zakłady produkcji amoniaku, które wyposażone są w układ selektywnej redukcji niekatalitycznej w piecu do reformowania pierwotnego, osiągnęły redukcję  $\text{NO}_x$  między 30 – 50 % oraz poziom emisji rzędu 140 – 160  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ . Limit nieprzereagowanego amoniaku wynosi 10  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  [9, Austrian UBA, 2002].

Ilość nieprzereagowanego amoniaku wynosi 1 – 5  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  [17, 2nd TWG meeting, 2004]

### Efekt cross-media:

Większość problemów z układem SRNK wiąże się z niejednorodnym rozkładem dodatku w komorze spalania. Dlatego też niezbędna jest optymalizacja układu

rozdzielczego. Do uzyskania optymalnego rozkładu amoniaku i gazów spalinowych wykorzystuje się specjalne układy rozdzielcze.

W celu osiągnięcia wysokiego współczynnika obniżenia zawartości oraz niskiej zawartości nieprzereagowanego  $\text{NH}_3$  należy odpowiednio wymieszać dodatek z  $\text{NO}_x$  w gazie spalinowym.

- potencjalne ryzyko wytworzenia  $\text{N}_2\text{O}$
- zużycie  $\text{NH}_3$

### **Dane operacyjne**

Patrz Opis.

### **Zastosowanie**

Ogólnie układy SRNK znajdują zastosowanie w nowych i istniejących zakładach produkcji amoniaku. W szczególności są one wydajnym rozwiązaniem skierowanym do istniejących zakładów. SRNK jest sposobem na modernizację pieca do reformowania pierwotnego, gdyż może zostać wdrożony w istniejących zakładach.

Modernizacja wydaje się odpowiednia w przypadku pieców Kellogg, ale raczej mało prawdopodobna w przypadku pieców Foster Wheeler. W niektórych piecach nie będzie można osiągnąć odpowiedniego zakresu temperatur/czasu retencji [17, 2nd TWG meeting, 2004]

### **Ekonomia**

Z uwagi na fakt, że reduktor jest dostępny na miejscu, koszt urządzeń oraz koszty operacyjne są niższe w porównaniu z innymi spalarniami. W zakładach produkcji amoniaku nie ma potrzeby instalacji urządzeń do składowania dodatków.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżona emisja  $\text{NO}_x$ .

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

- obie linie produkcyjne Agrolinz Melamin zostały wyposażone w układ SRNK w latach 1998 – 2000
- DSM, Geleen
- Kemira, Tertre.

[9, Austrian UBA, 2002, 10, European Commission, 2005, 11, European Commission, 2003]

## **2.4.11 Ulepszone układy usuwania CO<sub>2</sub>**

### **Opis**

CO<sub>2</sub> zawiązywany w procesie zgazowania oraz w procesie konwersji jest zazwyczaj usuwany rozpuszczalnikiem w płucze. W tych procesach energia mechaniczna potrzebna jest do rozprowadzania rozpuszczalnika oraz, w wielu przypadkach, do regeneracji roztworu potrzebne jest ciepło. W ten sposób odzyskiwany jest praktycznie czysty dwutlenek węgla, który poddawany jest wentylacji, choć można by go użyć w innych procesach, np. przy produkcji mocznika. Układy usuwania CO<sub>2</sub> wykorzystujące ulepszone rozpuszczalniki zużywają znacznie mniej energii niż inne układy. Zużycie energii układu usuwania CO<sub>2</sub> zależy od sposobu, w jaki jest on włączony w pracę zakładu oraz od czystości gazu syntezowego i odzyskiwania CO<sub>2</sub>.

Prostą i stosunkowo niedrogą techniką obniżenia zużycia energii przez układy usuwania „CO<sub>2</sub> gorącym węglanem potasu” jest dodanie specjalnego katalizatora.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Możliwa jest oszczędność energii w wysokości 30 – 60 MJ/kmol CO<sub>2</sub> (około 0,8 – 1,9 GJ/t NH<sub>3</sub>)

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Technika dostępna w nowych i istniejących zakładach wykorzystujących proces reformowania parowego.

### **Ekonomia**

Możliwe oszczędności kosztów.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności kosztów.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997]

## 2.4.12 Podgrzewanie wstępne powietrza do spalania

### Opis

Powietrze do spalania jest zazwyczaj ogrzewane ciepłem odpadowym z pieca do reformowania pierwotnego lub gazami spalinowymi z kotła pomocniczego. Większa temperatura płomienia w procesie podgrzewania wstępnego powietrza doprowadza do wyższej emisji NO<sub>x</sub>. Jeśli zastosuje się ogrzewanie wstępne powietrza bez możliwości wykorzystania gazów odpadowych turbiny gazowej, wtedy wartość 90 mg/Nm<sup>3</sup>; 270 g/t NH<sub>3</sub> może wzrosnąć do 130 mg/Nm<sup>3</sup>; 390 g/t NH<sub>3</sub>.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- oszczędność energii

### Efekt cross-media:

Zwiększona emisja NO<sub>x</sub>

### Dane operacyjne

Brak danych.

### Zastosowanie

Zintegrowana technika dostępna w nowych i istniejących zakładach wykorzystujących proces reformowania parowego.

### Ekonomia

Oszczędności kosztów.

### Podstawa wdrażania

Oszczędności kosztów.

### Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[3, European Commission, 1997]

## 2.4.13 Odsiarczanie w niskiej temperaturze

### Opis

W standardowych instalacjach odsiarczania energia potrzebna do ogrzewania gazu zasilającego pochodzi z gazów spalinowych opalanego reformera. Jednak w instalacjach wykorzystujących reformer wymiany ciepła wypływającego z reformera wtórnego, potrzebne jest niezależne źródło energii do podgrzewania wstępnego wsadu gazowego. Może nim być opalany gazem podgrzewacz dodatkowo emitujący NO<sub>x</sub>. Wykorzystanie katalizatorów odsiarczania o niższej temperaturze pracy pomaga wykorzystać parę o niskiej temperaturze do ogrzania wsadu gazowego zamiast bezpośredniego opalania. W ten sposób można uniknąć emisji NO<sub>x</sub> z instalacji odsiarczania.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- oszczędność energii
- unikanie dodatkowych źródeł emisji

### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak danych.

### Zastosowanie

Technika dostępna w nowych i istniejących instalacjach odsiarczania w zakładach wykorzystujących reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła.

### Ekonomia

Możliwe oszczędności kosztów.

### Podstawa wdrażania

Oszczędności kosztów.

### Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[3, European Commission, 1997]

## 2.4.14 Konwersja z przesunięciem izotermicznym

### Opis

Niższe temperatury sprzyjają silnemu przesunięciu egzotermicznemu. Dlatego też należy usuwać ciepło, tak aby osiągnąć niskie stężenie pozostałości CO. W tradycyjnych zakładach osiąga się to w dwóch etapach: konwersji wysokotemperaturowej (330 – 440 °C) oraz konwersji niskotemperaturowej (200 – 250 °C), wykorzystując różne rodzaje katalizatorów. Gaz zostaje ochłodzony między tymi dwoma etapami.

Alternatywą do procesu dwuetapowego jest proces przebiegający w jednym etapie. Konwersja przebiega izotermicznie przy ciągłym usuwaniu ciepła ze złoża katalizatora przy pomocy rurek chłodzących. W ten sposób nie jest konieczne użycie konwencjonalnego katalizatora konwersji wysokotemperaturowej zawierającego chrom. Jako że konwersją z przesunięciem izotermicznym zachodzi bez udziału katalizatora na bazie chromu, synteza Fischera-Tropscha nie zachodzi w reaktorze konwersji, a tym samym stosunek pary do węgla jest niższy. Synteza Fischera-Tropscha jest reakcją wodoru z tlenkiem węgla, dwutlenkiem węgla lub mieszkanką obu tlenków (synteza), w efekcie której uzyskuje się jeden lub kilka związków węgla, np. węglowodory, alkohole, estry, kwasy, kety lub aldehydy.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- oszczędność energii
- brak konieczności usuwania zużytego katalizatora na bazie chromu
- czas rozruchu konwersji z przesunięciem izotermicznym, która zachodzi w jednym etapie jest krótszy od rozruchu tradycyjnej konwersji dwuetapowej, a dzięki temu obniżona jest emisja zanieczyszczeń.

### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak danych.

### Zastosowanie

Zintegrowana technika dostępna głównie w nowych zakładach wykorzystujących reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła.

### Ekonomia

Brak danych.

### Podstawa wdrażania

Oszczędność energii.

### Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[3, European Commission, 1997]



## **2.4.15 Zastosowanie katalizatora o drobnej granulacji w konwerterach amoniaku**

### **Opis**

Zastosowanie katalizatora o drobnej granulacji, który przejawia wyższą aktywność, pociąga za sobą zmniejszenie cyrkulacji oraz/lub obniżenie ciśnienia syntezy. Poza tym potrzebna jest mniejsza objętość tego katalizatora. Minusem takiego rozwiązania jest zwiększone opadanie ciśnienia, które spowodować większe zużycie energii.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- oszczędność energii

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Zintegrowana technika dostępna głównie w nowych i istniejących zakładach wykorzystujących reformowanie parowe oraz częściowe utlenianie.

### **Ekonomia**

Możliwe oszczędności kosztów.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędność kosztów.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.16 Usuwanie oraz recykling kondensatów procesowych**

### **Opis**

W wyniku kondensacji nadmiaru pary w gazie po przejściu konwersji tworzy się kondensat procesowy, który zanieczyszczony jest  $\text{NH}_3$  oraz  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Związki te można usunąć w procesie odpędzania parą procesową i podać do obiegu w reformerze pierwotnym. Kondensat poddany odpędzaniu, który wciąż może zawierać niewielkie ilości zanieczyszczeń, może zostać podany do obiegu wodzy zasilającej kocioł po wcześniejszym oczyszczeniu wymianą jonów.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Redukcja emisji zanieczyszczeń do wody

### **Efekt cross-media:**

Zużycie energii do odpędzania.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Zintegrowana technika dostępna głównie w nowych i istniejących zakładach wykorzystujących reformowanie parowe oraz częściowe utlenianie.

### **Ekonomia**

Koszt modernizacji istniejącego zakładu o maksymalnej wydajności 1500 t dziennie oszacowano na 2,9 – 3,3 milionów EUR.

### **Podstawa wdrażania**

Redukcja emisji zanieczyszczeń do wody.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

## **2.4.17 Katalizator do syntezy amoniaku pod niskim ciśnieniu**

### **Opis**

Nowy katalizator syntezy amoniaku zawierający ruten oraz aktywator alkaliczny osadzony na nośniku grafitowym posiada znacznie większą aktywność jednostkową w porównaniu z katalizatorem żelazowym. Pozwala to na znaczne oszczędności energetyczne w reaktorze syntezy amoniaku, ponieważ można użyć niższych ciśnień syntezy i utrzymać wyższe tempo konwersji przy każdym przejściu. Ograniczyć można również objętość katalizatora.

Aktywność tradycyjnego katalizatora żelazowego wzrasta w obecności aktywatora kobaltowego. Można również osiągnąć niższe ciśnienie syntezy amoniaku oraz/lub niższe tempo obiegu.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Możliwa redukcja zużycia energii rzędu 1,2 GJ/t NH<sub>3</sub>, która może pociągnąć za sobą konieczność wydatkowania energii na chłodzenie amoniaku.

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Zintegrowana technika dostępna głównie w nowych i istniejących zakładach wykorzystujących reformowanie parowe oraz częściowe utlenianie.

### **Ekonomia**

Brak danych, ale można założyć oszczędność kosztów.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędność kosztów.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997]

## 2.4.18 Wykorzystanie katalizatora odpornego na zatrucia siarką w reakcji gazu syntezowego z częściowego utleniania

### Opis

Jest to zintegrowana technika, którą można zastosować w nowych zakładach wykorzystujących częściowe utlenianie. Technika pozwala na jednoczesne usuwanie CO<sub>2</sub> oraz związków siarki, co tradycyjnie przeprowadza się oddzielnie. W zakładach produkcji amoniaku wykorzystujących częściowe utlenianie przy produkcji gazu syntezowego można zastosować dwie podstawowe konfiguracje. W pierwszej z nich gaz syntezowy poddawany jest chłodzeniu w kotle odzyskowym po wyjściu z generatora gazu. Następnie z gazu syntezowego odzyskuje się H<sub>2</sub>S w instalacji wymywania zimnym metanolem. Oczyszczone gazy zostają nasycone parą przed podaniem do reaktora wysokotemperaturowego wykorzystując przy tym tradycyjny katalizator żelazowy. Dwutlenek węgla usuwany jest po przejściu przez reaktory w tradycyjnej instalacji usuwania CO<sub>2</sub>, np. w węźle wymywania zimnym metanolem.

W drugiej konfiguracji chłodzenie gazu syntezowego po wyjściu z generatora przeprowadza się przez szybkie chłodzenie wodą, dzięki czemu powstaje para potrzebna do konwersji. W tym przypadku wymywanie zimnym metanolem przeprowadza się po konwersji, usuwając CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S w dwóch oddzielnych frakcjach. W tej konfiguracji wsad do konwersji wciąż zawiera siarkę, dlatego potrzebny jest odporny na nią katalizator. W drugiej konfiguracji można oszczędzić energię, ponieważ nie trzeba jej do ogrzewania gazu syntezowego przez konwersją wysokotemperaturową.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- oszczędność energii

### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak danych.

### Zastosowanie

Zintegrowana technika dostępna głównie w nowych zakładach częściowego utleniania.

### Ekonomia

Brak danych, ale można założyć oszczędność kosztów.

### Podstawa wdrażania

Oszczędność kosztów.

### Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.19 Wymywanie ciekłym azotem w celu ostatecznego oczyszczenia gazu syntezowego**

### **Opis**

Gaz syntezowy poddawany jest płuczce przeciwprądowej ciekłym azotem w temperaturze  $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zanieczyszczenia obejmujące  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  i  $\text{CH}_4$  rozpuszczają się w ciekłym azocie, po czym są odzyskiwane w procesie odparowania i destylacji w celu późniejszego użycia jako paliwo. Podczas wymywania ciekłym azotem dostarczany jest azot do reakcji syntezy amoniaku. W procesie powstaje gaz syntezowy praktycznie pozbawiony czynników obojętnych. Z uwagi na wysoki poziom czystości gazu syntezowego, gaz płuczkowy jest zbędny i zachowane zostaje wysokie tempo konwersji przy każdym przejściu.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- wyeliminowanie gazów płuczkowych
- wzrost wydajności pętli syntezy

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Zintegrowana technika dostępna głównie w nowych zakładach częściowego utleniania.

### **Ekonomia**

Brak danych, ale można założyć oszczędność kosztów.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędność kosztów.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.20 Chłodzenie pośrednie reaktora syntezy amoniaku**

### **Opis**

Katalizator w reaktorze syntezy amoniaku podzielony jest na kilka warstw. Ciepło jest usuwane przez wymienniki ciepła, a nie poprzez wprowadzanie zimnego gazu syntezowego. Ciepło pochodzące z reakcji może zostać wykorzystane do produkcji pary o wysokim ciśnieniu lub do wstępnego ogrzania wody zasilającej kocioł, a również do ogrzewania gazu syntezowego do odpowiedniej dla złoża katalizatora temperatury wlotowej. Dzięki wyższemu współczynnikowi konwersji amoniaku w każdym obiegu można oszczędzić energię. Ponadto można ograniczyć ilość katalizatora potrzebną do procesu.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- oszczędność energii
- wyższy współczynnik konwersji amoniaku w każdym obiegu
- ograniczona ilość katalizatora

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Zintegrowana technika mająca zastosowanie w nowych i istniejących zakładach wykorzystujących reformowanie parowe oraz częściowe utlenianie.

### **Ekonomia**

Można założyć oszczędność kosztów.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędność kosztów.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.21 Odzyskiwanie wodoru z gazów płuczkowych z pętli syntezy amoniaku**

### **Opis**

Ciągły strumień gazu płuczkowego musi zostać wycofany w celu usunięcia cząstek obojętnych z pętli syntezy amoniaku. W starszych technologiach gaz płuczkowy dodawany był bezpośrednio lub zaraz po płuczce wodnej do paliwa reformera. W konsekwencji wykorzystywane było ciepło wewnętrzne gazu, ale przepadała dodatkowa energia potrzebna do wytworzenia i oczyszczenia wodoru. W bardziej nowoczesnych instalacjach wodór jest odzyskiwany z gazu płuczkowego i na nowo podawany do pętli syntezowej.

Odzyskiwanie wodoru może zostać przeprowadzone przy użyciu różnych technologii, takich jak separacja kriogeniczna, technologia membranowa lub absorpcja zmiennociśnieniowa (PSA).

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- oszczędność energii

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Zintegrowana technika dostępna w istniejących i nowych zakładach wykorzystujących reformowanie parowe, w których synteza zachodzi w wysokim ciśnieniu.

### **Ekonomia**

Można założyć oszczędność kosztów.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędność kosztów.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.22 Usuwanie amoniaku z gazów wydmuchowych w zamkniętym obiegu**

### **Opis**

Amoniak usuwany jest z gazów wydmuchowych przy pomocy płuczki wodnej. Sprężanie gazów o niskim ciśnieniu osiąga się przy pomocy sprężarek mechanicznych lub eżektorów i przeprowadza się w celu podania do układu płuczki wodnej. Wypłukane gazy poddawane są spalaniu w części reformowania. Otrzymany roztwór  $\text{NH}_3$  wpuszczany jest w obieg do innych procesów lub destylowany do czystego  $\text{NH}_3$ .

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Obniżona emisja  $\text{NO}_x$  oraz  $\text{NH}_3$ .

### **Efekt cross-media:**

Dodatkowe zużycie energii.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Zintegrowana technika dostępna głównie w istniejących i nowych zakładach wykorzystujących tradycyjne reformowanie parowe. Nie znajduje zastosowania w przypadku niewielkich strumieni gazów dławienia z uwagi na przewagę efektów cross-media (zużycie energii) nad korzyściami środowiskowymi (obniżona emisja  $\text{NO}_x$ ).

### **Ekonomia**

Brak danych.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżona emisja  $\text{NO}_x$  oraz  $\text{NH}_3$ .

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]



## **2.4.23 Palniki niskiego stężenia NO<sub>x</sub>**

### **Opis**

Obniżenie emisji NO<sub>x</sub> w gazach spalinowych pochodzących z opalanych pieców do reformowania pierwotnego oraz kotłów pomocniczych zachodzi dzięki modyfikacji części spalania. Szczytowa temperatura płomieni, dostęp do tlenu oraz czas przebywania w strefie spalania wpływają na powstawanie NO<sub>x</sub>. Palniki niskiego stężenia NO<sub>x</sub> obniżają powstawanie NO<sub>x</sub>, co następuje w wyniku kontroli wymienionych czynników poprzez stopniowe dodawanie powietrza spalania oraz/lub paliwa gazowego oraz częściową recyrkulację gazów spalinowych.

Szczegółowy opis palników niskiego stężenia NO<sub>x</sub> znajduje się w [10, European Commission, 2005].

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Obniżenie emisji NO<sub>x</sub> nawet o 70 % [10, European Commission, 2005]

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Zintegrowana technika dostępna głównie w istniejących i nowych zakładach wykorzystujących reformowanie parowe i częściowe utlenianie.

### **Ekonomia**

Koszt palników wynosi +10 % do standardowej konfiguracji lub, jeśli wprowadza się układ recyrkulacji gazów odpadowych, + 15 – 30 % [3, European Commission, 1997]. Koszt modernizacji może być znaczny.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżona emisja NO<sub>x</sub>.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997, 10, European Commission, 2005], DSM, Gelen

## **2.4.24 Odzyskiwanie metalu oraz kontrolowana utylizacja zużytych katalizatorów**

### **Opis**

Obecnie kilka firm oferuje usługi odpowiedniej utylizacji zużytych katalizatorów, ich transportu, bezpiecznego dla środowiska składowiska lub do zakładów zajmujących się odzyskiwaniem z nich metali.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Odzyskiwanie i ponowne użycie materiałów.

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak danych.

### **Zastosowanie**

Taki sposób zarządzania ma zastosowanie we wszystkich zakładach produkcji amoniaku.

### **Ekonomia**

Korzyści finansowe ze sprzedaży zużytych katalizatorów.

### **Podstawa wdrażania**

Bezpieczna utylizacja lub odzyskiwanie.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997]

## 2.4.25 Obsługa rozruchu, wyłączenia oraz nieprawidłowości pracy zakładu.

### Opis

Podczas rozruchu i wyłączenia emisja zanieczyszczeń jest większa niż podczas normalnej pracy instalacji. Rozruch początkowy, ze względu na czas trwania, jest zazwyczaj okresem najtrudniejszym. Rozruch i wyłączenie instalacji produkcji amoniaku przebiega w kontrolowanej sekwencji, w wyniku której gazy poddawane reformowaniu i syntezie przeprowadzane są przez szereg wentylatorów. Czasami istnieje konieczność upustu gazu ziemnego podczas rozruchu węzła odsiarczania (patrz również Sekcja 2.2.5).

W celu minimalizacji emisji zanieczyszczeń można przeprowadzić następujące działania:

- wykorzystanie blokad oraz logicznej sekwencji operacyjnej w celu ograniczenia do minimum czasu rozruchu i wyłączenia
- wykorzystanie gazów obojętnych pochodzących z recyklingu do ogrzewania wstępnego
- wykorzystanie bezpiecznych dla sprzętu i katalizatorów maksymalnych współczynników ogrzewania wstępnego
- obniżenie użycia katalizatorów konwersji niskotemperaturowej przy pomocy nośnika gazu obojętnego
- rozpoczęcie pętli syntezy najszybciej jak to możliwe
- spalanie gazów odpadowych niepodlegających obróbce.

Zwiększona emisja zanieczyszczeń może mieć miejsce w wyniku awaryjnego wyłączenia spowodowanego awarią sprzętu, zakłóceń warunków procesowych, błędów czynnika ludzkiego lub siły wyższej. Odpowiednia analiza ryzyka jest przeprowadzana w celu sporządzenia niezbędnych sekwencji zapobiegawczych i kontrolnych na wypadek awarii. W celu ograniczenia lub uniknięcia emisji zanieczyszczeń podczas awarii wykorzystuje się blokady, zapasowy sprzęt awaryjny, np. baterie, części zamienne, układ „głosowania” (*ang. voting system*), odpowiednie rezerwy systemowe, kontrolę komputerową oraz płuczki. Odpowiednia procedura wyłączenia pozwala zapobiec tworzeniu się toksycznego karbonylku niklu z gazów zawierających tlenek węgla. Gazy te usuwane są z reaktorów metanizacji zawierających katalizatory niklowe w każdej temperaturze poniżej 150 °C (poniżej tej temperatury tworzy się karbonylek niklu).

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Obniżenie emisji zanieczyszczeń.

### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak danych.

### Zastosowanie

Technika ogólnie dostępna.

---

## **Ekonomia**

Brak danych.

## **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji zanieczyszczeń.

## **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[3, European Commission, 1997]

## **2.4.26 Produkcja amoniaku przy wykorzystaniu wodoru z hydrolizy wody**

### **Opis**

Elektrolitycznie uzyskiwany wodór może być wykorzystywany bezpośrednio w produkcji amoniaku, jak miało to miejsce w połowie lat 90. w Egipcie, Islandii i Peru. W tym procesie wodór pochodzący z instalacji elektrolizy wody oraz azot z instalacji do rozdzielania składników powietrza przekazywane są do oddzielnych zbiorników o pojemności oraz stabilnym ciśnieniu gazu. Elektroliza wody dostarcza niezwykle czysty surowiec gazowy, który w porównaniu z gazem syntezowym otrzymywanym z surowca węglowodorowego zawiera tylko niewielką ilość tlenu (0,1 – 0,2 %). Tlen jest substancją zanieczyszczającą katalizator konwertera amoniaku i dlatego musi zostać usunięty, co zachodzi w wyniku spalania katalitycznego przeprowadzanego zaraz po zmieszaniu wodoru z azotem. Niewielka ilość wodoru reaguje z tlenem dając wodę. Oczyszczony zmieszany gaz (gaz gotowy do reakcji) jest następnie przepuszczany przez zbiornik, który służy jako bufor w reakcji syntezy amoniaku. Pętla syntezowa jest taka sama, jak w przypadku zakładów produkcji amoniaku na bazie paliw kopalnianych.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Bezpośrednia emisja zanieczyszczeń z tego procesu jest minimalna w porównaniu z reformowaniem parowym lub procesem utleniania częściowego.

### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych.

### **Zastosowanie**

Produkcja amoniaku na postawie elektrolizy wody jest obecnie przeprowadzana w zakładach, których wydajność maksymalna sięga 500 t dziennie. Proces ten uznawany jest za nieopłacalny. Jednak w określonych okolicznościach (w przypadku wysokiej ceny energii elektrycznej) może on być technologią interesującą i konkurencyjną, w szczególności gdy dostępna jest odnawialna energia elektryczna.

### **Ekonomia**

Proces uznawany jest za nieopłacalny ze względu na faktyczną cenę energii elektrycznej.

### **Podstawa wdrażania**

Względy lokalne.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[1, EFMA, 2000, 3, European Commission, 1997]

## 2.5 Najlepsze dostępne techniki dotyczące amoniaku

W myśl BAT należy wprowadzać ogólnie dostępne najlepsze techniki podane w Sekcji 1.5.

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących magazynowania należy wprowadzać najlepsze dostępne techniki podane w [5, European Commission, 2005].

W myśl najlepszy dostępnych technik dotyczących instalacji należy kierować się jedną z poniższych technologii:

- konwencjonalne reformowanie (patrz Sekcja 2.4.1)
- obniżone reformowanie pierwotne (patrz Sekcja 2.4.2)
- reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła.

W myśl BAT należy wprowadzać jedną z poniższych technik lub ich kombinację oraz osiągać poziomy emisji NO<sub>x</sub> o stężeniu podanym w Tabeli 2.13:

- SRNK w piecu do reformowania pierwotnego, jeśli pozwala on osiągnąć potrzebny zakres temperatur/czas retencji (patrz Sekcja 2.4.10)
- palniki niskiego stężenia NO<sub>x</sub> (patrz Sekcja 2.4.23)
- usuwanie amoniaku z gazów odlotowych (patrz Sekcja 2.4.22)
- odsiarczanie w niskiej temperaturze w przypadku reformowania autotermicznego z wymianą ciepła (patrz Sekcja 2.4.13).

Technologia użyta w zakładzie	Emisja NO <sub>x</sub> pod postacią NO <sub>2</sub>
	mg/Nm <sup>3</sup>
Procesy zaawansowanego konwencjonalnego reformowania parowego oraz procesy o obniżonym reformowaniu pierwotnym	90 - 230 <sup>x</sup>
Reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła	a) 80
	b) 20
a) Ogrzewacz powietrza technologicznego b) Kocioł pomocniczy	
<sup>x</sup> Pierwsza wartość zakresu: najlepsze istniejące zakłady oraz nowe instalacje	
Nie można było ustalić bezpośredniego związku między poziomem stężenia a współczynnikami wpływającymi na emisję. Jednak współczynniki 0,29 – 0,32 kg/t NH <sub>3</sub> można uznać za próg emisji dla konwencjonalnego reformowania oraz obniżonego reformowania pierwotnego. Z kolei dla reformowania autotermicznego z wymianą ciepła współczynnik 0,175 kg/t NH <sub>3</sub> uznać można za próg emisji.	

**Tabela 32: Poziomy emisji NO<sub>x</sub> według BAT**

W myśl BAT należy przeprowadzać rutynowe audyty energetyczne (patrz Sekcja 2.4.6)

W myśl BAT należy wprowadzić kombinację poniższych technik oraz osiągać poziomy zużycia podane w Tabeli 2.14:

- przedłużone ogrzewanie wstępne surowca węglowodorowego (patrz Sekcja 2.4.4)
- podgrzewanie wstępne powietrza do spalania (patrz Sekcja 2.4.12)
- instalacja turbiny gazowej drugiej generacji (patrz Sekcja 2.4.4 oraz 2.4.8)
- modyfikacja palników pieca, tak aby zapewnić odpowiednie rozproszczenie spalin turbiny gazowej w pobliżu palników (patrz Sekcja 2.4.4)
- reorganizacja węzownic konwekcyjnych oraz powiększenie o dodatkowa powierzchnię (patrz Sekcja 2.4.5)
- ulepszone usuwanie CO<sub>2</sub> (patrz Sekcja 2.4.11)
- odsiarczanie w niskiej temperaturze (patrz Sekcja 2.4.13)
- konwersja z przesunięciem izotermicznym (głównie w nowych instalacjach, patrz Sekcja 2.4.14)
- wykorzystanie katalizatora o drobnej granulacji w konwerterach amoniaku (patrz Sekcja 2.4.15)
- niskociśnieniowy katalizator syntezy amoniaku
- wykorzystanie katalizatora odpornego na zatrucia siarką w reakcji gazu syntezowego z częściowego utleniania (patrz Sekcja 2.4.18)
- wymywanie ciekłym azotem w celu ostatecznego oczyszczenia gazu syntezowego (patrz Sekcja 2.4.19)
- ochładzanie niebezpośrednio reaktora syntezy amoniaku (patrz Sekcja 2.4.20)
- usuwanie amoniaku z gazów płuczkowych i dławienia w zamkniętym obiegu (patrz Sekcja 2.4.21)
- wprowadzenie zaawansowanego systemu kontroli procesu (patrz Sekcja 2.4.7)

Technologia użyta w zakładzie	Zużycie energii netto <sup>x</sup>
	GJ(LHV)/t NH <sub>3</sub>
Procesy konwencjonalnego reformowania oraz procesy z obniżonym reformowaniem pierwotnym lub reformowanie autotermiczne z wymianą ciepła	27,6 – 31,8
<sup>x</sup> Interpretacja podanych poziomów zużycia energii znajduje się w Sekcji 2.3.1.1. Stąd różnice poziomów mogą wynosić ± 1,5 GJ. Poziomy odnoszą się do niezmiennej i ciągłej pracy, która mogłaby mieć miejsce normalnie w czasie testu, bezpośrednio po modernizacji lub remoncie, według zamierzonej wydajności.	

**Tabela 33: Zużycie energii według BAT**

W myśl BAT w procesie częściowego utleniania należy odzyskiwać siarkę z gazów spalinowych, np. poprzez kombinację instalacji Clausa i obróbki gazu resztkowego oraz osiągać poziomy emisji i wydajności podane w [8, European Commission, 2002]. Patrz Sekcja 2.4.9.

W myśl BAT należy usuwać NH<sub>3</sub> z kondensatów procesowych, np. w procesie odpędzania.

W myśl BAT należy usuwać NH<sub>3</sub> z gazów płuczkowych i dławienia w zamkniętej pętli.

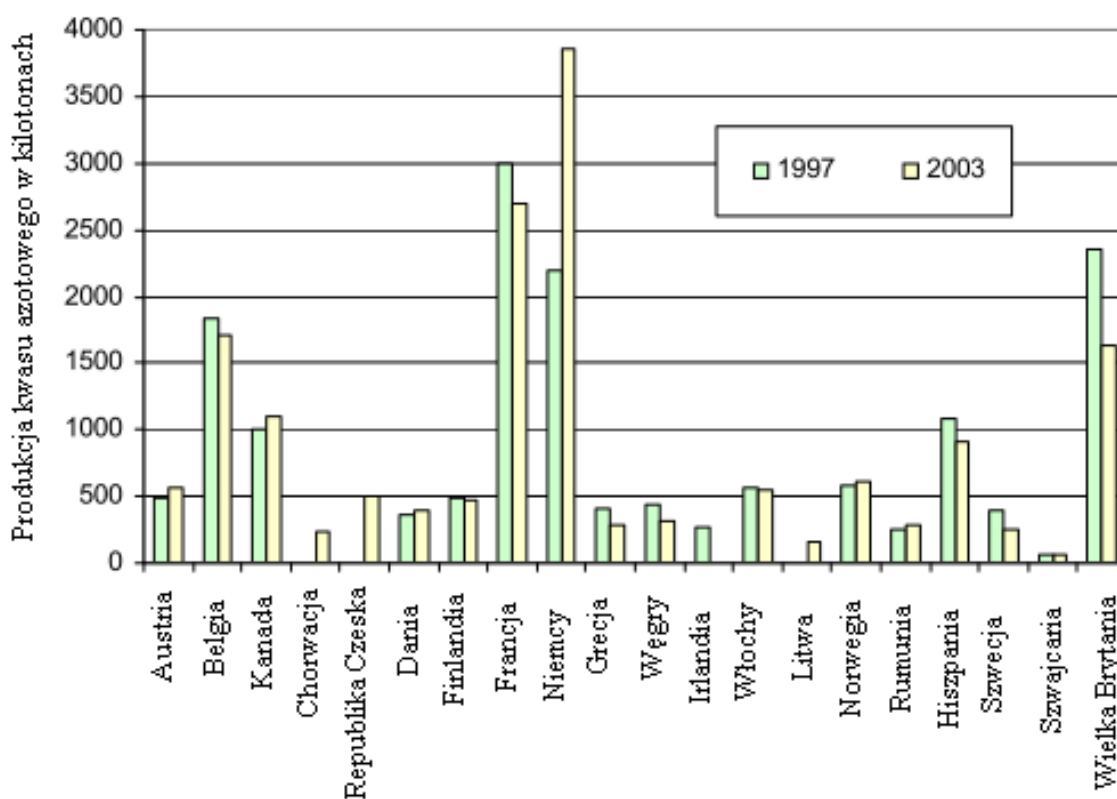
W myśl BAT w przypadku rozruchu/wyłączenia oraz innych nieprawidłowości w pracy należy postępować zgodnie z Sekcją 2.4.25.

## 3 KWAS AZOTOWY

### 3.1 Informacje ogólne

Kwas azotowy jest jednym z dziesięciu najistotniejszych związków przemysłowych również pod względem ilościowym. Jego produkcja ustabilizowała się w latach 90. z powodu jego wzmożonego użycia przy produkcji niższego szczebla (mocznik). W 2003 w Europie wyprodukowano 16,6 milionów t  $\text{HNO}_3$  [102, EFMA, 2000].

W krajach UE-25, Szwajcarii oraz Norwegii w 2006 roku działa 100 Europejskich zakładów produkcji kwasu azotowego. Maksymalna wydajność waha się między 150 a 2500 t dziennie [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]



Rysunek 11: Produkcja kwasu azotowego w niektórych krajach europejskich w latach 1997 i 2003 [117, UNFCCC, 2006]

Większość produkowanego kwasu azotowego wykorzystywana jest w produkcji nawozów nieorganicznych – jest on zobojętniany w reakcji z amoniakiem dającej azotan amonu [15, Ullmanns, 2001]. Innym zastosowaniem kwasu azotowego jest produkcja ładunków wybuchowych wykorzystujących azotan amonu oraz wytwarzanie związków, takich jak kaprolaktam, kwas adypinowy, dwunitrotoluen oraz nitrobenzen. Produkcja obejmuje słaby kwas (powstający w większości produkcji kwasu azotowego) oraz mocny kwas, które, w zależności od mocy, wykorzystuje się do produkcji nawozów ( $\text{HNO}_3$  50 – 65 % kg/kg) lub w reakcjach organicznych ( $\text{HNO}_3$  <99 % kg/kg). Stężony kwas azotowy można wytworzyć bezpośrednio lub pośrednio. Proces bezpośredni jest zupełnie inny od procesu produkcji słabego kwasu, a proces pośredni wykorzystuje słaby kwas azotowy jako jeden z substratów.



Drugi rodzaj zakładów w procesie wykorzystuje dwa poziomy ciśnienia (*ang. dual pressure process*) w celu zwiększenia wydajności produkcji. Starsze zakłady pracujące w tym systemie wykorzystują niskie/średnie zakresy ciśnienia, z kolei nowsze – średnie/wysokie.

### **Wytwarzanie gazu cieplarnianego N<sub>2</sub>O jako produktu ubocznego**

W procesie utleniania amoniaku powstaje NO<sub>x</sub>, a N<sub>2</sub>O jest produktem ubocznym. Wzrost ciśnienia spalania z 1 do 5 bar spowodowało niewielki wzrost emisji N<sub>2</sub>O w ostatnich latach. Według [107, Kongshaug, 1998] średniej wielkości europejski zakład produkcji amoniaku emituje 6 kg N<sub>2</sub>O na tonę HNO<sub>3</sub>, co jest równoważne około 2t CO<sub>2</sub> na każdą tonę HNO<sub>3</sub>.

## 3.2 Stosowane procesy i techniki

Opis znajdujący się poniżej dotyczy typowego zakładu. Inne zakłady mogą różnić się szczegółami.

### 3.2.1 Przegląd

Rysunek 3.2 przedstawia produkcję HNO<sub>3</sub>. Wyszczególniono na nim cztery rodzaje zakładów w zależności od przedstawionego w Tabeli 3.1 ciśnienia stosowanego na etapie utleniania i absorpcji.

Rodzaj ciśnienia	Zastosowane ciśnienie w [bar]		Skrót
	Utlenianie	Absorpcja	
Podwójne Niskie/Średnie	<1,7	1,7 – 6,5	N/Ś
Pojedyncze Średnie/Średnie	1,7 – 6,5		Ś/Ś
Podwójne Średnie/Wysokie	1,7 – 6,5	6,5 - 13	Ś/W
Pojedyncze Wysokie/Wysokie	6,5 - 13		W/W

**Tabela 34: Różne rodzaje zakładów produkcji HNO<sub>3</sub>**

Tabela powstała w oparciu o [88,infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000, 104, Schöffel, 2001]

W celu wytworzenia wyższego ciśnienia w części absorpcyjnej, między kondensatorem chłodnicy a kolumną absorpcyjną instaluje się sprężarkę. Ciepło sprężania zostaje usunięte w procesie wymiany ciepła z gazem resztkowym oraz/lub odzyskiwania ciepła w kotle parowym. Drugi kondensator chłodnicy obniża temperaturę do 50 °C przy użyciu wody.

### 3.2.2 Przygotowanie surowca

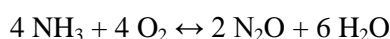
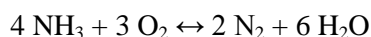
Ciekły NH<sub>3</sub> jest odparowywany i filtrowany. Powietrze poddawane jest oczyszczaniu w procesie podwójnej lub potrójnej filtracji po czym jest sprężane. Filtry amoniaku i powietrza powinny usunąć możliwie najwięcej cząsteczek, tak aby nie wpłynąć negatywnie na katalizator następnego etapu, czyli utleniania. Powietrze dzielone jest na dwa strumienie. Jeden z nich kierowany jest do reaktora katalitycznego, drugi do komory bielącej kolumny absorpcyjnej. Związek NH<sub>3</sub> mieszany jest z powietrzem w przybliżonym stosunku 1:10 (pamiętając o dolnej granicy wybuchowości) oraz poddawany (opcjonalnemu) filtrowaniu.

### 3.2.3 Utlenianie NH<sub>3</sub>

NH<sub>3</sub> reaguje z powietrzem w obecności katalizatora w części utleniania, w wyniku czego powstaje tlenek azotu oraz woda. Główne równanie przedstawia się następująco:



Tlenek diazotu, azot oraz woda powstają jednocześnie według poniższych równań:



Ilość otrzymanego tlenku azotu (NO) zależy od ciśnienia oraz temperatury, które zestawiono w tabeli 3.2.

Ciśnienie w bar	Temperatura (°C)	Wydajność pozyskiwania NO (%)
<1,7	810 - 850	97
1,7 – 6,5	850 - 900	96
>6,5	900 - 940	95

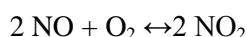
**Tabela 35: Zależność powstawania NO od ciśnienia i temperatury [102, EFMA, 2000]**

Reakcja przebiega w obecności katalizatora, który zazwyczaj składa się z kilku splecionych lub powiązanych siatek zawierających w przybliżeniu 90 % platyny, dla dodatkowego wzmocnienia, stopionej z rodem lub czasami z palladem.

Entalpia gorącego gazu reagującego wykorzystywana jest do produkcji pary oraz/lub do ogrzewania wstępnego gazu reszkowego, po których gaz reagujący ma temperaturę od 100 do 200 °C w zależności od procesu. Jest on następnie chłodzony wodą. Powstająca w wyniku utleniania woda jest kondensowana w kondensatorze chłodnicy i przekazywana do kolumny absorpcyjnej.

### 3.2.4 Utlenianie NO oraz absorpcja w H<sub>2</sub>O

Tlenek azotu utlenia się do dwutlenku azotu wraz z ochładzaniem gazów spalania, według poniższego równania:



W tym celu do mieszanki otrzymanej w czasie utleniania amoniaku dodaje się powietrze wtórne. Woda zdeminielizowana, kondensat parowy lub kondensat procesowy dodawany jest na górze kolumny absorpcyjnej. Słaby roztwór kwasu (w przybliżeniu 43 %) powstający w kondensatorze chłodnicy również dodawany jest do kolumny absorpcyjnej, gdzie NO<sub>2</sub> styka się przeciwprądowo i wchodzi w reakcję z H<sub>2</sub>O dając HNO<sub>3</sub> oraz NO:

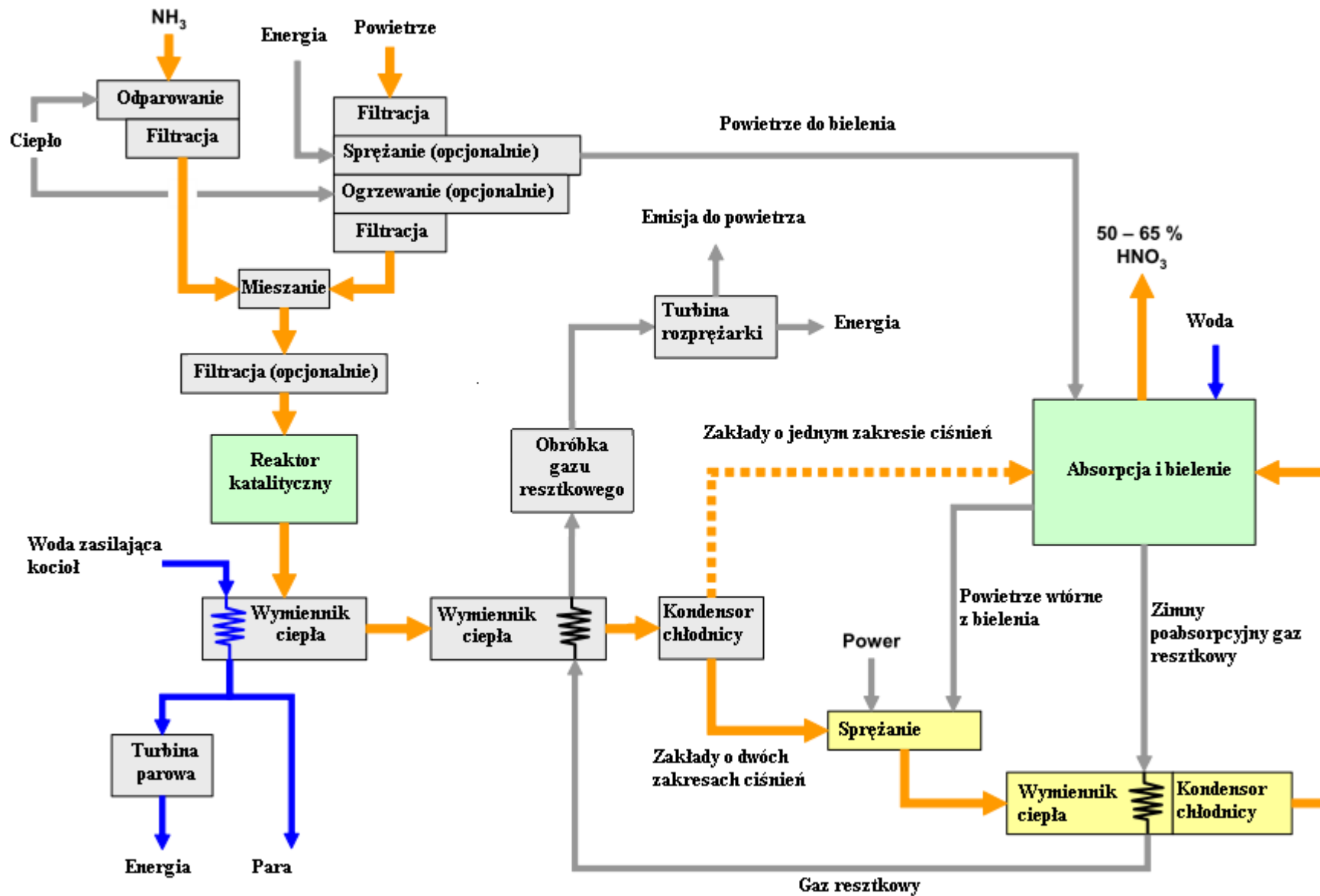


Utlenianie, absorpcja dwutlenku azotu oraz reakcja, w wyniku której otrzymywany jest kwas azotowy oraz tlenek azotu, przebiegają równocześnie w stanie gazowym i ciekłym. Obie reakcje (utlenianie i tworzenie HNO<sub>3</sub>) zależą od temperatury i ciśnienia. Sprzyja im wysokie ciśnienie i niska temperatura.

Tworzenie HNO<sub>3</sub> jest reakcją egzotermiczną, dlatego potrzebne jest ciągle chłodzenie w komorze absorpcyjnej. Z uwagi na fakt, że przejściu NO w NO<sub>2</sub> sprzyja niska temperatura, jest to reakcja, która zachodzi dopóki gazy nie opuszczą kolumny absorpcyjnej. Kwas azotowy opuszczający komorę absorpcyjną zawiera rozpuszczone tlenki azotu i poddawany jest „bieleniu” powietrzem wtórnym.

Wodny roztwór kwasu azotowego jest usuwany z dna kolumny absorpcyjnej. Stężenie kwasu może się wahać między 50 – 65 % wagowych kwasu azotowego w zależności

od temperatury, ciśnienia, liczby etapów absorpcji oraz stężenia tlenków azotu wprowadzanych do absorbera. Gazy, które nie są zabsorbowane przez roztwór kwasu azotowego opuszczają kolumnę absorpcyjną na górze w temperaturze około 20 – 30 °C. Otrzymywana mieszanina gazów znana jest pod nazwą gazu resztkowego poddawana jest ogrzewaniu przez wymianę cieplną. Gorący gaz resztkowy prowadzony jest przez układ obniżający zawartość NO<sub>x</sub> oraz przez rozprężarkę gazu resztkowego w celu odzyskania energii. Otrzymany rozprężony gaz resztkowy (w większości przypadków w temperaturze powyżej 100 °C, tak aby zapobiec odkładaniu się azotanu amonu i azotynu amonu) odprowadzany jest przez komin.



Rysunek 12: Schemat produkcji HNO<sub>3</sub>

Rysunek powstał w oparciu o [88, infoMil, 1999, 102, EFMA, 2000]

### 3.2.5 Właściwości gazu resztkowego oraz obniżenie emisji

Skład gazu resztkowego zależy od zastosowanych warunków procesu. Tabela 3.3 przedstawia przegląd właściwości gazu resztkowego.

Parametr	Poziom	Jednostka
NO <sub>x</sub> pod postacią NO <sub>2</sub>	200 - 4000	mg/Nm <sup>3</sup>
Stosunek NO/NO <sub>2</sub>	w przybliżeniu 1/1	stosunek molowy
N <sub>2</sub> O	600 - 3000	mg/Nm <sup>3</sup>
O <sub>2</sub>	1 - 4	% v/v
H <sub>2</sub> O	0,3 - 0,7	% v/v
Ciśnienie	3 - 12	bar
Temperatura po absorpcji	20 - 30	°C
Temperatura po ogrzaniu	200 - 500	°C
Przepływ objętości	20000 - 100000	Nm <sup>3</sup> /h
	3100 - 3300 <sup>x</sup>	Nm <sup>3</sup> /t 100 % HNO <sub>3</sub>

**Tabela 36: Właściwości gazu resztkowego po etapie absorpcji**  
[94, Australia UBA, 2001, <sup>x</sup> [112, Gry, 2001]

Najpopularniejsze techniki obróbki gazu resztkowego z zakładów produkcji kwasu azotowego:

- SCR (patrz Sekcja 3.4.9 – obniżenie zawartości NO<sub>x</sub>)
- SNCR (patrz Sekcja 3.4.8 – obniżenie zawartości NO<sub>x</sub> oraz N<sub>2</sub>O)

Poniżej znajdują się najnowsze strategie obniżania emisji NO<sub>x</sub> lub N<sub>2</sub>O:

- Optymalizacja procesu utleniania (patrz Sekcje 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 oraz 3.4.5)
- Zastosowanie katalitycznego rozkładu N<sub>2</sub>O już w reaktorze utleniania, zaraz po katalizatorze utleniania (patrz Sekcja 3.4.5)
- Optymalizacja procesu absorpcji (patrz Sekcja 3.4.4)
- Obniżenie zawartości NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O połączone z pośrednim podaniem NH<sub>3</sub> przeprowadzone w gazie resztkowym z przodu turbiny rozprężnej (patrz Sekcja 3.4.7)

### 3.2.6 Wyływ energii

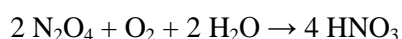
W ostatnich dziesięcioleciach proces produkcji kwasu azotowego przeszedł w kwestii energetycznej znaczące zmiany począwszy od zakładów wykorzystujących ciśnienie atmosferyczne, a na zakładach wykorzystujących zakresy Ś/Ś i Ś/W kończąc. W reakcji przejścia od NH<sub>3</sub> do HNO<sub>3</sub> teoretycznie otrzymuje się 6,3 GJ/t 100 % HNO<sub>3</sub>. Jednak, straty energii w kompresorach gazu i w chłodzeniu (wodą) obniżają wyływ pary netto. Jeśli cała energia termiczna zostanie przetworzona na energię elektryczną w turbinie parowej to wyływ energii netto zostanie obniżony o około 65 %.

	GJ/t 100 % HNO <sub>3</sub>	Uwagi
Nowoczesny zakład Ś/W	2,4	Para o wysokim ciśnieniu
Średni wpływ europejskich zakładów	1,6	
Najlepsze zakłady 30 lat temu	1,1	

**Tabela 37: Zestawienie wpływu energii z produkcji HNO<sub>3</sub>**  
 [94, Austrian UBA, 2001, 107, Kongshaug, 1998]

### 3.2.7 Produkcja stężonego kwasu azotowego

*Procesy bezpośrednie* produkcji stężonego kwasu azotowego opierają się na produkcji płynnego N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, który reaguje pod ciśnieniem z tlenem i rozcieńczonym kwasem azotowym dając HNO<sub>3</sub>.



Tlenki azotu, które powstają w pracującej przy niskim ciśnieniu jednostce spalania zakładu produkcji amoniaku, zostają w pełni utlenione do NO<sub>2</sub> (etap utleniania i etap po utlenianiu). NO<sub>2</sub> przemywa się w płuczce stężonym kwasem azotowym (absorpcja), kondensatem procesowym i rozcieńczonym kwasem azotowym (ostateczna absorpcja). NO<sub>2</sub> (lub jego dimer N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) jest odpędzany ze skondensowanego kwasu (bielenie) i przeprowadzany w stan ciekły. Z płynnego N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tlenu i rozcieńzonego kwasu azotowego (z ostatecznej absorpcji) tworzony jest skoncentrowany kwas w reaktorze w ciśnieniu około 50 bar. Stężony kwas azotowy ponownie poddawany jest absorpcji oraz ostatecznemu utlenianiu, jego część usuwana jest jako gotowy produkt. Gaz odpadowy uwalniany jest w ostatecznej absorpcji. Zawartość NO<sub>x</sub> w gazie odpadowym zależy od temperatury, w której przeprowadzana jest ostateczna absorpcja. Kondensaty procesowe oraz rozcieńczony kwas azotowy powstające w katalitycznym utlenianiu amoniaku, utlenianiu oraz po utlenianiu zostają wykorzystane ponownie. Jednak w procesie powstaje więcej kondensatu procesowego niż może być wykorzystane do produkcji skoncentrowanego kwasu, dlatego część kondensatu procesowego musi zostać wykorzystana do innej produkcji lub przekazana do oczyszczalni ścieków.

*Procesy pośrednie* opierają się na destylacji ekstrakcyjnej lub rektyfikacji słabego kwasu azotowego. Kwas siarkowy lub azotan magnezu wykorzystywane są jako czynniki odwadniające. W pierwszym procesie kwas siarkowy wykorzystywany jest do ogrzewania wstępnego oraz destylacji kwasu azotowego. W drugim przypadku roztwór azotanu magnezu wykorzystywany jest do ekstrakcji wody z kwasu azotowego. Czynniki odwadniające odzyskiwane są w próżni. Kondensaty procesowe, które wymagają oczyszczenia, powstają w wyniku koncentracji czynników odwadniających. Para usunięta z góry kolumny destylacyjnej lub ekstrakcyjnej jest skraplana tworząc skoncentrowany kwas azotowy. Gazy odpadowe zawierają opary kwasu azotowego i są wyplukiwane rozcieńczonym kwasem azotowym.

### 3.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Tabela 3.5 oraz Tabela 3.6 przedstawiają przegląd/przykłady poziomów zużycia przy produkcji HNO<sub>3</sub>. Rysunek 3.3 pokazuje związek wykazany doświadczalnie między indywidualnymi poziomami emisji N<sub>2</sub>O a koncentracją N<sub>2</sub>O w gazach resztkowych. Tabela 3.7 przedstawia zanotowane poziomy N<sub>2</sub>O, a Tabela 3.8 zanotowane poziomy NO<sub>x</sub>.

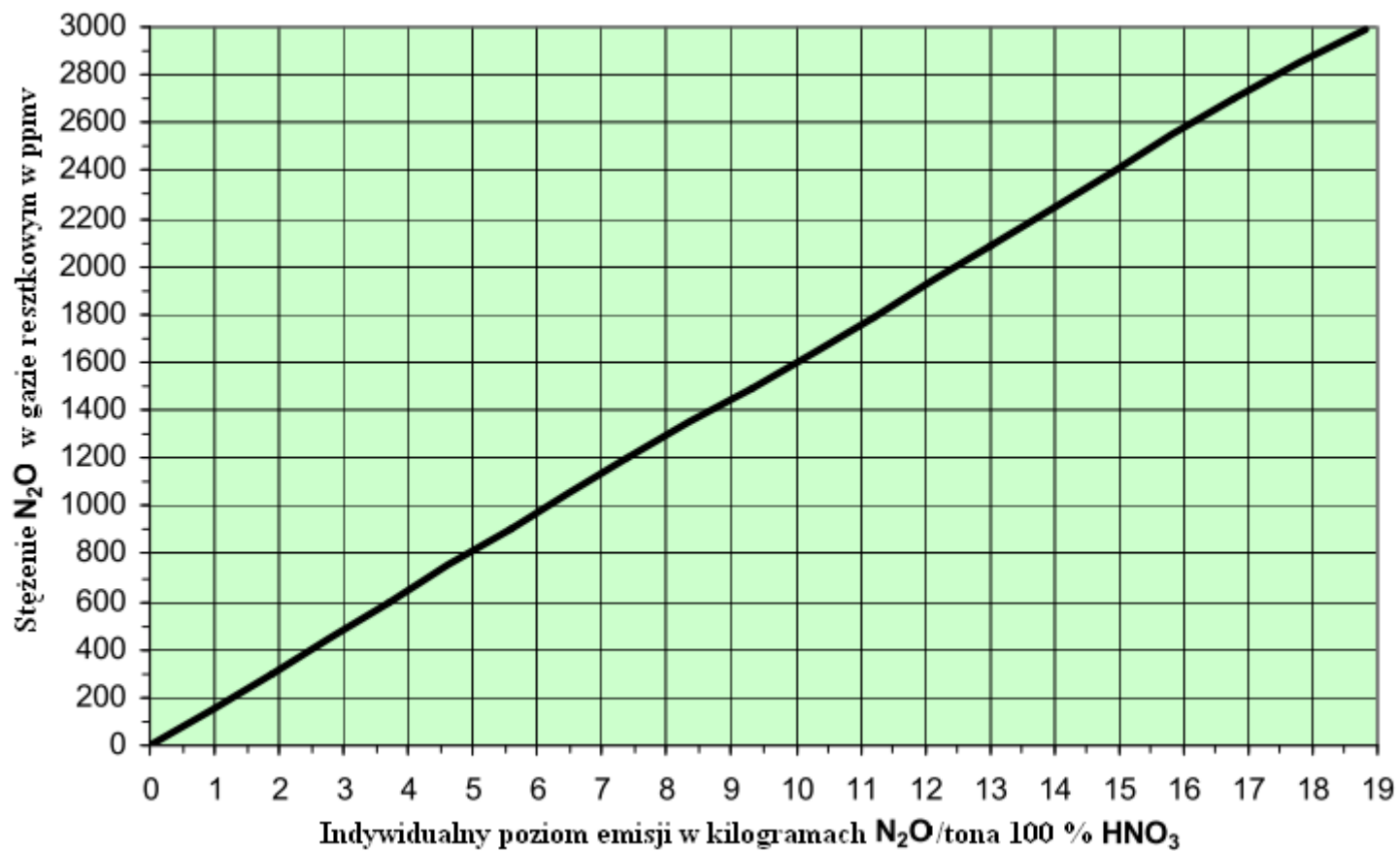
	Ś/Ś	W/W	Ś/W	Jednostka
Ciśnienie pracy	6	10	4,6/12	bar
Amoniak	286	290	283	kg/t 100 % HNO <sub>3</sub>
Energia elektryczna	9	13	8,5	kWh/t 100 % HNO <sub>3</sub>
Pierwotne straty platyny	0,15	0,26	0,13	g/t 100 % HNO <sub>3</sub>
Ciśnienie pary do ogrzewania 8 bar, nasycona	0,05	0,35	0,05	t/t 100 % HNO <sub>3</sub>
Nadmiar pary, 40 bar, 450 °C	0,75	0,58	0,65	t/t 100 % HNO <sub>3</sub>
Woda chłodząca <sup>x</sup>	100	125	105	t/t 100 % HNO <sub>3</sub>
<sup>x</sup> ΔT = 10 K, wliczając wodę do kondensatora turbiny parowej				

**Tabela 38: Przykłady poziomów zużycia w zakładach produkcji kwasu azotowego wykorzystujących napęd turbinami parowymi, w których gaz resztkowy zawiera <50 ppm NO<sub>x</sub>**  
[94, Austrian UBA, 2001]

Zużycie energii	Ś/W	N/Ś	Jednostka
Wydajność	300000	180000	t/rok
Kompresja uruchamiana urządzeniem elektrycznym	5		MWh/h
Kompresja uruchamiana urządzeniem parowym		20 <sup>xx</sup>	t pary/h
Pozostałe zużycie energii	0,55	0,60	MWh/h
Produkcja pary	43 <sup>x</sup>	25 <sup>xx</sup>	t pary/h
<sup>x</sup> 42 bar/520 °C <sup>xx</sup> 23 bar/350 °C			

**Tabela 39: Przykłady zużycia energii oraz produkcji pary dla zakładu wykorzystującego ciśnienie Ś/W oraz N/Ś**  
[94, Austrian UBA, 2001]





Rysunek 13: Związek wykazany doświadczalnie między indywidualnymi poziomami emisji N<sub>2</sub>O a koncentracją N<sub>2</sub>O w gazach resztkowych [96, Maurer and Groves, 2004]

Rodzaj procesu	Poziom emisji N <sub>2</sub> O		Uwagi	Źródło
	kg/t 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv		
Z wykorzystaniem SNCR		300		
Wahania w czasie kampanii do wymiany siatki	5,6-9	900 - 1500	Palnik średniego ciśnienia. Związane z wydajnością pozyskiwania N <sub>2</sub> O rzędu 1,5 – 2,5 %	[96, Maurer and Groves, 2004]
Wszystkie zakłady	1,9-21,6	300 - 3500		[102, EFMA, 2000]
Norsk Hydro	2,5	400	Nowoczesny zintegrowany zakład	
Utlenianie w niskim ciśnieniu	4-5	650 - 810		
Utlenianie w średnim ciśnieniu	6-7,5	970-1220		[86, IPCC, 2000]
Unijne zakłady wykorzystujące dwa zakresy ciśnienia	8-10	1300-1620		
Kilka przestarzałych zakładów	10-19	1620 - 3080		
19 zakładów firmy Yara	3-9	490-1500		
Zakłady wykorzystujące ciśnienie atmosferyczne	5	810		
Utlenianie w średnim ciśnieniu	7	1140		[80, Jenssen, 2004]
Zakłady wykorzystujące wysokie ciśnienie	5-9	810-1500		
Średnia Unii Europejskiej	6	970		
W zależności od warunków procesu	3,1-12,3	500 - 2000		[98, ADEME, 2003]
Poziom reprezentatywny dla Unii Europejskiej	6-8	970-1300		[99, IRMA, 2003]
Średnia Unii Europejskiej	7	1140		[87, infoMil, 2001]
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	0,12-0,25	20-40	Od 2003 roku korzysta z układu obniżenia zawartości zanieczyszczeń w gazie resztkowym	[100, AMI, 2006]

Rodzaj procesu	Poziom emisji N <sub>2</sub> O		Uwagi	Źródło
	kg/t 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv		
	4,9-8,6	800 - 1400		
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia N/Ś	3,4-4,9	550 - 800	0/3,8 bar	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia Ś/Ś	4,9	800	Średnia kampanii. Ulepszone katalizatory utleniania firmy Heraeus (patrz Sekcja 3.4.3), 4,5 bar, 250 °C z przodu turbiny rozprężnej	SKW Piesteritz
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia Ś/Ś	6,2-7,4	1000 - 1200	230 °C z przodu turbiny rozprężnej	Sasol Nitro, South Africa
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	7,7	1250	Wydajność: 584000 t/rok, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	9	1500	Wydajność: 500000 t/rok, 5/11 bar, 500 °C z przodu turbiny rozprężnej	DSM Geleen
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia Ś/Ś	7,1	1150	Wydajność : 210000 t/rok, 5 bar, 450 °C z przodu turbiny rozprężnej	DSM Geleen [103, Brink, 2000]
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	7,7	1250	Wydajność: 730000 t/rok, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia Ś/Ś	5,7	920	Wydajność: 255000 t/rok, 4 bar, 400 °C z przodu turbiny rozprężnej	DSM IJmuiden [103, Brink, 2000]
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	9	1500	Wydajność: 245000 t/rok, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia Ś/Ś	3,8	613	Wydajność: 80000 t/rok, 2,6 – 3,6 bar	Kemira Agro Pernis <sup>x</sup>
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia W/W	0,2	27	Wydajność: 400000 t/rok, SNCR, 9 bar	Kemira Agro Rozenburg <sup>x</sup>
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	5,3	860	Wydajność: 1100 t/dzień, 3,5/12,8 bar, siatka w chwili pomiaru miała 5 miesięcy	Agropolychim, Devnia
Zakład wykorzystujące średnie ciśnienie	1,9	300	Katalizator drugorzędny firmy Heraeus	GP Rouen AN6
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/Ś (KD6)	5,5		Katalizator drugorzędny firmy Heraeus	Lovochemie, Lovosice

			Katalizator drugorzędny firmy Heraeus	Agropolychim
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W (Uhde 2)	7,2	1350	Wydajność 750 t/dzień	Kemira GrowHow, Tertre

Rodzaj procesu	Poziom emisji N <sub>2</sub> O		Uwagi	Źródło
	kg/t 100 % HNO <sub>3</sub>	ppm		
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/Ś (Uhde 3)	7,1	1150	Wydajność 550 t/dzień	
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia W/W (Dupont)	0,2	33	Wydajność 850 t/dzień, SNCR	
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W (SZ2)	1,8	285	Katalizator drugorzędny firmy BASF, 12 cm (6,7 kg przed redukcją)	BASF, Antwerp
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W (SZ3)	1,7	272	Katalizator drugorzędny firmy BASF, 12 cm (6,7 kg przed redukcją)	
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	6,7			
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia W/W	0,01		SNCR	
Ś/W	2,0	325	Katalizator drugorzędny firmy YARA, 50% wypełnienia (7 kg przed redukcją)	YARA, Ambès
	3,3	535	Katalizator drugorzędny firmy YARA, 40% wypełnienia (7 kg przed redukcją)	
Ś/W	2,8	445	Katalizator drugorzędny firmy YARA, 25% wypełnienia (5,2 kg przed redukcją)	YARA, Montoir
	0,8	130	Katalizator drugorzędny firmy YARA, 75% wypełnienia (5,2 kg przed redukcją)	
<sup>x</sup> Zakład zamknięto				

**Tabela 40: Odnoteowane poziomy emisji N<sub>2</sub>O przy produkcji HNO<sub>3</sub>**

Rodzaj procesu	Poziom emisji NO <sub>x</sub>		Układ obniżania zawartości NO <sub>x</sub>		Uwagi	Źródło
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	Rodzaj	Wydajność %		
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W Linia E		5	Połączony	99	Od 09/2003 korzysta z układu obniżenia zawartości zanieczyszczeń w gazie resztkowym, 3,3/8 bar, 300000 t/rok, brak nieprzereagowanego NH <sub>3</sub>	[100, AMI, 2006] [108, Groves, 2006]
	180 - 190	90	SCR	82	Przed rokiem 2003, 3,3/8 bar, 300000 t/rok, ilość nieprzereagowanego NH <sub>3</sub> 0,26 – 2,6 mg/Nm <sup>3</sup>	[94, Austrian UBA, 2001]
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia N/Ś Linia F	320 -330	155 - 160	SCR	92-95	0/3,8 bar, 180000 t/rok, ilość nieprzereagowanego NH <sub>3</sub> 0,05-0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
	158	90			Optymalizacja SCR w 2006	
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	164 - 185	80-90	--	--	5/11 bar, 2000 t/dzień, niska temperatura wody chłodniczej	YARA, Porsgrunn
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	410	200	--	--	Wydajność: 584000 t/rok, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	348	170	--	--	Wydajność: 500000 t/rok, 5/11 bar, 500 °C z przodu turbiny rozprężnej	DSM Geleen
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia Ś/Ś	154	75	SCR	97	Wydajność: 210000 t/rok, 5 bar, 450 °C z przodu turbiny rozprężnej	DSM Geleen
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	369	180			Wydajność: 730000 t/rok, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia Ś/Ś	410	200	SCR	87	Wydajność: 255000 t/rok, 4 bar, 400 °C z przodu turbiny rozprężnej	DSM IJmuiden
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	410	200			Wydajność: 245000 t/rok, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia Ś/Ś	492	240	SCR	87	Wydajność: 75000 t/rok, 2,6 - 3,6 bar	Kemira Agro Pernis <sup>x</sup>
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia W/W	205	100	SNCR	95	Wydajność: 400000 t/rok, 8,4 bar	Kemira Agro Rozenburg <sup>x</sup>
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia N/W	205	100	SCR	80	Wydajność: około 73000 t/rok, 0/3,5 bar	Kemira Agro Denmark

		<200	SCR	90	Wydajność: 500 t/dzień, absorpcja w 3,67 bar, SCR oddany do użytku w 1990 roku	Kemira Agro, Willebroek <sup>x</sup>
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W	145-161	70	SCR	50-67	Wydajność: 650 t/dzień, 5/10 bar, 350 °C z przodu turbiny rozprężnej (średnia roczna)	BASF Antwerp
Dwa zakłady wykorzystujące dwa zakresy ciśnienia Ś/W	145-161	<100	SCR	70-76	Wydajność: 2 x 945 t/dzień, 5/10 bar, ilość nieprzereagowanego NH <sub>3</sub> <10 ppm, 350 °C z przodu turbiny rozprężnej (średnia roczna)	
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia W/W	156	75	SNCR		Mono 9,5 bar, temperatura po SRNK wynosi około 620 °C (średnia roczna)	
Cztery zakłady wykorzystujące zakres ciśnienia N/W		<150	SCR	67-81	Wydajność: 4 x 270 t/dzień, ciśnienie utleniania 1,3 bar, absorpcja w 7,3 bar, SCR oddany do użytku w latach 1975/1977	BASF Ludwigshafen
		165	SCR	87	Wydajność: 225 t/dzień, absorpcja w 3,3 bar, SCR oddany do użytku w 1976 roku	CFK Koln
		<200	SCR	60	Wydajność 270 t/dzień, absorpcja w 4,5 bar, SCR oddany do użytku w 1979 roku	GUANO, Krefeld
		<200	SCR	83	Wydajność: 180 t/dzień, absorpcja w 7,0 bar, SCR oddany do użytku w 1983 roku	GUANO, Nordenham
Dwa zakłady		200	SCR	90-92	Wydajność: 225 t/dzień, absorpcja w 3,4 oraz 3,2 bar, SCR oddany do użytku w latach 1979/1980	SUPRA Landskrona <sup>x</sup>
		<200	SCR	64	Wydajność: 300 t/dzień, absorpcja w 4,5 bar, SCR oddany do użytku w 1982 roku	SUPRA, Koeping
		<500	SCR	75-83	Wydajność: 390 t/dzień, absorpcja w 1,5 bar, SCR oddany do użytku w 1982 roku	SUPRA, Koeping
		<200	SCR	60	Wydajność: 360 t/dzień, absorpcja w 4,9 bar, SCR oddany do użytku w 1982 roku	Quimigal, Alverca

Rodzaj procesu	Poziom emisji NO <sub>x</sub>		Układ obniżania zawartości NO <sub>x</sub>		Uwagi	Źródło
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	Rodzaj	Wydajność %		
		<200	SCR	60	Wydajność: 360 t/dzień, absorpcja w 4,9 bar, SCR oddany do użytku w 1982 roku	Quimigal, Lavradio
		<500	SCR	41	Wydajność: 920 t/dzień, absorpcja w 7,0 bar, SCR oddany do użytku w 1982 roku	PEC, Ottmarsheim
		<200	SCR	60	Wydajność: 450 t/dzień, absorpcja w 4,7 bar, SCR oddany do użytku w 1983 roku	YARA, Rjukan <sup>x</sup>
		<200	SCR	71-80	Wydajność: 900 t/dzień, absorpcja w 4,7 bar, SCR oddany do użytku w 1985 roku	YARA, Ravenna
		<200	SCR	80	Wydajność: 170 t/dzień, absorpcja w 6,26 bar, SCR oddany do użytku w 1988 roku	YARA, Ravenna
		<200	SCR	92	Wydajność: 172 t/dzień, absorpcja w 6,35 bar, SCR oddany do użytku w 1987 roku	YARA, Ravenna
		300	SCR	88	Wydajność: 670 t/dzień, absorpcja w 3,7 bar, SCR oddany do użytku w 1985 roku	YARA, IJmuiden
		<170	SCR	76	Wydajność: 500 t/dzień, absorpcja w 4,6 bar, SCR oddany do użytku w 1986 roku	DuPont, Orange (USA)
		<200	SCR	80	Wydajność: 300 t/dzień, absorpcja w 3,8 bar, SCR oddany do użytku w 1987 roku	Lonza, Visp.
		<200	SCR	90	Wydajność: 500 t/dzień, absorpcja w 3,57 bar, SCR oddany do użytku w 1990 roku	RADICI, Novara
		<100	SCR	80	Wydajność: 225 t/dzień, absorpcja w 11,2 bar, SCR oddany do użytku w 1991 roku	FCC, Pascagoula (USA)

Rodzaj procesu	Poziom emisji NO <sub>x</sub>		Układ obniżania zawartości NO <sub>x</sub>		Uwagi	Źródło
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppmv	Rodzaj	Wydajność %		
		<100	SCR	90	Wydajność: 245 t/dzień, absorpcja w 11,2 bar, SCR oddany do użytku w 1992 roku	BP Lima (USA)
Zakład wykorzystujący jeden zakres ciśnienia Ś/Ś	410	200	SCR	83	Wydajność: 65000 t rocznie, 4.5 bar	SMX Sasolburg
Zakład wykorzystujący dwa zakresy ciśnienia Ś/W		170 - 200	--		Wydajność: 1100 t/dzień, 3,5/12,8 bar, absorpcja w 20 – 40 °C	Agropolychim, Devnia
3 zakłady		70	SCR			Hu-Chems, Korea
Zakłady wykorzystujące jeden zakres ciśnienia W/W, UKL-7 (GIAP)	103	50	SCR lub SNCR	95	Wydajność: 120000 t rocznie, 7 bar, ilość nieprzereagowanego NH <sub>3</sub> w przybliżeniu 50 ppm	[88, infoMil, 1999]
Zakłady wykorzystujące dwa zakresy ciśnienia Ś/W, AK-72 (GIAP)	103	50	SCR lub SNCR	93	Wydajność: 380000 t rocznie, 4/10 bar, ilość nieprzereagowanego NH <sub>3</sub> w przybliżeniu 50 ppm	
Ś/W (Uhde 2)		190-200	--		Wydajność 750 t/dzień	Kemira GrowHow, Tertre
Ś/Ś (Uhde 3)		150-180	SCR	75-90	Wydajność 550 t/dzień	
W/W (Dupont)		150-180	SNCR	75-90	Wydajność 850 t/dzień	
<sup>x</sup> Zakład zamknięto						

**Tabela 41: Odnotowane poziomy emisji NO<sub>x</sub> w procesie produkcji HNO<sub>3</sub>**



### 3.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT

#### 3.4.1 Działanie katalizatora utleniania oraz długość kampanii

##### Opis

Poniższe czynniki mają negatywny wpływ na działanie katalizatora:

- zatrucie zanieczyszczeniem powietrza oraz skażenie amoniakiem
- nieodpowiednie mieszanie amoniaku z powietrzem
- nieodpowiednie rozprowadzenie gazu na katalizatorze

Mogą one obniżyć wydajność pozyskiwania NO nawet o 10 %. Poza tym, miejscowy nadmiar amoniaku w palniku stanowi zagrożenie dla bezpieczeństwa zakładu (w oparciu o dolną granicę wybuchowości) i może doprowadzić do przegrzania siatki katalizatora. W celu zmniejszenia powyższych negatywnych skutków wiele zakładów stosuje filtry magnetyczne, które usuwają rdzę z amoniaku, mieszalniki statyczne, które pozwalają na otrzymanie mieszaniny o najwyższej jakości oraz dodatkową filtrację mieszaniny amoniaku z powietrzem. W celu zapewnienia dobrego rozprowadzenia gazu, głowice palników zawierają płytkę perforowaną lub kratkę, która konstrukcją przypomina plaster miodu. Prędkość gazu na siatce katalizatora musi być stała.

**Skład siatki katalizatora.** Platyna jest zazwyczaj stopiona z rodem w celu poprawy wytrzymałości i obniżenia strat katalizatora. W przeszłości rod był droższy niż platyna, co wpływało na wzrost kosztów. Udowodniono, że optymalna zawartość rodu wynosi 5 – 10 %. Jeśli reakcja zachodzi w niższej temperaturze, tzn. <800 °C, należy używać katalizatora z czystej platyny. W przeciwnym wypadku na powierzchni katalizatora zbierze się tlenek rodu (III), co ograniczy aktywność katalizatora. W celu ograniczenia kosztów w stopach katalizatorów stosuje się również pallad. Dodanie 5 % palladu nie powoduje znacznych zmiany w wydajności pozyskiwania tlenu azotu, a przynosi większe korzyści finansowe w porównaniu z platyną czy radem.

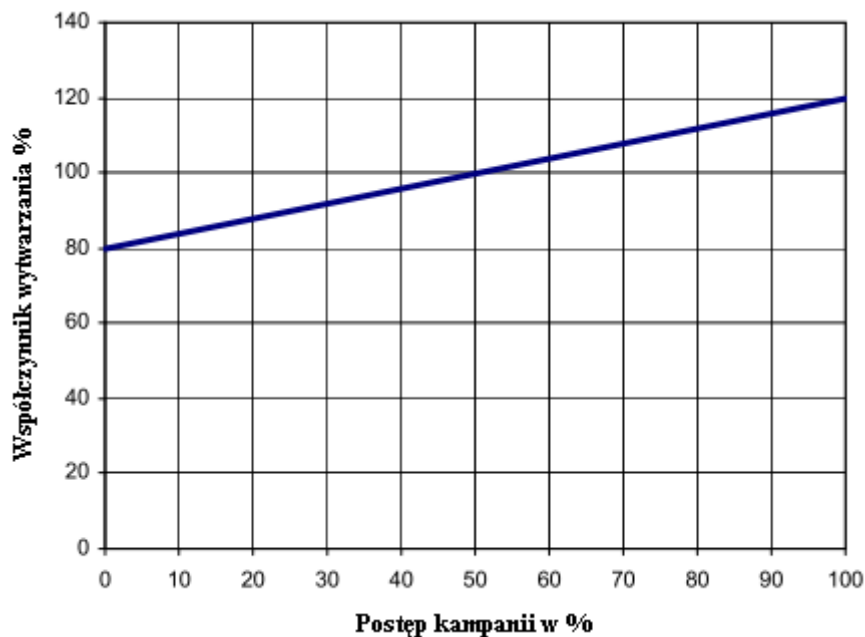
##### Wpływ długości kampanii na tworzenie się N<sub>2</sub>O

Niewielka ilość platyny i rodu wyparowuje w czasie reakcji, dlatego, w większości przypadków, poniżej katalizatora zainstalowany jest układ odzyskiwania platyny, w którym stop palladu – „pochłaniacz” lub wyławiacz – w obecności złota umożliwia odzyskanie 60 – 80 % strat katalizatora. Jednak strat katalizatora nie można wyeliminować całkowicie i konieczna jest regularna wymiana siatki katalizatora. W tabeli 3.9 przedstawiono przegląd różnych parametrów w zależności od stosowanego ciśnienia. Długość kampanii waha się od 1,5 do 12 miesięcy.

W przypadku palnika o średnim ciśnieniu świeża siatka katalizatora wyłapuje <1,5 % N<sub>2</sub>O, w wyniku czego jego stężenie w gazie resztkowym wynosi <1000 ppm. Wartość ta może wzrosnąć do 1500 ppm pod koniec kampanii, co równa się 2,5 % amoniaku przekonwertowanemu do N<sub>2</sub>O [96, Maurer and Groves, 2004]. Rysunek 3.4 przedstawia tworzenie się N<sub>2</sub>O w zależności od postępu kampanii według [118, French Standardization, 2003].

Nagły wzrost poziomu N<sub>2</sub>O może wskazywać, że nastąpiło uszkodzenie siatki katalizatora, a to oznacza, że amoniak może swobodnie ją ominąć. Potencjalnym skutkiem może być tworzenie się azotanu amonu w częściach chłodzących zakładu oraz przegrzanie sprzętu niższego szczebla.

Dlatego też monitorowanie działania katalizatora (np. poprzez monitorowanie poziomów N<sub>2</sub>O) jest niezbędne, a długość kampanii może zostać wybrana w zależności od jego wyniku.



**Tabela 42: Tworzenie się N<sub>2</sub>O w zależności od postępu kampanii [118, French Standardization, 2003]**

Ciśnienie utleniania NH <sub>3</sub>	1	3 - 7	8 - 12	bar
Warstwa katalizatora	3 - 5	6 - 10	20 - 50	
Prędkość gazu	0,4 - 1,0	1 - 3	2 - 4	m/s
Temperatura	840 - 850	850 - 900	900 - 950	°C
Strata katalizatora	0,04 - 0,06	0,10 - 0,16	0,25 - 0,32	g/t HNO <sub>3</sub>
Długość kampanii	8 - 12	4 - 7	1,5 - 3	miesiące

**Tabela 43: Parametry utleniania amoniaku w zależności od zastosowanego ciśnienia [88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]**

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- zoptymalizowane wydajności NO
- ograniczenie do minimum tworzenia N<sub>2</sub>O

#### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media.

#### Dane operacyjne

Patrz Tabela 3.9.

#### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne.

Biorąc pod uwagę ostatni postęp w produkcji katalizatorów do utleniania, siatki katalizatorów należy wymieniać 1 – 4 razy rocznie [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

#### **Ekonomia**

- dodatkowy koszt monitorowania
- dodatkowy koszt wymiany katalizatora, przy założeniu, że kampanie zostały skrócone
- korzyści wynikające z poprawionego uzysku NO.

#### **Podstawa wdrażania**

Poprawiona wydajność NO oraz obniżona emisja N<sub>2</sub>O.

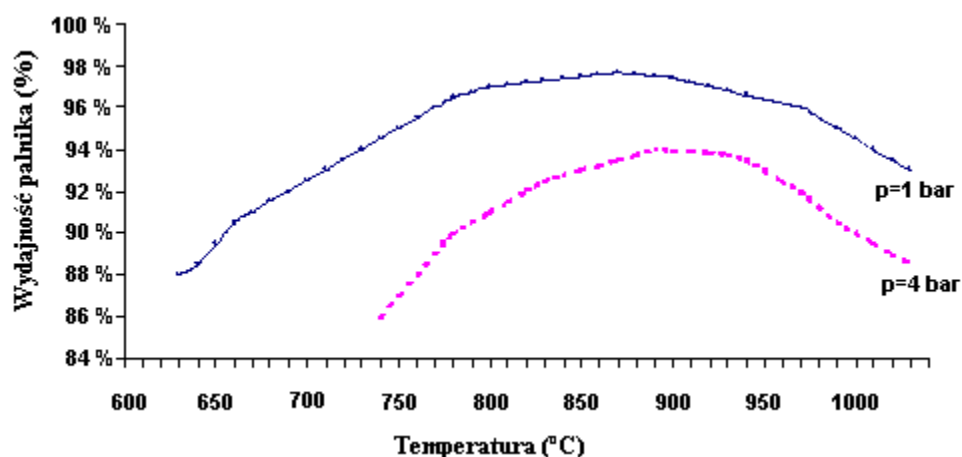
#### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[87, infoMil, 2001, 96, Maurer and Groves, 2004, 102, EFMA, 2000]

### 3.4.2 Optymalizacja etapu utleniania

#### Opis

Celem optymalizacji etapu utleniania jest uzyskanie optymalnej wydajności NO. Oznacza to, że tworzenie się niechcianych produktów ubocznych, takich jak  $N_2O$ , jest niższe. Wydajność NO na etapie utleniania jest najwyższa, kiedy zachowany jest optymalny stosunek  $NH_3$ /powietrze wynoszący 9,5 – 10,5 % amoniaku. Poza tym wysokiej wydajności NO sprzyja niskie ciśnienie (najniższe możliwe) oraz optymalna temperatura (750 – 900 °C).



Rysunek 14: Widoczna zależność między wydajnością palnika amoniaku a temperaturą w ciśnieniu 1 bar i 4 bar [88, infoMil, 1999]

**Stosunek amoniak/powietrze.** Spalanie amoniaku jest z punktu widzenia inżynierii jedną z najbardziej wydajnych reakcji katalitycznych na skalę przemysłową (teoretyczna maksymalna konwersja wynosi 98 % w zakładzie wykorzystującym ciśnienie 1 bar). Zgodnie z równaniem stechiometrycznym mieszanina amoniaku i powietrza powinna zawierać 14,38 % amoniaku. Niższy stosunek  $NH_3$ /powietrze wykorzystywany jest z wielu powodów, jednak najważniejszym powodem jest to, że wydajność konwersji zmniejsza się wraz ze wzrostem stosunku  $NH_3$ /powietrze. Poza tym, mieszanina amoniaku i powietrza wykazuje właściwości wybuchowe. Dolna granica wybuchowości spada wraz z ciśnieniem, dlatego palniki wykorzystujące wysokie ciśnienie mogą pracować bezpiecznie tylko z 11 % amoniaku, natomiast w układach o niskim ciśnieniu wykorzystać można 13,5 % amoniaku. Z uwagi na możliwość miejscowego wystąpienia wyższego stosunku wynikającego z niedoskonałości procesu mieszania niezbędny jest margines bezpieczeństwa – większość zakładów stosuje  $\pm 10$  % amoniaku.

Praca w **niskim ciśnieniu** zwiększa konwersję  $NH_3$  do NO zgodnie z prawami termodynamiki.

Wyższa **temperatura** reakcji zwiększa spalanie amoniaku, ale obniża wydajność konwersji z uwagi na podwyższone tworzenie się  $N_2$  oraz  $N_2O$ . Utlenianie zachodzi zazwyczaj w temperaturach między 850 a 950 °C, w wyniku czego wydajność NO wynosi ponad 96 %. Możliwe jest zastosowanie temperatury powyżej 950 °C, ale wówczas straty katalizatora, głównie z powodu wyparowywania, są większe. Mechanizm reakcji zwykle jest bardziej nakierowany na tworzenie azotu i  $N_2O$  w niższych temperaturach katalizatora. Podtlenek azotu ( $N_2O$ ) jest niestabilny we

wspomnianych temperaturach (tzn. 850 – 950 °C) i częściowo ulega redukcji do N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>. Długi czas przebywania oraz wysoka temperatura w reaktorze katalitycznym sprzyjają tej reakcji. Temperatura reakcji jest ściśle związana ze stosunkiem amoniak/powietrze: 1 % wzrost proporcji amoniaku podwyższa temperaturę o około 68 °C.

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- zoptymalizowane wydajności NO
- ograniczenie do minimum tworzenia N<sub>2</sub>O

#### **Efekt cross-media:**

Brak możliwych efektów cross-media.

#### **Dane operacyjne**

Patrz opis.

#### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Istnieją pewne ograniczenia jeśli chodzi o istniejące zakłady, ale w nowych zakładach adaptacja przebiega mniej problemowo. Powyższe parametry, tzn. stosunek NH<sub>3</sub>/powietrze, temperatura oraz ciśnienie, wpływają na wielkość produkcji i jakość produktu. Dlatego też powyższe parametry powinny być zbliżone do optimum – jeśli tylko pozwalają na to ograniczenia technologiczne zakładu.

#### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji.

#### **Podstawa wdrażania**

Poprawiona wydajność NO oraz obniżona emisja N<sub>2</sub>O.

#### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[88, infoMil, 1999]

Wszystkie zakłady produkcji na świecie mogą zoptymalizować warunki pracy, tak aby zwiększyć do maksimum wydajność NO, co wpływa na wydajność produkcji. Dlatego też wydajność musi być możliwie najwyższa – w granicach możliwości technologicznych i finansowych zakładu. Jednak konwersja do NO ograniczona jest do 98 %. Pozostała konwersja przebiega do N<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>.

### 3.4.3 Alternatywne katalizatory utleniania

#### Opis

- **ulepszone katalizatory platynowe** wykazują różnice w budowie, a ich geometria może doprowadzić do wyższej konwersji do NO oraz/lub do obniżenia tworzenia się N<sub>2</sub>O. Jednocześnie możliwe jest przedłużenie kampanii. Przykładami takich katalizatorów są FTC i FTCplus produkowane przez Heraeus lub katalizatory utleniania produkowane przez Umicore [87, infoMil, 2001, 105, Müller, 2003, 145, Nitrogen2003, 2003]
- **katalizatory na bazie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** stosowane są od ponad 30 lat. Niektóre źródła podają wyższą wydajność konwersji (94 – 95 %), przy czym inne utrzymują, że jest to tylko 88 – 92 % w zakładach wykorzystujących wyższe ciśnienie. Wydajność NO w istniejących zakładach produkcji kwasu azotowego normalnie wynosi w przybliżeniu 93 – 97 %. Poza tym, żywotność katalizatora jest dłuższa, co wpływa na ograniczenie wyłączeń zakładów i niższy spadek ciśnienia. Wysokie temperatury oraz redukcja Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> do CoO prowadzi do dezaktywacji katalizatora.
- w republikach Wspólnoty Niepodległych Państw (CIS) najczęściej spotyka się **katalizatory dwustopniowe**. Jedna lub kilka platynowych siatek wykorzystywanych jest w pierwszym stopniu, a złożę tlenku innego metalu niż platyna używane jest w drugim stopniu.

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- zakład, o którym mowa w przykładzie, obniżył emisję N<sub>2</sub>O o 30 – 50 % wykorzystując platynowy katalizator firmy Heraeus [105, Müller, 2003]. Zakład Ś/Ś osiąga z tym katalizatorem poziom emisji rzędu 500 – 1000 ppm w półrocznych kampaniach, średnio około 800 ppm. Drugi przykładowy zakład (Ś/Ś) osiąga emisję rzędu 600 – 700 ppm N<sub>2</sub>O.
- obniżenie emisji N<sub>2</sub>O rzędu 30 % może zostać osiągnięte przy zastosowaniu ulepszonych katalizatorów na bazie platyny [87, infoMil, 2001]
- udowodniono, że w porównaniu z katalizatorami na bazie platyny alternatywne katalizatory utleniania doprowadzają do obniżenia produkcji N<sub>2</sub>O o 80 – 90 %. Jednak te korzyści mogą być spowodowane przez niższe wydajności NO, a tym samym przez większe zużycie NH<sub>3</sub>.
- wykorzystanie katalizatorów dwustopniowych obniża ilość wykorzystywanej platyny o 40 – 50 %, a straty platyny obniżone są o 15 – 30 % w podobnych warunkach.

#### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media.

#### Dane operacyjne

Patrz opis.

#### Zastosowanie

Z uwagi na fakt, że zoptymalizowane katalizatory platynowe oraz alternatywne katalizatory utleniania dopiero pojawiają się na rynku, można założyć, że będą one odpowiednie dla wszystkich zakładów produkcji kwasu azotowego, zarówno nowych jak i istniejących, pracujących w różnych zakresach ciśnienia.

### **Ekonomia**

Wykorzystanie katalizatorów alternatywnych w nowych zakładach jest opcjonalne. Koszty modernizacji istniejących zakładów zanotowane w 1999 roku wynoszą USD 1,5 – 2 mln (w przybliżeniu EUR 1425000 – 1900000). Niższe wydajności NO powinny również być brane pod uwagę z uwagi na znaczny koszt.

Zanotowano, że oszczędność może wynieść EUR 0,50 – 2,00 na każdą tonę HNO<sub>3</sub> [145, Nitrogen2003, 2003]

### **Podstawa wdrażania**

Optymalizacja procesu produkcji oraz obniżone wytwarzanie N<sub>2</sub>O.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[87, infoMil, 2001, 94 Austrian UBA, 2001, 105, Müller, 2003]

- SKW Piesteritz GmbH: ulepszony katalizator na bazie platyny firmy Heraeus
- Grande Paroisse, Rouen: ulepszony katalizator na bazie platyny firmy Heraeus
- Incitec (Australia) oraz Simplot (Kanada) korzystają z katalizatora pod postacią tlenku kobaltu
- Katalizatory dwustopniowe są popularne w republikach Wspólnoty Niepodległych Państw.

### 3.4.4 Optymalizacja etapu absorpcji

#### Opis

Patrz również Sekcja 3.4.10 „Dodawanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do ostatniego etapu absorpcji”.

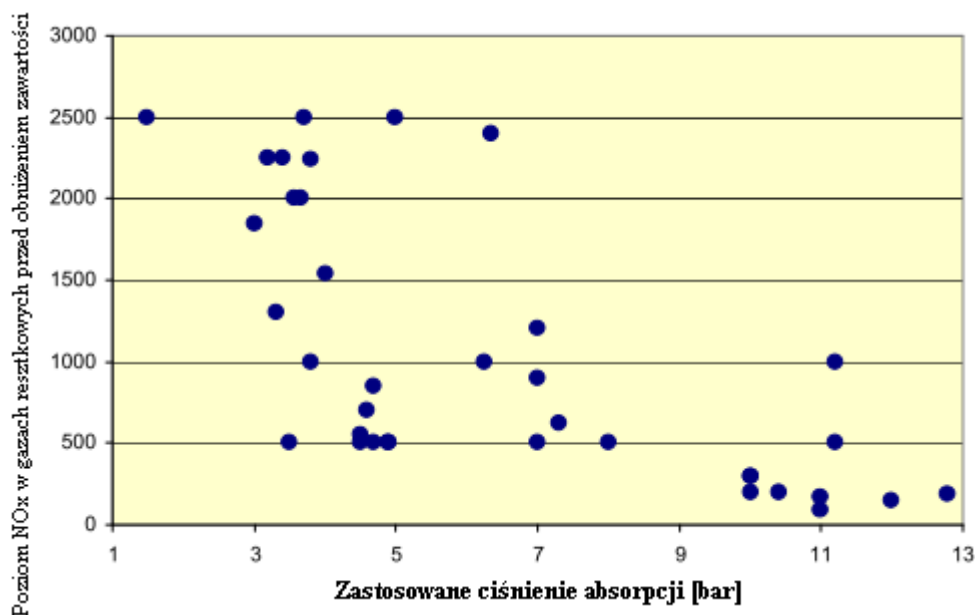
Optymalizacja procesu absorpcji wpływa pozytywnie na wydajność tworzenia kwasu azotowego oraz ogranicza emisję NO i NO<sub>2</sub> do atmosfery. W tej sekcji utlenianie tlenku azotu (NO) do dwutlenku azotu (NO<sub>2</sub>), absorpcja NO<sub>2</sub> w wodzie jako N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oraz przereagowanie N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> do HNO<sub>3</sub> traktowane są jako jeden etap (tzn. „etap absorpcji”). Wiele czynników wpływa na wydajność absorpcji, a mianowicie:

- 1. Ciśnienie** Absorpcji w procesie produkcji kwasu azotowego sprzyja wysokie ciśnienie. Korzyścią płynącą z zastosowania wysokiego ciśnienia jest zwiększenie wydajności tworzenia kwasu azotowego oraz ograniczenie do minimum emisji NO<sub>x</sub>. Etap absorpcji jest przeprowadzany pod ciśnieniem wyższym niż atmosferyczne, a przynajmniej średnie zakresy ciśnienia (1,7 – 6,5 bar) wykorzystywane w nowoczesnych zakładach produkcji kwasu azotowego uznawane są za optymalne. Wpływ ciśnienia na etap absorpcji zilustrowano w Tabeli 3.10. Rysunek 3.6 przedstawia zależność zastosowanych ciśnień absorpcji i odpowiadających im poziomom gazu reszkowego.
- 2. Temperatura** Etap absorpcji w czasie tworzenia kwasu azotowego zachodzi w jednej trzeciej kolumny absorpcyjnej patrząc od dołu i jest reakcją egzotermiczną, dlatego niezbędne jest chłodzenie usuwające ciepło. Przeprowadza się je przed kolumną absorpcyjną w celu optymalizacji absorpcji.
- 3. Optymalna styczość między NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O** Optymalna styczość zależy od projektu kolumny absorpcyjnej. Kilka parametrów ma wpływ na optymalność projektu, np. rozmiar, liczba oraz rodzaj zastosowanych półek, przestrzeń między półkami, liczba kolumn. Poza tym długi czas przebywania zapewni wysoki współczynnik odzyskiwania NO<sub>x</sub> do tworzenia HNO<sub>3</sub> oraz niską emisję NO<sub>x</sub>. Większość zakładów produkcji kwasu azotowego posiada jedną kolumnę absorpcyjną z półkami sitowymi lub dzwonowymi. Przestrzeń między półkami zwiększa się w górę absorbera.

	Ś/W	N/Ś	Jednostka
Ciśnienie absorpcji	8	3,8	bar
Temperatura absorpcji	25	25	°C
Wydajność absorpcji	99,6	98,2	%
Stężenie NO <sub>x</sub> przed SCR	< 500	2000 - 3000	ppm

Tabela 44: Parametry etapów absorpcji w zakładzie Ś/W oraz N/Ś [94, Austrian UBA, 2001]





**Rysunek 15: Zastosowane ciśnienie absorpcji oraz odpowiadający im poziom NO<sub>x</sub> w gazach resztkowych**

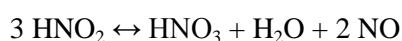
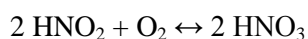
Rysunek powstał w oparciu o dane przedstawione w Tabeli 3.8.

Optymalizacja tych parametrów w produkcji kwasu azotowego zmniejsza emisję nieutlenionego NO oraz niezabsorbowanego NO<sub>2</sub>. Optymalizacja jednego lub kilku parametrów dostępna jest w różnych układach:

**Układy wysokiego ciśnienia.** Reakcja absorpcji ulega poprawie wraz z optymalizacją procesu tworzenia HNO<sub>3</sub> oraz redukcji emisji NO<sub>x</sub>. W procesach wykorzystujących jeden zakres ciśnienia, utlenianie amoniaku oraz absorpcja NO<sub>2</sub> zachodzą w tym samym ciśnieniu. Zakłady wykorzystujące jeden zakres ciśnienia obejmują: niskie ciśnienie (<1,7 bar), średnie ciśnienie (1,7 – 6,5 bar) oraz wysokie ciśnienie (6,5 – 13 bar). Zakłady wykorzystujące dwa zakresy ciśnienia używają wyższego ciśnienia na etapie absorpcji, a niższego w czasie utleniania. Większość z nich wykorzystuje kombinację niskiego i średniego ciśnienia lub kombinację średniego i wysokiego ciśnienia.

**Wydłużona absorpcja** obniża emisję NO<sub>x</sub> poprzez zwiększenie wydajności absorpcji. Osiąga się je poprzez instalację jednej dużej kolumny absorpcyjnej, zwiększenie wysokości istniejącej lub instalacji drugiej kolumny w szeregu. W wyniku zwiększenia pojemności i liczby półek w absorberze większa ilość NO<sub>x</sub> jest odzyskiwana pod postacią kwasu azotowego, a poziom emisji spada. Wydłużona absorpcja czasami połączona jest z chłodzeniem. Mniej niż 40 – 50 % absorbera chłodzone jest normalną wodą chłodzącą. Półki absorbera (50 – 60 %) wykorzystują schłodzoną wodę lub chłodziwo o temperaturze 2 – 7 °C. Osiąga się to przy użyciu układu chłodzenia o zamkniętej pętli wykorzystującej czynnik chłodniczy lub chłodzenie z układu odparowywania amoniaku.

**Absorpcja o wysokiej wydajności (HEA).** Podczas absorpcji NO<sub>2</sub> może powstawać kwas azotowy (HNO<sub>3</sub>) według poniższego wzoru reakcji:



Proces absorpcji o wysokiej wydajności (HEA) umożliwia tworzenie HNO<sub>3</sub> bez wytwarzania NO. Styczność gazu z cieczą w kolumnie absorpcyjnej ma na celu obciążenie kwasu obiegowego tlenem. Dzięki temu ciekły HNO<sub>2</sub> ulega wzmożonemu utlenianiu, a przez to pierwsza reakcja zachodzi częściej niż druga.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- zawartość NO<sub>x</sub> w gazie resztkowym rzędu 40 – 50 ppm (82 – 103 mg NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>) jest technicznie możliwa do osiągnięcia (15 bar, produkcja typowego kwasu azotowego o małej mocy, w pełni zoptymalizowane kolumny absorpcyjne)
- połączenie korzyści technicznych i finansowych nowej kolumny absorpcyjnej z wysokim ciśnieniem absorpcji może przynieść wartości rzędu 100 – 150 ppm (210 – 308 mg NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>).

Kolumny absorpcyjne w istniejących zakładach nie mają możliwości osiągnięcia powyższych wartości występuje konieczność ich modernizacji lub wymiany na modele bardziej nowoczesne.

### Effekt cross-media:

- wysokie ciśnienie absorpcji może ograniczyć wpływ pary
- wydłużona absorpcja połączona z poprawionym chłodzeniem może przynieść większe zużycie energii. Układy chłodzące są niezbędne w celu osiągnięcia niższych temperatur, dlatego mogą wzrosnąć straty ciepła do środowiska, wydalanie ciepłej wody może mieć negatywny wpływ na przyjmujące ją zbiorniki wodne.
- układy W/W wykazują niższe wydajności NO i wytwarzają więcej N<sub>2</sub>O

### Dane operacyjne

Patrz opis.

### Zastosowanie

**Układy wysokiego ciśnienia.** W istniejących zakładach ciśnienie w układzie absorpcyjnym może zostać podwyższone w granicach możliwości technicznych. Układy znajdują zastosowanie w nowych zakładach, zwykle wykorzystujących Ś/W zakresy ciśnień.

**Wydłużona absorpcja** może zostać zastosowana w istniejących i nowych zakładach. W istniejących zakładach modernizacja obejmuje dodanie drugiej w szeregu kolumny absorpcyjnej do istniejącej kolumny lub zamianie starej kolumny/starych kolumn na nową wykorzystującą nowoczesną technologię. Nowe zakłady zwykle mają tylko jedną dużą kolumnę, która jest integralną częścią całości. Wydłużona absorpcja wykorzystująca różne rodzaje chłodzenia znajduje zastosowanie tylko w zakładach produkcji kwasu azotowego, które w absorberze wykorzystują ciśnienie powyżej 9 bar. Sprzęt chłodzący oraz związany z nim układ rurociągów wymagać będzie dodatkowych wydatków. Zakład Haifa Chemicals Ltd. dodał drugą kolumnę absorpcyjną do istniejącego układu (7 bar).

**Kolumna absorpcyjna o wysokiej wydajności (HEA)** może zostać zastosowana w istniejących i nowych zakładach produkcji amoniaku. W istniejących zakładach, może ona zostać umieszczona w szeregu z istniejącą kolumną absorpcyjną.

**Zakłady azotowe ZAK, Tarnów** postanowiły zamienić osiem istniejących linii produkcyjnych na jedną linię Ś/W (5/15 bar) o wydajności 700t HNO<sub>3</sub>/dzień. Instytut Nawozów Sztucznych, jednostka badawcza pracująca dla zakładów, opracował program komputerowy, który miał za zadanie optymalizację projektu nowej kolumny absorpcyjnej oraz symulację jej pracy. Tabela 3.11 przedstawia wyniki wysokiego ciśnienia absorpcji oraz optymalizacji projektu (strukturę półek sitowych, odstępów między półkami oraz wymiary kolumny).

		Rozwiązanie 1	Rozwiązanie 2	Rozwiązanie 3
		Wartości przedstawione w projekcie, mały wpływ pary	Niskie stężenie HNO <sub>3</sub> , mały wpływ pary	Najbardziej oszczędne, duży wpływ pary
Ciśnienie absorpcji w bar		15	15	12
Stężenie wyprodukowanego HNO <sub>3</sub> w %		65	56	60
Poziom NO <sub>x</sub> w gazie resztkowym	ppm	100	40	130 - 170
	mg/Nm <sup>3</sup>	205	82	267 - 349

**Tabela 45: Badanie teoretyczne optymalizacji etapu absorpcji w zakładach azotowych ZAK, Tarnów**

Zakład produkcji kwasu azotowego **Yara, Porsgrunn** został wybudowany w 1992 roku, a jego wydajność maksymalna wynosi 2000t HNO<sub>3</sub>/dzień. Jest to zakład wykorzystujący ciśnienie Ś/W (5/11 bar). Dzięki odpowiedniemu projektowi kolumny absorpcyjnej oraz z uwagi na temperaturę wody chłodzącej (warunki klimatyczne w Porsgrunn sprawiają, że temperatura wody wynosi 4 – 6 °C bez chłodzenia) osiągnięto emisję NO<sub>x</sub> na poziomie 80 – 90 ppm (164 – 185 mg/Nm<sup>3</sup>) bez konieczności instalacji dodatkowego układu obniżania emisji.

Zakład produkcji kwasu azotowego **Agropolychim, Devnia** został wybudowany w 2003 roku, a jego wydajność maksymalna wynosi 1100 t/dzień. Jest to zakład wykorzystujący ciśnienie Ś/W (3,5/12,8 bar). W temperaturze absorpcji rzędu 20 – 40 °C osiągnięto emisję NO<sub>x</sub> na poziomie 170 – 200 ppm.

### Ekonomia

- jak zostało wykazane w przeszłości, praca z wykorzystaniem jednego zakresu temperatur przynosi pewne korzyści finansowe. Koszt inwestycyjny jest niższy ponieważ potrzebna jest tylko jedna instalacja sprężania. Kiedy ceny surowca oraz energii są niskie, niskie koszty inwestycyjne gwarantują ich szybki zwrot. Jeśli ceny surowca i energii są wysokie, należy zadbać o wydajność produkcyjną i energetyczną, tak aby można było zaakceptować wyższe koszty inwestycyjne. Ważną rolę odgrywa również rozmiar zakładu. W przypadku wysokiej wydajności produkcyjnej (>1000 t 100 % HNO<sub>3</sub>/dzień) budowa zakładu wykorzystującego dwa zakresy ciśnień wydaje się bardziej rozsądna.
- W układzie wykorzystującym dwa zakresy ciśnień niezbędna jest instalacja sprężania NO<sub>x</sub> wykonana ze stali nierdzewnej. W rezultacie takie zakłady wymagają o 15 – 20 % większej inwestycji niż zakłady o jednym zakresie ciśnień. Z drugiej strony zakłady wykorzystujące dwa zakresy ciśnień skutecznie wyłapują NO i odzyskują energię, a tym samym odrabiają zainwestowane pieniądze. Jak

zostało to wspomniane powyżej, budowa zakładu wykorzystującego dwa zakresy ciśnień jest bardziej odpowiednia jeśli chcemy osiągnąć wysoką maksymalną wydajność produkcji (>1000t 100 % HNO<sub>3</sub>/dzień).

- łączny koszt usuwania NO<sub>x</sub> przy wykorzystaniu absorpcji o wysokiej wydajności (HEA) wynosił w 1998 roku 0,6 USD na tonę wyprodukowanego kwasu azotowego (HNO<sub>3</sub>) (w przybliżeniu EUR 0,55 na tonę wyprodukowanego kwasu, liczby dotyczą zakładu produkującego 365 t 100 % HNO<sub>3</sub> dziennie).

### **Podstawa wdrażania**

Zoptymalizowana wydajność produkcji HNO<sub>3</sub> oraz obniżona emisja NO<sub>x</sub>.

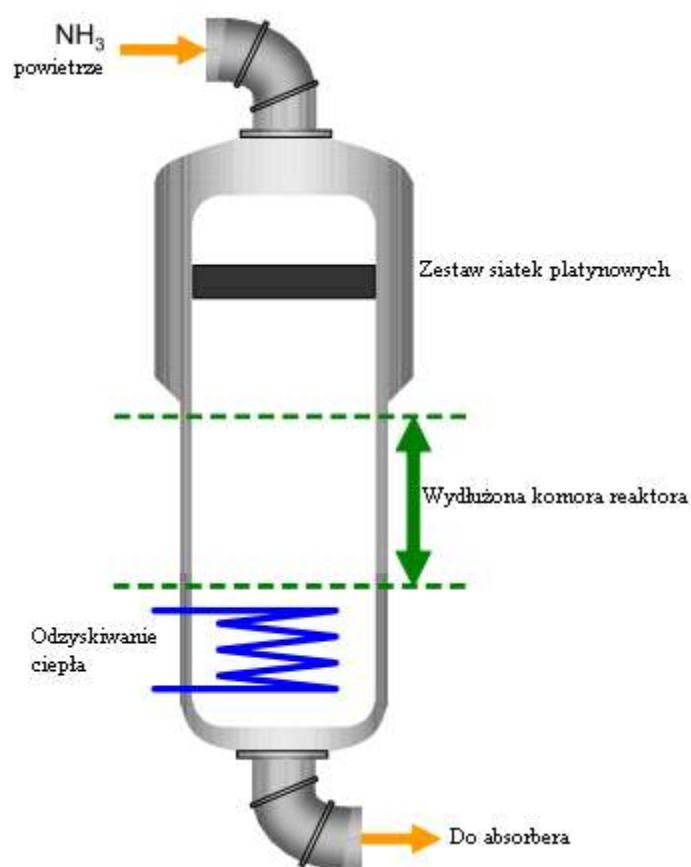
### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001], ZAK , Tarnów; Yara, Porsgrunn, Agropolychim, Devnia, Haifa Chemicals Ltd.

### 3.4.5 Rozkład $N_2O$ poprzez wydłużenie komory reaktora

#### Opis

Firma Yara opracowała i opatentowała technologię obniżającą produkcję  $N_2O$  wykorzystującą przedłużenie czasu przebywania w reaktorze w wysokich temperaturach (850 – 950 °C). Technologia ta opiera się na zastosowaniu „pustej” komory reaktora, którego długość powiększona jest o dodatkowe 3,5 m między katalizatorem platynowym a pierwszym wymiennikiem ciepła. Rysunek 3.7 przedstawia schemat ilustrujący konstrukcję reaktora. Dłuższy o 1 – 3 sekundy czas przebywania pozwala osiągnąć 70 – 85 % redukcję emisji  $N_2O$  ponieważ w wyższych temperaturach jest to związek metastabilny, który rozkłada się do  $N_2$  i  $O_2$ .



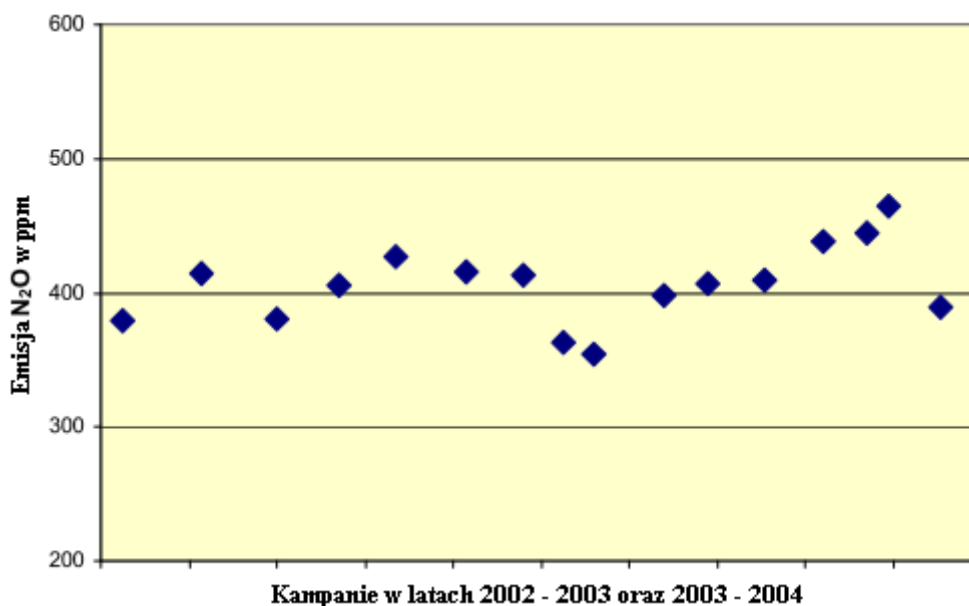
Rysunek 16: Rozkład  $N_2O$  poprzez wydłużenie komory reaktora  
Rysunek powstał w oparciu o [87, infoMil, 2001]

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zakład przedstawiony w przykładzie osiąga emisję  $N_2O$  na poziomie 2 – 3 kg/t 100 %  $HNO_3$  [80, Jenssen, 2004, 104, Schöffel, 2001] lub w przybliżeniu 400 ppm [17, 2nd TWG meeting, 2004].

#### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media.



**Rysunek 17:** Poziomy emisji N<sub>2</sub>O osiągnięte w zakładzie przedstawionym w przykładzie [17, 2nd TWG meeting, 2004]. Zakład ten wykorzystuje utlenianie w ciśnieniu 5 bar, z siatką o temperaturze 890 °C. Komora reaktora wydłużona jest o 4 metry.

### Dane operacyjne

Związek między wydłużeniem komory w metrach a współczynnikiem rozkładu N<sub>2</sub>O w procentach, opracowany na podstawie wyników nowoczesnego zakładu wykorzystującego dwa zakresy ciśnienia, został podany w [104, Schöffel, 2001] wraz z przyjętym pionowym gradientem temperatury wzdłuż komory rozkładu. Na przykład rozkład rzędu 80 % spodziewany jest w przypadku wydłużenia komory o około 7 metrów.

### Zastosowanie

Technika wykorzystywana w nowych zakładach, nie ma zastosowania w zakładach wykorzystujących niskie ciśnienie. Hydro Agri (Yara) z powodzeniem zainstalowała taki układ w Porsgrunn (Norwegia) bez widocznego wpływu na wydajność NO.

Modernizacja istniejących zakładów w celu wprowadzenia techniki nie wchodzi w rachubę ze względu na „nadmierne” koszty [104, Schöffel, 2001].

Technika jest możliwa do zastosowania właściwie tylko w reaktorach, których przekątna nie przekracza 4 metrów z powodu braku mechanicznej podpory katalizatora utleniania [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

### Ekonomia

- niskie dodatkowe koszty inwestycyjne w przypadku nowych zakładów
- znacznie wyższe koszty inwestycyjne w przypadku istniejących zakładów
- nieznaczne dodatkowe koszty operacyjne.

### Podstawa wdrażania

Obniżenie emisji N<sub>2</sub>O.

## **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

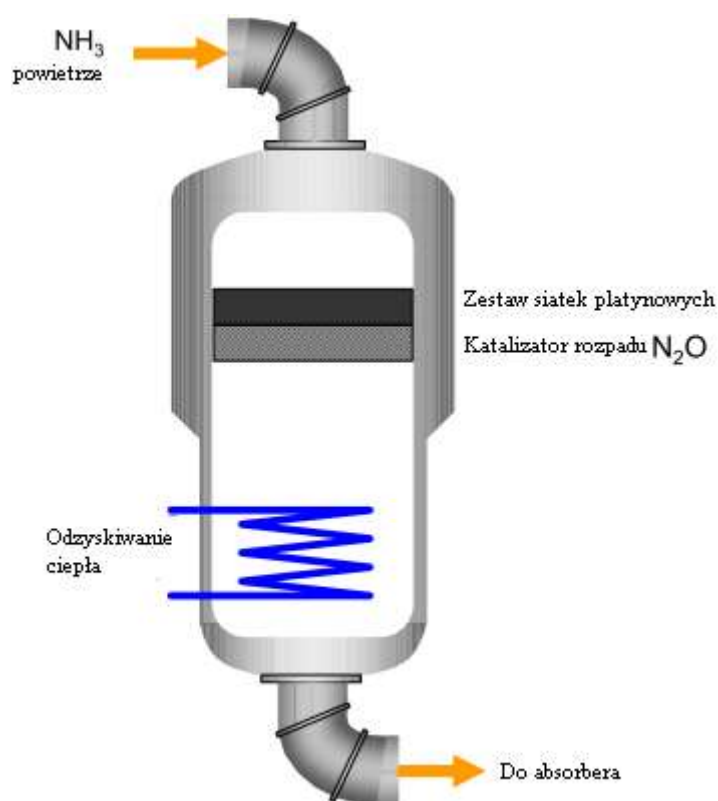
[17, 2nd TWG meeting, 2004, 80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001], Yara, Porsgrunn (1991).

### 3.4.6 Rozpad katalityczny $N_2O$ w reaktorze utleniania

#### Opis

$N_2O$  może zostać poddany rozpadowi w chwilę po wytworzeniu przy pomocy selektywnego katalizatora rozpadu  $N_2O$  w strefie wysokiej temperatury (między 800 a 950 °C). Osiąga się to poprzez umieszczenie katalizatora zaraz pod siatką platynową. Większość palników kwasu azotowego wyposażona jest w kosze wypełnione pierścieniami Raschiga, które dostarczają podparcie siatkom, a katalizator rozpadu  $N_2O$  może zostać wprowadzony przez ich częściowe zastąpienie. Dlatego też zazwyczaj nie potrzeba żadnych modyfikacji kosza, a zestaw siatek może zostać normalnie zainstalowany.

Według [109, Lenoir, 2009] warstwa katalizatora grubości 50 – 200 mm pozwala osiągnąć wysoki poziom rozpadu przy stosunkowo niskim spadku ciśnienia. Jednak wraz ze wzrostem ciśnienia utleniania, spadek ciśnienia powyżej katalizatora również wzrośnie.



**Rysunek 18: Rozpad katalityczny  $N_2O$  w reaktorze utleniania**  
Rysunek powstał w oparciu o [87, infoMil, 2001]

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Średni poziom emisji  $N_2O$ , jaki zaobserwowano wynosi między 130 a 325 ppm w zależności od wysokości katalizatora oraz od czasu pomiaru. Patrz Tabela 3.12.

#### Efekt cross-media:

Brak możliwych efektów cross-media.



## Dane operacyjne

Dostępne są różne rodzaje katalizatorów, np.

1. Katalizator opracowany przez Yara [109, Lenoir, 2006]:
  - katalizator na bazie tlenku ceru ze składnikiem czynnym – kobaltem
  - kilkurdzeniowe pastylki cylindryczne o wymiarach 9 x 9 mm
  - gęstość usypowa 1,1 – 1,3 g/m<sup>3</sup>
  - wytrzymałość na ściskanie promieniowe >20 niutonów
  - wydajność wzrastająca wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury
  - brak strat wydajności NO.
2. Katalizator opracowany przez BASF [111, NCIC, 2004, 149, BASF, 2006]:
  - dostępny w wielu rodzajach („O3-85”)
  - skład (kg/kg): CuO 20 %, ZNO 16 %, plus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz aktywatory
  - różne kształty
  - mający zastosowanie w niskim, średnim i wysokim ciśnieniu utleniania
  - brak mierzalnej straty wydajności NO.
3. Katalizator opracowany przez Heraeus [113, Sasol, 2006, 116, Jantsch. 2006]:
  - materiał ceramiczny z powłoką z metalu szlachetnego
  - brak mierzalnego wpływu na wydajność NO
  - poziom N<sub>2</sub>O regulowany przy pomocy zmian grubości warstw katalizatora.

## Zastosowanie

Technika ma zastosowanie w nowych i istniejących zakładach. Tabela 3.12 przedstawia przykładowe zakłady.

W zakładach wykorzystujących ciśnienia atmosferyczne dodatkowy spadek ciśnienia w reaktorze obniża wydajność maksymalną zakładu [149, BASF, 2006].

W niektórych przypadkach w wyniku następujących czynników mogą wzrosnąć ograniczenia dla wprowadzenia katalizatora rozpadu N<sub>2</sub>O [149, BASF, 2006]:

- konieczność wprowadzenia pewnych modyfikacji przed wbudowaniem kosza
- projekt kosza oraz jego faktyczny stan
- wysokość kosza palnika dostępna do wypełnienia jej katalizatorem rozpadu N<sub>2</sub>O – może się ona wahać między 5 a 14 cm
- możliwość nieprzereagowania gazu na ścianie reaktora
- dodatkowy spadek ciśnienia w zależności od rozmiarów i kształtu katalizatora
- dodatkowe obciążenia statyki reaktora spowodowane dodatkowym ciężarem oraz spadkiem ciśnienia

## Ekonomia

- dodatkowy koszt katalizatora
- łatwy i oszczędny w instalacji jeśli wykorzystuje się istniejący kosz bez konieczności jego modyfikacji
- w większości wypadków potrzebny jest układ obniżający zawartość NO<sub>x</sub>

Według [89, Kuiper, 2001], w porównaniu różnych strategii obniżania zawartości N<sub>2</sub>O, wliczającym techniki stosowane przez firmy Yara, BASF oraz Uhde, nie wykazano znacznych różnic w wydajności kosztowej oraz kosztu tony HNO<sub>3</sub>. Koszt wynosi w przybliżeniu EUR 0,71 – 0,87 za każdą tonę obniżonej emisji CO<sub>2</sub> oraz EUR 0,98 – 1,20 na każdą wyprodukowaną tonę HNO<sub>3</sub>.

#### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[87, infoMil, 2001, 104, Schöffel, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006], przykładowe zakłady, patrz Tabela 3.12.

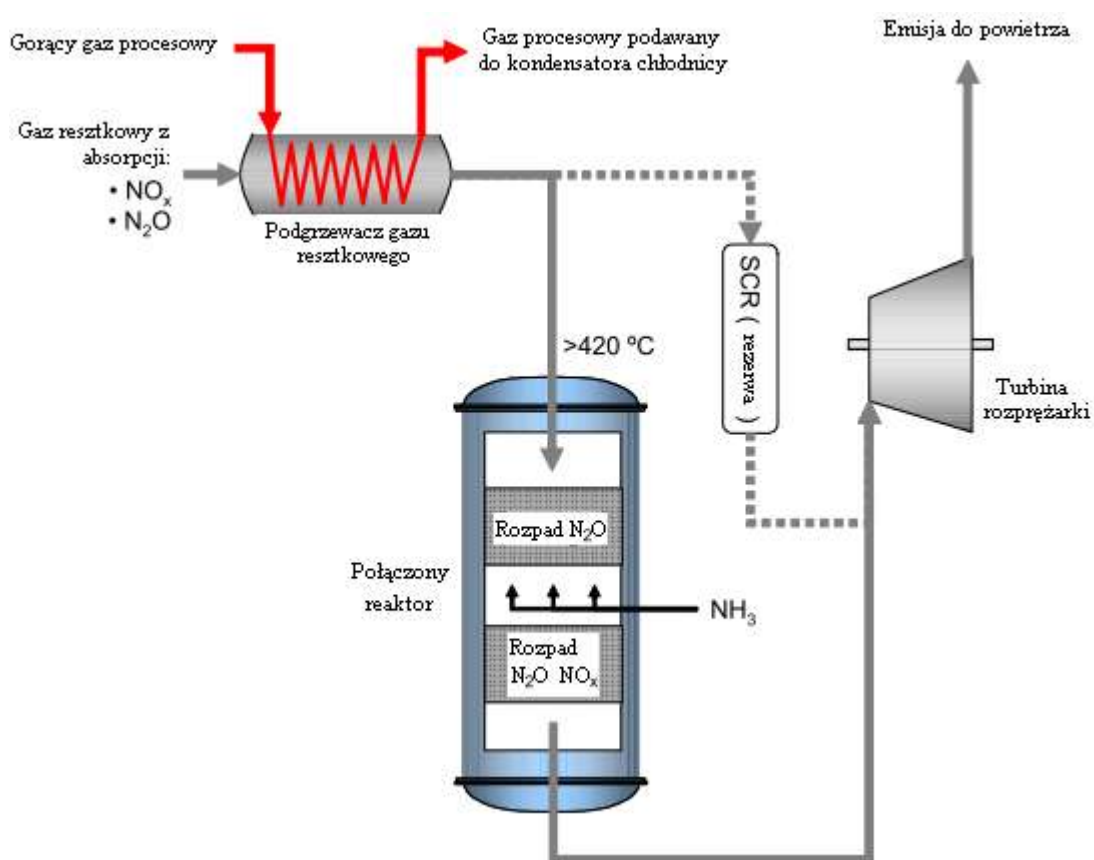
Zakład	Rodzaj	Poziom emisji N <sub>2</sub> O		Wyjściowa emisja N <sub>2</sub> O kg/t 100 % HNO <sub>3</sub>	Uwagi
		kg/t	ppm		
YARA, Ambès	Ś/Ś	2,0	325	7	Wprowadzono od maja 2002 roku do czerwca 2003 roku. Wynik osiągnięto przy 50 % wypełnieniu katalizatorem.
	Ś/Ś	3,3	535		Wprowadzono od stycznia 2004 roku do marca 2006 roku. Wynik osiągnięto przy 40 % wypełnieniu katalizatorem
YARA, Montoir	Ś/W	2,8	445	5,2	Wprowadzono w sierpniu 2003 roku, 25 % wypełnienie katalizatorem
	Ś/W	0,8	130		Wprowadzono w sierpniu 2005 roku, nowy katalizator, 75 % wypełnienie
YARA, Pardies	Ś/Ś				
BASF, Ludwigshafen	N/Ś				Wprowadzono w 1999 roku. Katalizatora rozpadu N <sub>2</sub> O został usunięty w 2002 roku wyniku spadku wydajności maksymalnej. Obecnie trwa rozbudowa.
BASF, Antwerp SZ2	Ś/W	1,8	285	6,7	Wprowadzono w latach 2005/2006, 12 cm wypełnienie, nowy katalizator
BASF, Antwerp SZ3	Ś/W	1,7	272		Wprowadzono w latach 2005/2006, 12 cm wypełnienie, nowy katalizator
Lovochemie KD6	Ś/Ś	5,5	890		Wynik osiągnięto katalizatorem Heraeus
Grande Paroisse, Rouen	Ś/W	1,9	300		Wynik osiągnięto katalizatorem Heraeus w połączeniu z ulepszonym katalizatorem utleniania (FTCplus)
Ube Industries, Yamaguchi					Katalizator BASF, 2001 rok
FiC Ltd, Izrael	W/W				Katalizator YARA, w fazie planowania
NCIC Ltd, Chiny	Ś/?				Katalizator BASF, w fazie planowania
NFL Ltd, Indie	Ś/?				Katalizator BASF, w fazie planowania
Sasol					Katalizator Heraeus, w fazie planowania

**Tabela 46: Przykładowe zakłady wykorzystujące katalityczny rozpad N<sub>2</sub>O w reaktorze utleniania**  
**[87, infoMil, 2001, 106, Yara, 2006, 109, Lenoir, 2006, 110, F&C, 2005, 111, NCIC, 2004, 113, Sasol, 2006, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

### 3.4.7 Połączone obniżenie zawartości $\text{NO}_x$ i $\text{N}_2\text{O}$ w gazach resztkowych

#### Opis

W procesie wykorzystuje się połączony reaktor obniżający zawartość  $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{NO}_x$ , który zainstalowany jest między ogrzewaczem gazu resztkowego a turbiną gazu resztkowego i pracuje w temperaturze gazu resztkowego rzędu 420 – 480 °C. Połączony reaktor obniżający zawartość  $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{NO}_x$  składa się z dwóch warstw katalizatora (zeolit Fe) oraz systemu pośredniego wtrysku  $\text{NH}_3$ . Wewnątrz pierwszej warstwy katalizatora (rozpad  $\text{N}_2\text{O}$ ) rozpad  $\text{N}_2\text{O}$  do  $\text{N}_2$  oraz  $\text{O}_2$  przeprowadza się przy pełnym obciążeniu, ponieważ  $\text{NO}_x$  dodatkowo sprzyja rozpadowi  $\text{N}_2\text{O}$  (kokatalizator). Wewnątrz drugiej warstwy (rozpad  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ ) przeprowadza się rozpad  $\text{NO}_x$  poprzez podanie  $\text{NH}_3$ . Następuje również dalszy rozpad  $\text{N}_2\text{O}$ .

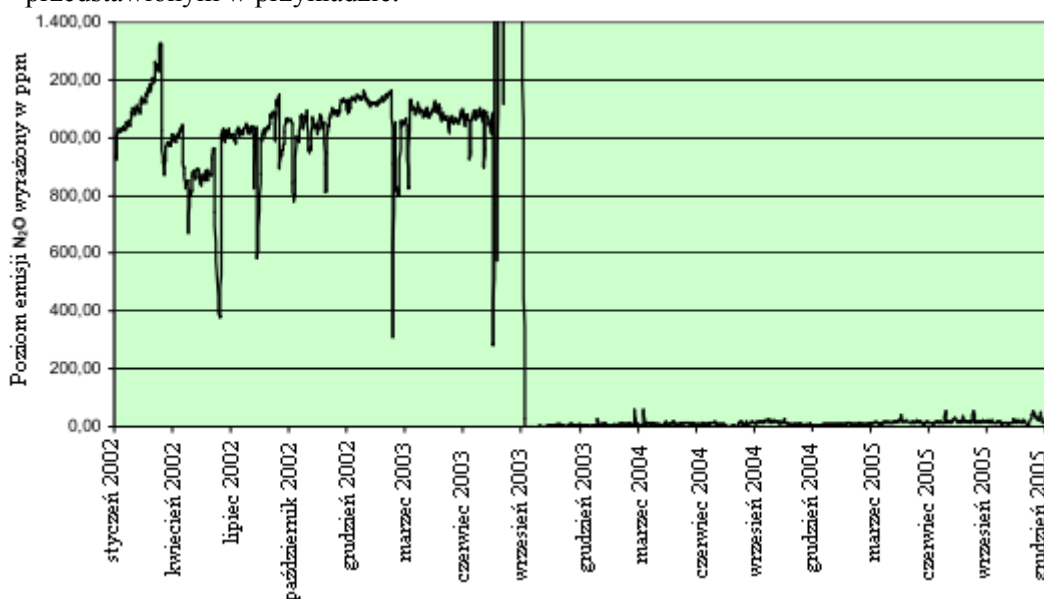


Rysunek 19: Połączone obniżenie zawartości  $\text{NO}_x$  oraz  $\text{N}_2\text{O}$   
[82, Uhle/AMI, 2004]

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- jednoczesne obniżanie zawartości  $\text{N}_2\text{O}$  oraz  $\text{NO}_x$
- wydajność usuwania  $\text{N}_2\text{O}$  osiągająca 98 – 99 %
- poziom emisji możliwy do osiągnięcia w wysokości 1,12 – 1,25 kg  $\text{N}_2\text{O}$  na tonę 100 %  $\text{HNO}_3$  lub 20 – 40 ppm
- wydajność usuwania  $\text{NO}_x$  osiągająca 99 %
- poziom emisji  $\text{NO}_x < 5$  ppm [108, Groves, 2006]
- brak nieprzereagowanego  $\text{NH}_3$

Patrz Rysunek 3.11 ilustrujący redukcję emisji w latach 2003 – 2005 w zakładzie przedstawionym w przykładzie.



Rysunek 20: Emisja N<sub>2</sub>O przed i po wdrożeniu połączonego usuwania zanieczyszczeń z gazu resztkowego [100, AMI, 2006]

#### **Efekt cross-media:**

Zużycie amoniaku.

#### **Dane operacyjne**

Dane dotyczące zakładu przedstawionego w przykładzie:

- rodzaj: zakład wykorzystujący Ś/W zakresy ciśnienia (3,3/8 bar)
- maksymalna wydajność: 1000 t/dzień
- przepływ objętości: 120000 Nm<sup>3</sup>/h
- NO<sub>x</sub> w gazie resztkowym: ≤ 500 ppm
- N<sub>2</sub>O w gazie resztkowym: 800 – 1400 ppm, zwykle 1000 – 1100 ppm
- siatki katalizatora wymieniane są średnio dwa razy w roku, absorpcję przeprowadza się w 25 °C

#### **Zastosowanie**

Technika ma zastosowanie w nowych zakładach produkcji kwasu azotowego oraz bez większej rekonstrukcji w istniejących zakładach produkcji kwasu azotowego, w których temperatura gazu resztkowego ≥ 420 °C. Według [104, Schöffel, 2001], następujące rodzaje zakładów wykazują potrzebne temperatury gazu resztkowego (lub wyższe):

- niedawno wybudowane zakłady wykorzystujące Ś/W zakresy ciśnienia
- zakłady wykorzystujące W/W zakresy ciśnienia (nieliczne w Europie)

Przykłady zakładów, w których gaz resztkowy osiąga wysoką temperaturę podane zostały w [88, infoMil, 1999, 103, Brink, 2000]:

- zakład DSM w Geleen wykorzystujący  $\dot{S}/\dot{S}$  zakresy ciśnienia (450 °C, oddany do użytku w 1968 roku)
- zakład DSM w IJmuiden wykorzystujący  $\dot{S}/\dot{S}$  zakresy ciśnienia (400 °C, oddany do użytku w 1966 roku)
- zakład DSM w IJmuiden wykorzystujący  $\dot{S}/W$  zakresy ciśnienia (500 °C, oddany do użytku w 1987 roku)
- zakład DSM w Geleen wykorzystujący  $\dot{S}/W$  zakresy ciśnienia (500 °C, oddany do użytku w 1989 roku)

Według [119, Hu-Chems, 2006], temperatury gazu resztkowego można zwiększyć do pewnego poziomu poprzez ograniczanie powierzchni, przez którą przekazywane jest ciepło z chłodnicy procesowej oraz instalację wewnętrznego obejścia. W przykładzie, o którym mowa osiągnięto wzrost temperatury z 387 do 435 °C.

### Ekonomia

**Koszty inwestycyjne.** Koszt jednostki zainstalowanej w AMI wyniósł 2100000 EUR. Jednak zdobyte doświadczenia przy budowie jednostki posłużą w przyszłości do obniżenia kosztów inwestycyjnych do około 1700000 EUR. Wydatki oszczędzone głównie na częściach sprzętu.

**Koszty operacyjne.** Ze względu na zrównoważenie wysokich spadków ciśnienia (w przybliżeniu + 50 mbar) wysoką temperaturą gazu resztkowego (w przybliżeniu + 10 K; rozpad  $N_2O$  jest reakcją egzotermiczną) prawie nie występują dodatkowe koszty związane z energią. Koszty związane z katalizatorem oraz żywotność katalizatora nie są wiadome, dlatego całkowity koszt operacyjny oraz koszty bezpośrednie pozostają nieznanymi.

Według [89, Kuiper, 2001], w porównaniu różnych strategii obniżania zawartości  $N_2O$ , wliczającym techniki stosowane przez firmy Yara, BASF oraz Uhde, nie wykazano znacznych różnic w wydajności kosztowej oraz kosztu tony  $HNO_3$ . Koszt wynosi w przybliżeniu EUR 0,71 – 0,87 na każdą tonę obniżonej emisji  $CO_2e$  oraz EUR 0,98 – 1,20 na każdą wyprodukowaną tonę  $HNO_3$ .

### Podstawa wdrażania

Obniżona emisja  $N_2O$ .

### Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady

[82, Uhde/AMI, 2004, 83, Maurer and Groves, 2005, 84, Schwefer, 2005, 85, Uhde, 2004, 92, Maurer and Merkel, 2003, 93, Uhde, 2005, 94, Austrian UBA, 2001, 95, Wiesenberger, 2004, 96, Maurer and Groves, 2004, 100, AMI, 2006, 108, Groves, 2006],

AMI, Linz (zmiana z SCR na połączone oczyszczanie we wrześniu 2003 roku)

### 3.4.8 Nieselektywna redukcja katalityczna (SNCR) $\text{NO}_x$ oraz $\text{N}_2\text{O}$ w gazie resztkowym

#### Opis

Nieselektywna redukcja katalityczna  $\text{NO}_x$  pozwala na reakcję reduktora (paliwa) z tlenkami azotu, w wyniku której powstaje azot i woda. Choć układ SNCR opracowany był z myślą o obniżaniu zawartości  $\text{NO}_x$ , również obniża znacznie emisję  $\text{N}_2\text{O}$ . Proces ten nazywa się nieselektywnym ponieważ paliwo najpierw wykorzystuje cały tlen zawarty w gazie resztkowym, po czym usuwa  $\text{NO}_x$  i  $\text{N}_2\text{O}$ . Najczęściej stosowanymi paliwami są gaz ziemny lub metan ( $\text{CH}_4$ ), wodór ( $\text{H}_2$ ) lub gaz płuczkowy z zakładu produkcji amoniaku (najczęściej  $\text{H}_2$ ). Nadmiar reduktora potrzebny jest do redukcji tlenków azotu oraz tlenków diazotu do azotu. Katalizatory do SNCR najczęściej są na bazie platyny, tlenku wanadu (V), tlenku żelaza lub tytanu, a ich nośniki wykonane są z pastylek tlenku glinu lub konstrukcji ceramicznej przypominającej plaster miodu. Potrzebne paliwo to ilość stechiometryczna potrzebna do redukcji całości tlenu (wolnego i w tlenkach azotu) plus dodatkowa ilość (w przybliżeniu 0,5 vol-%  $\text{CH}_4$ ). Ilość paliwa jest zwiększana wraz z wiekiem katalizatora, tak aby po redukcji utrzymywać te same ilości  $\text{NO}_x$  oraz  $\text{N}_2\text{O}$  w gazie resztkowym.

Gaz resztkowy należy podgrzać przed reakcją w obecności katalizatora. Potrzebna do reakcji temperatura zależy od wybranego paliwa i waha się od 200 – 300 °C ( $\text{H}_2$ ) do 450 – 575 °C (gaz ziemny). Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji zachodzącej w instalacji SNCR, temperatura gazu resztkowego może znacznie wzrosnąć (>800 °C), przekraczając maksymalną temperaturę, w której gaz może zostać dopuszczony do rozprężarki. Opracowano dwie metody, aby radzić sobie z tak wysokimi temperaturami: redukcję jedno- i dwustopniową.

Jednostki jednostopniowe mogą zostać użyte tylko wtedy, gdy zawartość tlenu w gazie resztkowym absorbera jest niższa niż 2,8 % (zawartość tlenu 2,8 % doprowadzi do wzrostu temperatury do  $\pm 800$  °C po wyjściu z instalacji SNCR). Gaz wypływający z tych instalacji musi zostać ochłodzony przez wymiennik ciepła lub oziębiony, tak aby mieścić się w limicie rozprężarki.

Jednostki dwustopniowe połączone z wewnętrznym układem oziębiania wykorzystywane są gdy zawartość tlenu przekracza 3 %. Stosuje się dwa układy redukcji dwustopniowej. Jeden z nich wykorzystuje reaktor o dwóch poziomach i usuwaniem ciepła między poziomami. Drugi układ opiera się na podgrzaniu wstępnym 70 % gazu resztkowego do  $\pm 480$  °C, dodaniu paliwa oraz przepuszczeniu mieszanki przez pierwszy katalizator. Paliwo dodaje się tak, aby uzyskać pożądaną temperaturę wyjściową. Pozostałe 30 % gazu resztkowego, podgrzane wstępnie tylko do  $\pm 120$  °C, mieszane jest z gazem wypływającym po pierwszym etapie. Oba strumienie oraz paliwo dodawane do skończenia redukcji, przepuszczane są przez drugi katalizator. Następnie gaz podawany jest do rozprężarki.

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- jednoczesne obniżanie zawartości  $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{NO}_x$
- redukcja przynajmniej 95 %  $\text{N}_2\text{O}$ , obniżenie emisji do poziomu poniżej 50 ppm  $\text{N}_2\text{O}$
- obniżenie emisji  $\text{NO}_x$  do poziomu 100 – 150 ppm (205 – 308 mg/m<sup>3</sup>)

#### Effekt cross-media:

- przy zastosowaniu paliw węglowodorowych występuje emisja tlenku węgla (CO), dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) oraz węglowodorów (C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>). W normalnych warunkach emisja tlenku węgla nie przekracza 1000 ppm (1250 mg/m<sup>3</sup>) ale emisja węglowodorów może nawet osiągnąć 4000 ppm. Emisja CO<sub>2</sub> może przekroczyć 6300 ppm (w przybliżeniu 12g/m<sup>3</sup>)
- gaz resztkowy musi osiągnąć wysoką temperaturę w wyniku ogrzewania wstępnego, w szczególności gdy używa się paliw węglowodorowych. Gaz resztkowy musi osiągnąć temperaturę od ± 50 °C do ± 250 – 300 °C (H<sub>2</sub>) lub do 450 – 550 °C (gaz ziemny). Energię potrzebną do tej techniki obniżania zawartości zanieczyszczeń można uzyskać z procesu, ale obniża to ilość pary wydobywanej.

### **Dane operacyjne**

Patrz opis.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Zastosowanie w istniejących zakładach wymagać będzie wprowadzenia wielu usprawnień, co sprawia, że wprowadzenie nieselektywnej redukcji katalitycznej jest mniej wykonalne.

### **Ekonomia**

Według [87, infoMil, 2001] koszt wprowadzenia nieselektywnej redukcji katalitycznej waha się między 106000 USD a 143000/m<sup>3</sup> (EUR 98000 – 131000/m<sup>3</sup>) wyłączając koszty techniczne i utrzymania. Do obsługi przepływu 48235 m<sup>3</sup>/h potrzebne jest 1,20 m<sup>3</sup> katalizatora. W zakładzie przedstawionym w przykładzie do obniżenia stężenia NO<sub>x</sub> z 2000 do 150 ppm (z 4100 do 308 mg/m<sup>3</sup>) potrzebne jest 290 m<sup>3</sup> gazu ziemnego na godzinę. Obniżenie N<sub>2</sub>O nie jest znane, ale może być znaczne. Koszty operacyjne związane z paliwem wynoszą USD 29,0/h (EUR 26,8/h) lub USD 1,95/t wyprodukowanego 100 % HNO<sub>3</sub> (EUR 1,80). Ważne, że obejmuje to tylko koszt katalizatora i gazu ziemnego bez montażu, konserwacji i obniżenia wartości. Część kosztów gazu ziemnego można odzyskać zwiększając odzyskiwanie energii. Z drugiej strony, wysokie temperatury (T>800 °C) obniżają żywotność katalizatora do 3 – 5 lat.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżona emisja N<sub>2</sub>O i NO<sub>x</sub>.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[80, Jenssen, 2004, 87, infoMil, 2001, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

Zakład BASF, Antwerp wykorzystujący W/W zakresy ciśnień.

Zakład Kemira Agro Rozenburg (Holandia) wykorzystał nieselektywną redukcję katalityczną jako instalację rozpadu NO<sub>x</sub>. Wydajność maksymalna zakładu wynosiła 400000 t 100 % HNO<sub>3</sub>/rok, a pracował on w ciśnieniu 9 bar (W/W). Zakład zaprojektowano z myślą o połączeniu z SNCR, obniżając emisję N<sub>2</sub>O do 27 ppm (53 mg/m<sup>3</sup>). Zakład Kemira Agro Rozenburg zamknięto w grudniu 2000 roku [87, infoMil, 2001]. Układ SNCR miał następujące parametry:

- NO<sub>x</sub> przed obniżeniem zawartości, 2000 ppm (4100 mg/m<sup>3</sup>)
- NO<sub>x</sub> po obniżeniu zawartości, 100 ppm (205 mg/m<sup>3</sup>)
- wykorzystywane paliwo, gaz ziemny



- emisja CH<sub>4</sub>, 0,4 t/rok
- emisja CO, 0,7 t/rok
- emisja CO<sub>2</sub>, 6216 t/rok
- emisja lotnych związków organicznych (nie wliczając metanu), 0,3 t/rok

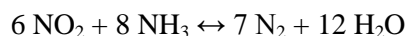
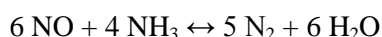
Po zamknięciu zakładu Kemira Agro Rozenburg sprzęt do nieselektywnej redukcji katalitycznej został przeniesiony do Terre, Belgia [33, VITO, 2005]:

- NO<sub>x</sub> przed obniżeniem zawartości, 2000 ppm
- NO<sub>x</sub> po obniżeniu zawartości, 100 – 190 ppm
- wykorzystywane paliwo, gaz ziemny

### 3.3.9 Selektywna redukcja katalityczna NO<sub>x</sub> (SCR)

#### Opis

Bardziej szczegółowy opis SCR znajduje się w [11, European Commission, 2003]. Selektowna redukcja katalityczna NO<sub>x</sub> wykorzystuje reakcję amoniaku z tlenkami azotu, w wyniku której powstaje azot i para wodna, tak jak to zapisano w poniższych równaniach:



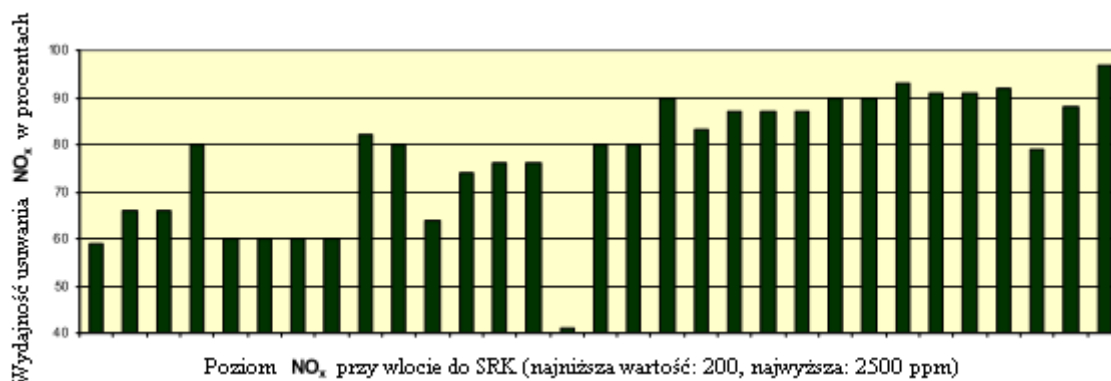
Amoniak lub (odparowany) roztwór amoniaku jest podawany, w ilości określonej równaniem stechiometrycznym, do strumienia gazu odpadowego. Amoniak wchodzi w reakcję uprzywilejowaną z tlenkami azotu w gazie resztkowym w obecności katalizatora, który wywołuje reakcję. Gaz resztkowy musi zostać ogrzany do odpowiedniej temperatury, która zależy od rodzaju katalizatora, tzn. do 120 – 400 °C. Ogrzewanie odbywa się poprzez przepuszczenie gazu resztkowego przez wymiennik ciepła w obecności ciepła odzyskanego z układu utleniania amoniaku. Instalację SCR można wykorzystać przed lub po przejściu przez rozprężarkę.

Usuwanie NO<sub>x</sub> w zakładach produkcji kwasu azotowego przy pomocy SCR różni się znacznie od usuwania tego zanieczyszczenia na przykład w elektrowniach. Różnica wynika głównie z odmiennego składu nieobrobionego gazu. Wysokie stężenie NO<sub>2</sub> w gazie resztkowym w zakładzie produkcji kwasu azotowego, tzn. procent NO<sub>2</sub> w NO<sub>x</sub>, waha się między 50 a 75 %, co znacznie wpływa na zachowanie katalizatora. Dlatego też niektóre katalizatory wykorzystywane w elektrowniach nie mogą być wykorzystywane w zakładach produkcji kwasu azotowego.

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- osiągalna konwersja NO<sub>x</sub> wynosząca 80 – 97 % [11, European Commission, 2003]
- osiągalne poziomy emisji wynoszące 74 – 100 ppm [11, European Commission, 2003]
- amoniak wchodzi w reakcję uprzywilejowaną z tlenkami azotu, dlatego potrzeba mniej reduktora w porównaniu z SNCR, ale nie można odzyskiwać energii jak w przypadku SNCR.

Osiągnięte poziomy emisji znajdują się w Tabeli 3.8. Patrz również Sekcja 3.4.7 „Połączone obniżenie zawartości NO<sub>x</sub> i N<sub>2</sub>O w gazach resztkowych”



**Rysunek 21: Wydajność usuwania NO<sub>x</sub> przy użyciu SCR w zakładach produkcji HNO<sub>3</sub>**  
 Wydajność zestawiona są ze stężeniem NO<sub>x</sub> przy wlocie. Rysunek powstał na podstawie danych z Tabeli 3.8

#### **Efekt cross-media:**

- zużycie amoniaku zależne od ilości NO<sub>x</sub>, która poddana jest redukcji
- ilość nieprzereagowanego amoniaku, zwykle mniej niż 10 ppm (7,6 mg/Nm<sup>3</sup>)
- w szczególności starsze katalizatory mogą wytwarzać śladowe ilości N<sub>2</sub>O

#### **Dane operacyjne**

- optymalna temperatura pracy waha się od 200 do 350 °C
- spadek ciśnienia przed rozprężarką 0,01 – 0,1 bar
- temperatura gazu resztkowego po redukcji wynosi 200 – 360 °C i jest znacznie niższa niż w przypadku SNCR (650 – 800 °C), co pozwala na zastosowanie prostszych i tańszych materiałów.

#### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Układy SCR mogą być zastosowane w zasadzie w nowych i istniejących zakładach produkcji amoniaku i mogą działać we wszystkich zakresach ciśnień.

Ze względu na bezpieczeństwo pracy, układy SCR zwykle nie pracują na gazie wlotowym o temperaturze poniżej 180 °C [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

#### **Ekonomia**

Koszt układu SCR na podstawie danych zebranych z zakładu o wydajności 1000 t 100 % HNO<sub>3</sub> dziennie, pracującego 8400h/rok i wykorzystującego Ś/W zakresy ciśnień przedstawia się następująco:

- koszty inwestycyjne: EUR 2000000
- koszty roczne: EUR 300000
- koszty ogółem: w przybliżeniu USD 1,3/t gotowego HNO<sub>3</sub> w 1998 roku (EUR 1,16/t gotowego HNO<sub>3</sub> w 1998 roku).

Można wyliczyć następujący koszt, zakładając, że cena katalizatora wynosi między USD 35000 a 53000 na każdy m<sup>3</sup> (w przybliżeniu EUR 32000 – 49000 na każdy m<sup>3</sup>)(nie wliczając kosztów technicznych i konserwacji), potrzeba katalizatora o objętości 3,75 m<sup>3</sup> przy przepływie 48235 m<sup>3</sup>/h i biorąc pod uwagę, że zużycie

amoniaku wynosi 77 kg NH<sub>3</sub>/h, a zawartość NO<sub>x</sub> spada z 2000 do 150 ppm (z 4100 do 308 mg/Nm<sup>3</sup>):

- koszt operacyjny paliwa: USD 15,40/h (w przybliżeniu EUR 14,20/h)
- lub USD 1,03/t 100 % gotowego HNO<sub>3</sub> (około EUR 0,95).

(W oparciu o cenę USD 200/t NH<sub>3</sub> (= EUR 185/ t NH<sub>3</sub>) oraz średni przepływ 3230 m<sup>3</sup>/t 100% HNO<sub>3</sub> oraz 8640 godzin pracy/rok przy przepływie 48235 m<sup>3</sup>/h = 129 kt 100 % HNO<sub>3</sub>/rok).

### **Podstawa wdrażania**

Obniżona emisja NO<sub>x</sub>.

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[11, European Commission, 2003, 88, infoMil, 1999, 94, Austrian UBA, 2001]

### 3.4.10 Dodawanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na ostatnim etapie absorpcji

#### Opis

Firma Haifa Chemicals zobowiązana jest do obniżenia emisji NO<sub>x</sub> w należących do niej zakładach produkcji kwasu azotowego przed końcem 2006 roku. Przegląd linii produkcji kwasu azotowego firmy znajduje się w Tabeli 3.13. Po zaprzestaniu używania selektywnej redukcji katalitycznej ze względów bezpieczeństwa, przetestowano dodawanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na ostatnim etapie absorpcji i wprowadzono je na pełną skalę.

Obawa o bezpieczeństwo narasta, gdy temperatura gazu resztkowego w rozprężarce spada do poziomu <85 °C, a obecne są w nim NO<sub>x</sub> (pozostałości po procesie SCR) oraz NH<sub>3</sub> (nieprzereagowany w procesie SCR). W tak niskiej temperaturze, należy brać pod uwagę możliwość powstawania warstwy azotanu amonu oraz azotynu amonu na łopatkach rozprężarki oraz w kominie.

Zamiast selektywnej redukcji katalitycznej, w drugiej kolumnie absorpcyjnej drugiej linii produkcyjnej dodaje się H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w celu zwiększenia wydajności absorpcji, ale tak żeby zużycie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pozostawało na opłacalnym, niskim poziomie.

	Linia 1	Linia 2
Ciśnienie absorpcji	4 bar	7 bar
Temperatura przed rozprężarką	210 °C	175 °C
Temperatura po rozprężarce	120 °C	35 °C
Poziom NO <sub>x</sub> przed zastosowaniem dodatkowych środków	2000 ppm <sup>x</sup>	500 ppm <sup>xx</sup>
Poziom NO <sub>x</sub> po zastosowaniu dodatkowych środków	80 ppm (SCR) <sup>x</sup>	150 ppm (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Źródło: Haifa Chemicals Ltd. (Izrael)		
<sup>x</sup> ze względu na różnice temperatury wody chłodzącej (w Izraelu), poziomy emisji wahają się w przybliżeniu od 1400 ppm (w zimie) do 2500 ppm (w lecie). Jednak, SCR ogranicza poziom emisji poprzez odpowiednią kontrolę dawek amoniaku.		
<sup>xx</sup> przed dodatkiem drugiej kolumny absorpcyjnej poziom wynosił 1000 ppm		

Rysunek 22: Przegląd linii produkcji kwasu azotowego w przykładowym zakładzie

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- w zakładzie opisanym w przykładzie osiągnięte są poziomy emisji NO<sub>x</sub> rzędu 150 ppm
- zwiększony uzysk HNO<sub>3</sub>

#### Efekt cross-media:

- zużycie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Dane operacyjne

HNO<sub>3</sub> w pierwszej kolumnie absorpcyjnej: 60 – 82 %  
HNO<sub>3</sub> w drugiej kolumnie absorpcyjnej: około 8%.

## **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

## **Ekonomia**

Koszty inwestycyjne: USD 500000 za 384 t/dzień 100 % HNO<sub>3</sub>  
(127000 t/rok)

Koszty bezpośrednie: USD 2,5 na tonę HNO<sub>3</sub>.

## **Podstawa wdrażania**

Obniżenie poziomu emisji NO<sub>x</sub> w zakładach o bardzo niskich temperaturach gazu resztkowego. Względy bezpieczeństwa.

## **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

Roister Clarck Nitrogen, USA

Agrium Kenewick, USA

Apach Nitrogen, USA (przykład rozruchu oraz wyłączenia)

Haifa Chemicals Ltd., Izrael

### 3.4.11 Obniżenie emisji NO<sub>x</sub> podczas rozruchu/wyłączenia

Patrz również Sekcja 3.4.10 „Dodawanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na ostatnim etapie absorpcji”.

#### Opis

Proces produkcji kwasu azotowego jest niestabilny podczas rozruchu i wyłączenia. Podczas rozruchu emisja NO<sub>x</sub> wzrasta (waha się między 600 a 200 ppm/1230 – 4100 mg NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>) przez pierwsze 10 – 45 minut, co zwiększa roczną emisję o 100 – 1000 kg NO<sub>x</sub>/rok. Wyłączenie skutkuje podobnym stężeniem NO<sub>x</sub> (600 – 2000 ppm/1230 – 4100 mg NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup>) przez 10 – 30 minut, co zwiększa emisję o dodatkowe 500 kg NO<sub>x</sub>/rok.

W czasie normalnej pracy procent NO<sub>2</sub> w NO<sub>x</sub> waha się między 50 a 75 %. W szczególności podczas rozruchu emisja NO<sub>2</sub> jest większa niż emisja NO (70 % NO<sub>2</sub>, 30 % NO), zabarwiając gaz kominowy na kolor brunatny lub żółty. Wygląd gazu kominowego często skutkuje skargami od okolicznych mieszkańców, ale jest to problem lokalny i nie będzie szczegółowo omawiany.

Istnieje wiele technik pozwalających obniżyć emisję NO<sub>x</sub> podczas rozruchu i wyłączenia, ale koszty inwestycyjne z nimi związane są wysokie w porównaniu z możliwą do uzyskania obniżką emitowanej ilości NO<sub>x</sub>. Dodatkowa emisja będąca skutkiem rozruchu lub wyłączenia stanowi mniej niż 1 % całkowitej emisji NO<sub>x</sub> w ciągu roku. Można podjąć kroki mające na celu poprawę wyglądu gazu kominowego.

Oto technologie końca rury mające zastosowanie podczas rozruchu:

**Ogrzewanie gazu resztkowego.** Do ogrzania gazu resztkowego może zostać użyty piec, podgrzewacz parowy oraz oddzielny palnik. Operując w optymalnym dla SCR/SNCR przedziale temperatury od 180 do 450 °C można w ten sposób obniżyć emisję NO<sub>x</sub> na wcześniejszym etapie i skrócić czas rozruchu.

**Instalacja SCR przebiegającego w niskich temperaturach.** Instalacja układu do SCR o dużym zakresie temperatury pozwoli na obniżenie emisji NO<sub>x</sub> w niższych temperaturach (od 180 °C i wyższych), w ten sposób skróci się czas przestoju SCR.

**Instalacja płuczki.** Nadmierna emisja zanieczyszczeń podczas rozruchu może zostać ograniczona do minimum przy użyciu płuczki żrącej, płuczki węglanem sodu lub zasadowej płuczki amoniakowej.

**Instalacja kolumny z suchym materiałem absorbującym.** Obniżenie emisji NO<sub>x</sub> podczas rozruchu może zostać osiągnięte przy pomocy suchego absorbentu, np. żelu krzemionkowego lub sit molekularnych.

Powyższe technologie są mniej odpowiednie jeśli chodzi o wyłączenie z uwagi na szybki spadek ciśnienia i temperatury.

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

**Ogrzewanie gazu resztkowego.** Dokładne dane nie są znane, ale można się spodziewać przynajmniej 70 % redukcji zanieczyszczeń podczas części rozruchu.

**Instalacja SCR przebiegającego w niskich temperaturach.** Dokładne dane nie są znane. Pomimo niskiej temperatury (od 180 °C i wyższej podczas rozruchu dochodzi do dodatkowej emisji zanieczyszczeń, ale trwa ona krócej. W czasie gdy pracuje układ SCR można uzyskać redukcję emisji NO<sub>x</sub> w granicach 80 - 95 %.

**Instalacja płuczki.** Dokładne dane nie są znane, ale można się spodziewać przynajmniej 70 % redukcji zanieczyszczeń podczas rozruchu.

**Instalacja kolumny z suchym materiałem absorbującym.** Dokładne dane nie są znane, ale można się spodziewać przynajmniej 70 % redukcji zanieczyszczeń podczas rozruchu.

#### **Efekt cross-media:**

**Ogrzewanie gazu resztkowego.** Niezbędna jest energia do podwyższenia temperatury do optymalnej wymaganej przy procesie SCR i SNCR.

**Instalacja SCR przebiegającego w niskich temperaturach.** Dodawany do SCR  $\text{NH}_3$  oraz gazy azotowe w gazie resztkowym mogą wejść w reakcję, w której wyniku powstanie azotan amonu oraz azotyn amonu, gdy gaz resztkowy przechodzi przez SCR w wyniku niestabilnych warunków procesu oraz niskich temperatur podczas rozruchu. Osadzanie się tych soli potencjalnie daje ryzyko wybuchu, a aby je obniżyć do minimum gaz resztkowy musi mieć temperaturę 180 °C lub wyższą w chwili rozruchu SCR.

**Instalacja płuczki.** Duża ilość pary zostanie usunięta wraz z płynem płuczkowym w wysokiej temperaturze gazu resztkowego, gdy SCR wykorzystywana będzie w temperaturach między 200 a 350 °C, a w wyniku tego zużycie wody będzie wysokie. Raz wykorzystany płyn płuczkowy nie może zostać ponownie użyty i musi zostać usunięty.

**Instalacja kolumny z suchym materiałem absorbującym.** Zużyty absorbent jest materiałem nadającym się do usunięcia.

#### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

#### **Zastosowanie**

**Ogrzewanie gazu resztkowego.** Jednostka ogrzewania gazu resztkowego wymaga dużo miejsca, zwłaszcza gdy jest obudowana, ale znajduje zastosowanie w nowych i istniejących zakładach produkcji kwasu azotowego wykorzystujących SCR lub SNCR. Do podwyższenia temperatury do optymalnej dla SCR i SNCR (180 – 450 °C) potrzebna jest energia.

**Instalacja SCR przebiegającego w niskich temperaturach.** Do instalacji tego urządzenia potrzebna jest wystarczająca przestrzeń. Nowy katalizator, po wymianie starego, musi się mieścić do urządzenia.

**Instalacja płuczki.** Do umieszczenia zwykle dużego urządzenia płuczki potrzebna jest wystarczająca przestrzeń.

**Instalacja kolumny z suchym materiałem absorbującym.** W celu instalacji absorbera potrzebna jest dostępna wolna przestrzeń. Wysokie temperatury, które potrzebne są przed uruchomieniem SCR, tzn. 200 – 350 °C mogą uszkodzić absorbent.



## **Ekonomia**

Zwykle większość technologii końca rury obniżających emisję podczas rozruchu i wyłączenia są dosyć drogie w porównaniu z obniżeniem emisji NO<sub>x</sub>.

**Ogrzewanie gazu resztkowego.** Koszt sprzętu do palnika wynoszą w przybliżeniu NLG 200000 (około EUR 91000). Instalacja pieca (sprzęt oraz montaż) będzie kosztować najmniej 1000000 (EUR 450000). Inne dane nie są znane.

**Instalacja SCR przebiegającego w niskich temperaturach.** Koszty inwestycyjne pełnej instalacji SCR wynoszą przynajmniej NLG 1000000 (około EUR 450000). Koszt instalacji SCR jest w większości przypadków nie do zaakceptowania – jeśli chodzi o obniżenie tylko emisję przy rozruchu.

**Instalacja płuczki.** Z uwagi na fakt, że woda nie może zostać użyta jako płyn płuczkowy (NO<sub>x</sub> zmienia gaz resztkowy w kwas, dlatego potrzebna jest płynna płuczka alkaliczna), koszt roczny płuczki może być znaczny, ale konkretne dane liczbowe nie są znane.

**Instalacja kolumny z suchym materiałem absorbującym.** Koszt roczny może być znaczny ponieważ absorbent musi być poddawany regularnej wymianie. Konkretne dane liczbowe nie są znane.

## **Podstawa wdrażania**

Poprawa wizualna brunatnego lub żółtego gazu kominowego.

## **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[88, infoMil, 1999]

### 3.5 Najlepsze dostępne techniki dotyczące kwasu azotowego

W myśl BAT należy wprowadzać powszechnie dostępne najlepsze techniki podane w Sekcji 1.5.

magazynowanie w myśl BAT opiera się na najlepszych dostępnych technikach podanych w [5, European Commission, 2005].

W myśl BAT należy korzystać z odzyskiwalnych źródeł energii: kogeneracji pary oraz/lub energii elektrycznej.

W myśl BAT należy obniżyć emisję N<sub>2</sub>O oraz osiągać współczynniki emisyjne lub stężenie emisji podane w Tabeli 3.14, wykorzystując przy tym kombinację następujących technik:

- optymalizacja filtracji surowców, patrz Sekcja 3.4.1
- optymalizacja mieszania surowców, patrz Sekcja 3.4.1
- optymalizacja rozproszenia gazu nad katalizatorem, patrz Sekcja 3.4.1
- monitorowanie pracy katalizatora oraz dostosowanie długości kampanii, patrz Sekcja 3.4.1
- optymalizacja stosunku NH<sub>3</sub>/powietrze, patrz Sekcja 3.4.2
- optymalizacja ciśnienia i temperatury utleniania, patrz Sekcja 3.4.2
- rozpad N<sub>2</sub>O poprzez wydłużenie komory reaktora w nowych zakładach, patrz Sekcja 3.4.5
- rozpad katalityczny N<sub>2</sub>O w komorze reaktora, patrz Sekcja 3.4.6
- połączona redukcja NO<sub>x</sub> i N<sub>2</sub>O w gazie resztkowym, patrz Sekcja 3.4.7

		Poziomy emisji N <sub>2</sub> O <sup>x</sup>	
		kg/t 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv
Ś/Ś, Ś/W oraz W/W	Nowe zakłady	0,12 - 0,6	20 - 100
	Istniejące zakłady	0,12 - 1,85	20 - 300
Zakłady wykorzystujące N/Ś ciśnienie		Brak wiążących wniosków	
<sup>x</sup> poziomy odnoszą się do średniej emisji osiągniętej w czasie kampanii katalizatora utleniania			

**Tabela 47: Poziomy emisji N<sub>2</sub>O związane z zastosowaniem BAT w czasie produkcji HNO<sub>3</sub>**

**Rozbieżne opinie:** Przedstawiciele przemysłu oraz jednego z krajów członkowskich UE nie zgadzają się z poziomami emisji N<sub>2</sub>O związanymi z zastosowaniem BAT w istniejących zakładach, z uwagi na niewielkie doświadczenie w wykorzystaniu technik rozpadu N<sub>2</sub>O zaprezentowanych w Sekcjach 3.4.6 oraz 3.4.7, różnice w wynikach uzyskanych w wybranych wcześniej instalacjach testowych oraz wiele technicznych i operacyjnych ograniczeń w użyciu tych technik w zakładach produkcji kwasu azotowego, które obecnie funkcjonują w Europie. W ich odczuciu stosowane katalizatory są wciąż w fazie rozwoju, choć są już obecne na rynku. Przedstawiciele przemysłu twierdzą również, że poziomy powinny odnosić się do średnich uzyskiwanych w ciągu całego okresu żywotności katalizatora, choć nie są one jeszcze znane. Przedstawiciele przemysłu oraz jednego z Krajów Członkowskich dowodzą również, że poziom emisji związany z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT) powinien wynosić 2,5 N<sub>2</sub>O/t 100 % HNO<sub>3</sub> w przypadku istniejących zakładów.

W myśl BAT należy obniżyć emisję NO<sub>x</sub> oraz osiągać poziomy emisji przedstawione w Tabeli 3.15, wykorzystując przy tym kombinację następujących technik:

- optymalizacja etapu absorpcji, patrz Sekcja 3.4.4
- połączone obniżenie zawartości NO<sub>x</sub> oraz N<sub>2</sub>O w gazie resztkowym, patrz Sekcja 3.4.7
- SCR, patrz sekcja 3.4.9
- dodawanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do ostatniego etapu absorpcji, patrz Sekcja 3.4.10.

W myśl BAT należy obniżyć emisję w warunkach rozruchu i wyłączenia (np. patrz Sekcje 3.4.10 oraz 3.4.11).

	Poziom emisji N <sub>2</sub> O <sup>x</sup>	
	kg/t 100 % HNO <sub>3</sub>	ppmv
Nowe zakłady	--	5 - 75
Istniejące zakłady	--	5 - 90 <sup>x</sup>
Ilość nieprzereagowanego NH <sub>3</sub> w SCR	--	<5
<sup>x</sup> do 150 ppmv, tam gdzie ze względów bezpieczeństwa wynikających z osadzania się azotanu amonu ogranicza się działanie SCR lub przy zastosowaniu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zamiast SCR		

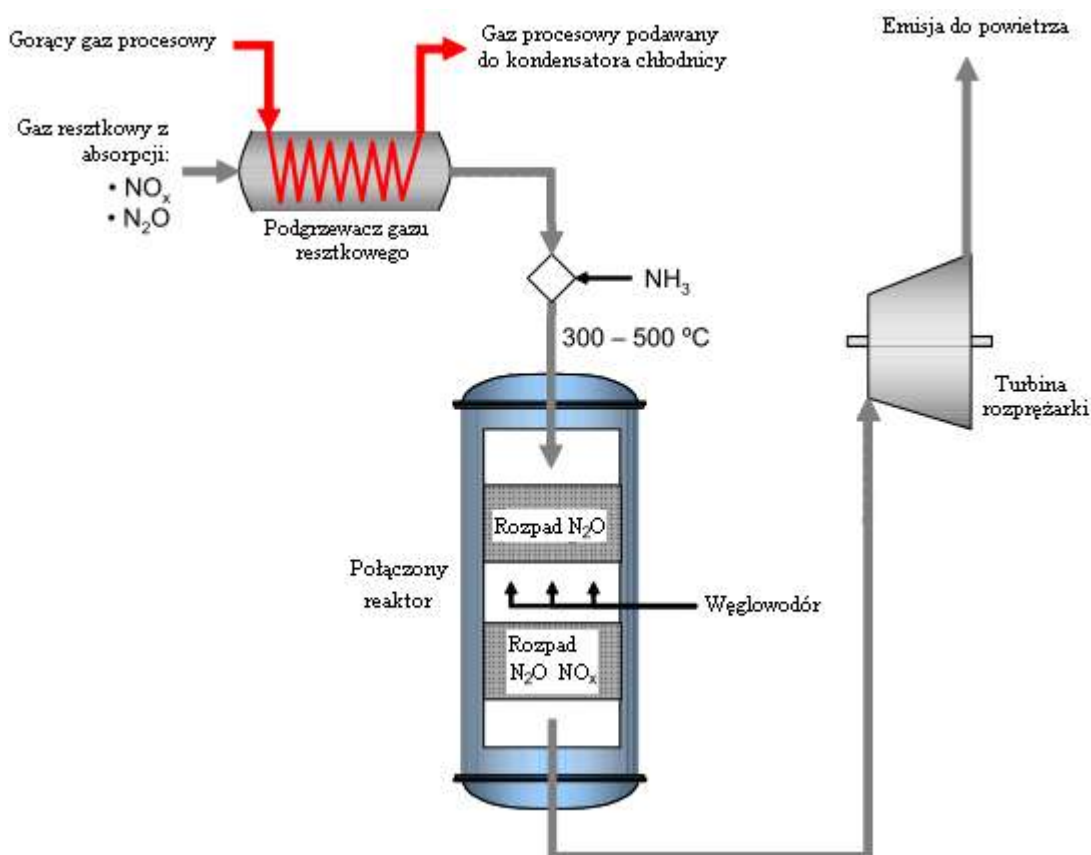
**Tabela 48: Poziomy emisji NO<sub>x</sub> związane z zastosowaniem BAT w czasie produkcji HNO<sub>3</sub>**

## 3.6 Nowe techniki w produkcji kwasu azotowego

### 3.6.1 Połączone obniżenie zawartości $\text{NO}_x$ oraz $\text{N}_2\text{O}$ z dodatkiem węglowodorów

#### Opis

Patrz również Sekcja 3.4.7. W przeciwieństwie do przedstawionej tam techniki,  $\text{NO}_x$  usuwa się w reakcji z amoniakiem na pierwszym etapie (porównywalnym z układem SCR). Na drugim etapie,  $\text{N}_2\text{O}$  usuwany jest w wyniku redukcji katalitycznej z węglowodorem takim jak gaz ziemny lub propan, tak jak to przedstawiono na Rysunku 3.13.



Rysunek 23: Połączone obniżenie zawartości  $\text{NO}_x$  oraz  $\text{N}_2\text{O}$  z dodatkiem węglowodoru

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- spodziewane jednoczesne obniżenie zawartości  $\text{N}_2\text{O}$  oraz  $\text{NO}_x$  do poziomu zbliżonego do podanego w Sekcji 3.4.7
- spodziewane redukcja emisji  $\text{N}_2\text{O}$  sięgająca 97 %.

#### Efekt cross-media:

- zużycie węglowodorów oraz  $\text{NH}_3$
- brak informacji odnośnie innych potencjalnych substancji zanieczyszczających (np. CO)

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych.

### **Zastosowanie**

W zakładach, w których temperatura gazu resztkowego waha się między 300 a 500 °C. Obecny rozwój zmierza w kierunku poszerzenia tego zakresu temperatury. Temperatura gazu resztkowego może zostać zmieniona w ograniczonym stopniu poprzez usunięcie powierzchni przekazującej ciepło z chłodnicy procesowej oraz/lub poprzez instalację wewnętrznego obejścia.

### **Ekonomia**

Brak konkretnych danych.

### **Podstawa wdrażania**

Redukcja emisji N<sub>2</sub>O

### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[146, Uhle, 2006]

Abu Qir Fertilizer Company, Egipt, zakład zostanie ukończony we wrześniu 2006  
Hu-Chems Fine Chemical Cooperation, Korea Południowa, zakład zostanie ukończony w 2007

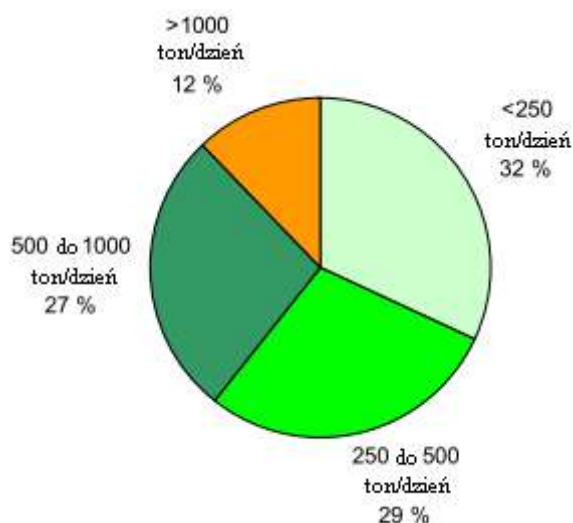
## 4 KWAS SIARKOWY

### 4.1 Informacje ogólne

Kwasu  $H_2SO_4$  produkuje się więcej niż innych związków na świecie. W Europie zachodniej w 1997 wyprodukowano go 19 Mt, przy całkowitej produkcji światowej wynoszącej 150 Mt. Prawie połowa produkcji światowej znajduje się w Ameryce północnej, Europie zachodniej oraz Japonii. Tabela 4.1 przedstawia poziomy produkcji w niektórych krajach europejskich. W krajach UE-25, wydajność maksymalna produkcji kwasu siarkowego szacowana jest na 22 Mt rocznie (2004 rok) [17, 2nd TWG meeting, 2004]. W krajach UE-25, kwas siarkowy produkowany był w 2004 roku w 95 zakładach. Rysunek 4.1 przedstawia wykres wielkości zakładów. Tabela 4.2 przedstawia zestawienie producentów kwasu siarkowego przygotowane przez ESA.

Megaton $H_2SO_4$	1994	1997	2000	2006
Belgia/Luksemburg	1515	2160	2238	1942
Finlandia	1373	1570	1655	1760
Francja	2227	2242	2269	1755
Niemcy	3380	3496	4898	4595
Grecja	630	0675	688	815
Włochy	1228	1590	1042	1616
Holandia	1073	1040	988	988
Norwegia	585	666	569	315
Hiszpania	2348	2810	2418	3500
Szwecja	518	630	629	1010
Wielka Brytania	1225	1205	1058	447

Tabela 49: Produkcja  $H_2SO_4$  w niektórych krajach europejskich



Rysunek 24: Wykres wielkości zakładów w krajach UE-25 w 2004 [17, 2nd TWG meeting, 2004]

Kraj	Firma	Lokalizacja	Wydajność (t rocznie)	Źródło SO <sub>2</sub>	Produkt
Austria	Donau Chemie AG	Pischelsdorf	230000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Lenzing AG	Lenzing	90000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Belgia	BASF Antwerpen NV	Antwerpen	230000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Lanxess Antwerpen NV	Antwerpen	340000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Prayon SA	Engis	165000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	PVS Chemicals Belgium NV	Gent	70000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Misa Eco Services Sulfurique	Gent (Rieme)	250000	Siarka/zużyty kwas/odpady	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /oleum/wodorosiarczan sodu
	Sadaci	Gent	22000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Tessengerlo Group	Ham	365000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Umicore	Hoboken	76000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Balen	384000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Bułgaria	Cumerio	Pirdop	1000000	Gaz odlotowy	
	KCM	Plovdiv	110000	Gaz odlotowy	
	OCK	Kardjali	35000	Gaz odlotowy	
Szwajcaria	SF Chemie	Basel	85000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
Chorwacja	Petrolkemija	Kutina	495000	Siarka	
Republika Czeska	Synthesia	Pardubice	76000	Siarka/zużyty kwas	
Niemcy	Xstrata Zink GmbH	Nordenham	210000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Berzelius Stolberg GmbH	Stolberg	100000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	BASF	Ludwigshafen	610000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Lanxess AG	Leverkusen	160000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Leverkusen	20000	Zregenerowany	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Dormagen	94000	Zregenerowany	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Degussa AG	Marl	50000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Wesseling	120000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Worms	230000	Zregenerowany	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Mannheim	65000		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Deutsche Steinkohle AG	Botrop	15000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum	

	DOMO Caproleuna GmbH	Leuna	260000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Grillo-Werke AG	Frankfurt	258000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Tronox	Uerdingen	65000	Piryt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
			25000	Siarka	
	Metaleurop Weser GmbH	Nordenham	50000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Norddeutsche Affinerie AG	Hamburg	1300000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	PVS Chemicals Germany GmbH	Kelheim	120000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Ruhr-Zink	Datteln	200000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Sachtleben Chemie GmbH	Duisburg	500000	siarka, piryt, recycling chlorku sodu (filtersalt)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
Hiszpania	Atlantic Copper	Huelva	1350000	Wytapianie miedzi	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Asturiana de Zinc	Aviles(Asturias)	730000	Wytapianie cynku	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Fertiberia SA	Huelva	890000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	UBE Chemicals	Castellón	90000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Befesa Desulfuracion SA	Luchana-Barakaldo	320000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
Finlandia	Boliden HarjavaltaOy	Harjavalta	660000	Wytapianie miedzi i niklu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Kemira Oy	Kokkola	320000	Prażenie cynku	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	530000	Piryt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Kemira Oy	Pori	220000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Francja	Rhodia Eco Services Sulfurique	Les Roches	250000	Siarka/zużyty kwas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i regeneracja
	Lyondell	Le Havre	275000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Thann	45000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Huntsman	Calais	300000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		St. Mihiel	300000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Grand Paroisse	Bordeaux	90000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Albemarle	Port de Bouc	20000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Pierre Benite	165000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Arkema	Pau	35000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

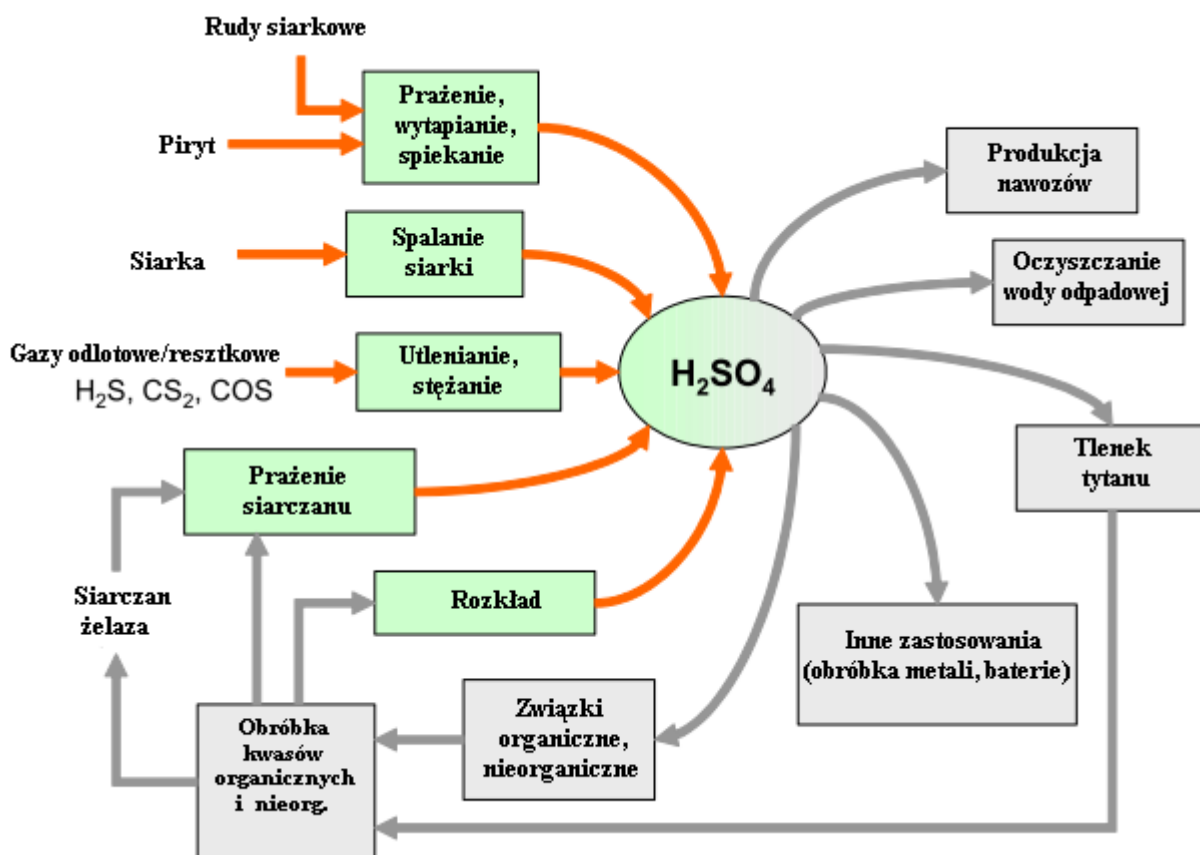


		Carling	155000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i regeneracja
	Umicore	Auby	200000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Clariant	Lamotte	130000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , oleum i SO <sub>2</sub>
Grecja	Phosphoric Fertilizers Industry SA	Kavala	180000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
			280000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Thessaloniki	130000	Siarka	
			225000	Siarka	
Włochy	Nuova Solmine S.p.A	Scalino(GR)	600000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Nuova Solmine	Serravalle Scrivia (AL)	60000	Zregenerowany	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Marchi Industriale	Marano Veneziano(VE)	90000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Portovesme s.r.l.	Porto Vesme(CA)	400000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	ENI S.p.a	Gela(CL)	180000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
			120000	Nie podano	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	ERG-Priolo	Priolo(SR)	30000	Zregenerowany	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Ilva-TA	Taranto(TA)	20000	Nie podano	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Fluorsid	Macchiareddu (CA)	100000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Macedonia	Zletlovo	Titov Veles	132000	Spiekanie	
Holandia	Zinifex Budel Zink BV	Budel	380000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	DSM Fibre Intermediates B.V.	Geleen	400000	Siarka	Oleum
	Climax	Rotterdam	40000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Corus	Velsen	18000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Norwegia	New Boliden	Odda	195000	Gaz odlotowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Falconbridge Nikkelverk A/S	Kristiansand	110000	Siarczek niklu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Portugalia	Quimitecnica SA	Barreiro-Lavradio	25000	Odsiarczanie w zakładzie produkcji amoniaku	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Rumunia	Sofert	Bacau	200000	Siarka	
Szwecja	Kemira Kemi AB	Helsingborg	360000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	New Boliden	Skelleftehamn	640000	Wytapianie miedzi i	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

				ołowiu	
Serbia	RHMK Trepca	Mitrovica		Wytapianie ołowiu i cynku	
	Sabac	Sabac		Ołów i wytapianie	
Słowenia	Cinkarna Celje d.d.	Celje	150000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Wielka Brytania	Degussa	Knottingley(Yorks)	30000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	INEOS Enterprises	Runncorn Site	280000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
	Rhodia Eco Services Ltd	Staveley	117000	Siarka	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i oleum
Turcja	Bagfas	Bandyрма	500000	Siarka	
	Tugasas	Samsun	214000	Piryt	
	Etibor	Bandyрма	240000	Piryt	
	Black Sea Copper	Samsun	282000	Gaz odlotowy	

**Tabela 50: Producenci kwasu siarkowego zrzeszeni w ESA lub powiązani z ESA [154, TWG on LVIC-AAF]**

Rysunek 4.2 przedstawia przegląd głównych surowców, odbiorców i obiegu  $H_2SO_4$ . Tabela 4.3 przedstawia podział produkcji  $H_2SO_4$  w zależności od źródła  $SO_2$ . Kwas ten stosuje się głównie w przemyśle nawozów fosforowych. Inne zastosowania  $H_2SO_4$  to rafinacja ropy naftowej, produkcja pigmentów, wytrawianie stali, ekstrakcja metali nieżelaznych oraz produkcja środków wybuchowych, detergentów (proces sulfonowania związków organicznych), tworzyw sztucznych oraz włókien sztucznych. Przemysł chemiczny również używa różnych ilości kwasu siarkowego do specjalnych celów w procesie produkcji barwników, leków oraz związków chemicznych fluoru.



Rysunek 25: Przegląd głównych surowców, konsumentów oraz schemat obiegu  $H_2SO_4$   
Rysunek powstał w oparciu o [58, TAK-S, 2003]

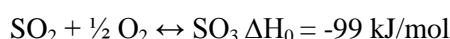
Źródło $SO_2$	Rozkład procentowy [%]
Siarka	43,7
Metale nieżelazne	39,0
Regeneracja $H_2SO_4$	7,5
Piryt	4,2
Odzyskiwanie i inne	5,6

Tabela 51: Rozkład procentowy produkcji  $H_2SO_4$  w 2005 roku w zależności od źródła  $SO_2$   
[154, TWG on LVIC-AAF]. Tabela dotyczy krajów UE-25 oraz Norwegii i Szwajcarii.

## 4.2 Wykorzystywane procesy i techniki

### 4.2.1 Przegląd

Rysunek 4.3 przedstawia przegląd produkcji  $H_2SO_4$ . Związek ten produkowany jest z  $SO_2$ , który uzyskiwany jest z różnych źródeł (patrz Sekcja 4.2.3), takich jak spalanie siarki elementarnej lub prażenie siarczków metali.  $SO_2$  często przereagowywany jest w obecności katalizatora do  $SO_3$  w stanie gazowym w reakcji równowagi chemicznej:

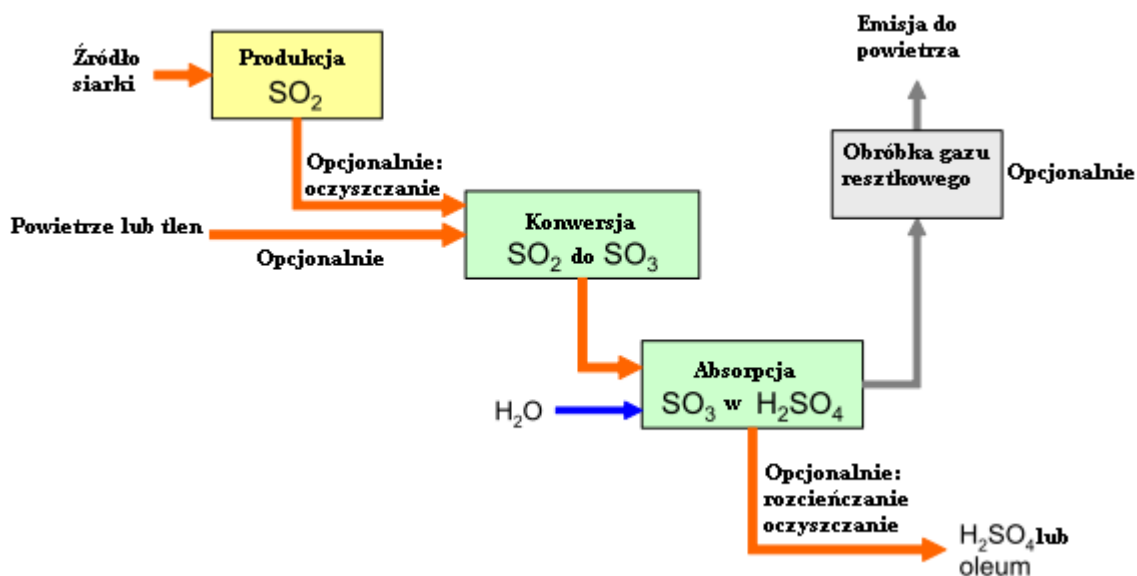


Stopień konwersji można opisać następującym wzorem:

$$\text{Stopień konwersji} = \frac{SO_{2 \text{ in}} - SO_{2 \text{ out}}}{SO_{2 \text{ in}}} \times 100(\%)$$

Przy maksymalizacji tworzenia  $SO_3$  bierze się pod uwagę zarówno zależności termodynamiczne jak i stechiometryczne. Optymalizacja równowagi musi przebiegać w myśl reguły przekory Le Chateliera i Brauna, która mówi, że jeśli na układ działa bodziec, układ ten odpowiada w taki sposób by przeciwdziałać bodźcowi. Bodźcem nazwać można, na przykład, zmianę temperatury, ciśnienia lub stężenia substratu reakcji. Aby zwiększyć do maksimum tworzenie w układach  $SO_2/SO_3$  można skorzystać z poniższych technik:

- z uwagi na egzotermiczny charakter reakcji, obniżenie temperatury poprzez usunięcie ciepła może sprzyjać tworzeniu  $SO_3$
- zwiększenie stężenia tlenu
- usuwanie  $SO_3$  (podobnie jak w przypadku podwójnej absorpcji)
- zwiększenie ciśnienia
- wybór katalizatora, tak aby obniżyć temperaturę roboczą (równowaga)
- dłuższy czas reakcji.



Rysunek 26: Schemat produkcji  $H_2SO_4$   
Rysunek powstał w oparciu o [58, TAK-S, 2003]

Optymalizacja całości systemu wymaga utrzymania równowagi między szybkością reakcji a jej równowagą. Jednak zachowanie optymalnych warunków zależy również od stężenia  $\text{SO}_2$  w gazie surowym oraz jego zmienności, dlatego też każdy proces jest mniej lub bardziej określony przez konkretne źródło  $\text{SO}_2$ .

Do tej pory stosowano dwa główne rodzaje konwerterów wykorzystujące:

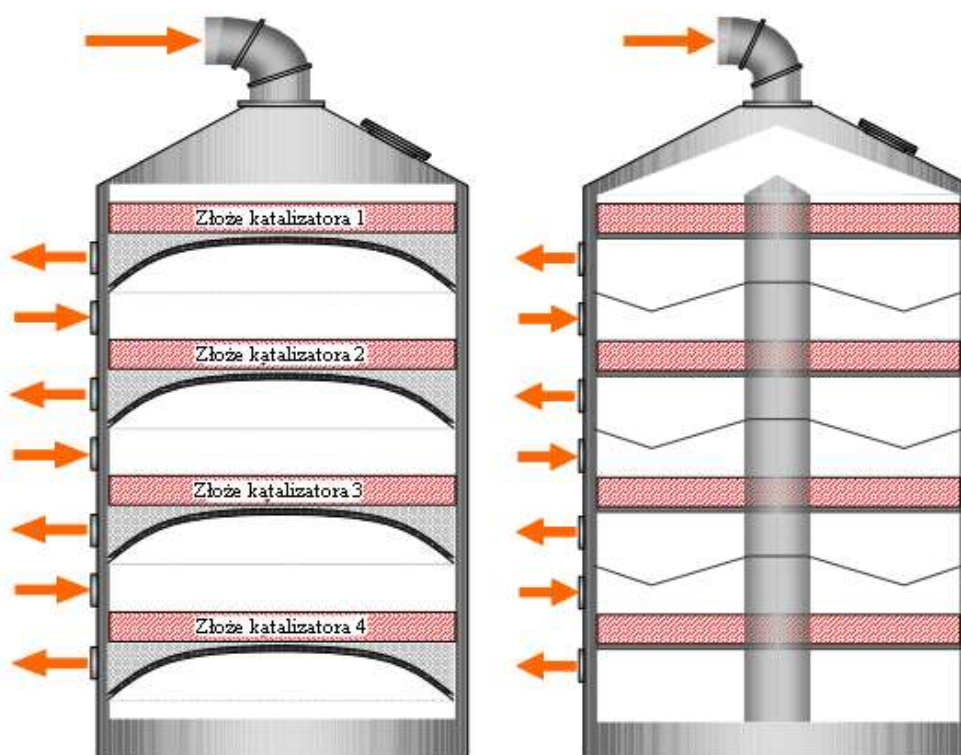
- wykonane z cegieł podparcy w kształcie łuku
- żeliwne dźwigary i kolumny (wciąż bardzo popularne w Ameryce Północnej).

Nowsze konwertery wykorzystują

- centralną rurę rdzeniową
- jeden lub kilka zintegrowanych wymienników ciepła (z wymiennikiem ciepła umieszczonym w rurze rdzeniowej lub „owiniętym” wokół zewnętrznego płaszcza komory konwertera)

W konwencjonalnych konwerterach płaszcz wykonany jest ze stali kotłowej najwyższej jakości, a wewnątrz wyłożone jest ceglami oraz pomalowane aluminium, aby chronić materiał przed tworzeniem się kamienia. Ogromną zaletą komory wyłożonej ceglami jest wysoka odporność na ciepło, która sprzyja dłuższemu czasowi zamknięcia bez ogrzewania wstępnego. Wadą starszych łuków wykonanych z cegieł jest ich porowatość, z powodu której gaz procesowy może omijać absorber pośredni (patrz również Sekcja 4.4.6 „Wymiana konwerterów wykorzystujących łuki wykonane z cegieł”).

Nowsze konwertery wykonane są ze stali nierdzewnej typu 304 lub 321, która zapewnia długą trwałość. Wyższy koszt stali nierdzewnej jest równoważony przez niższą wagę oraz mniejszą grubość ścian. Rysunek 4.4 przedstawia schemat budowy konwerterów wykorzystujących łuki ceglane oraz rury rdzeniowe.



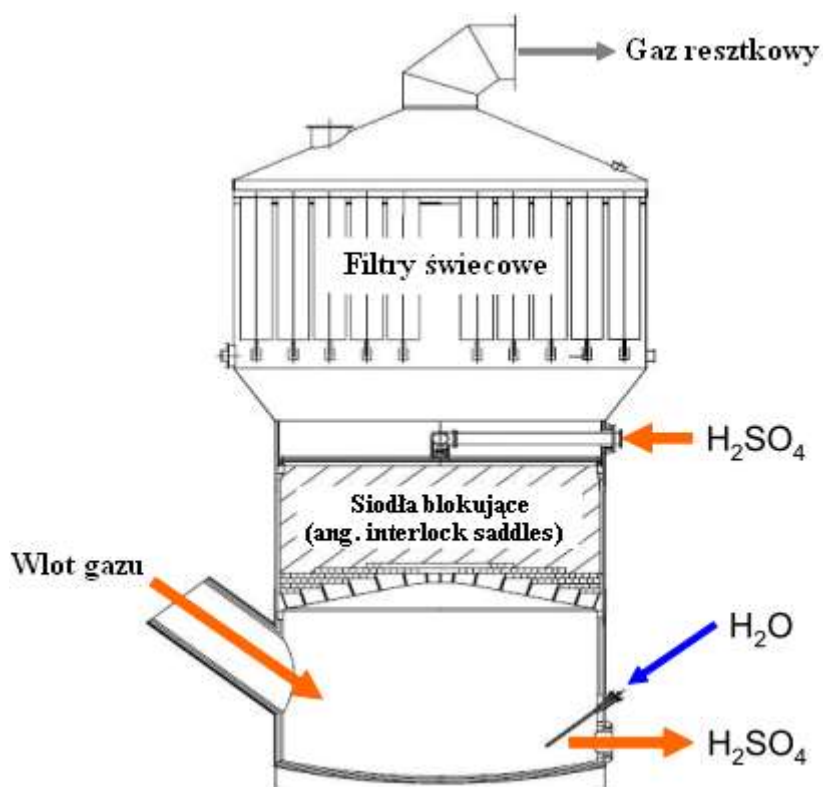
**Rysunek 27: Schemat budowy konwerterów wykorzystujących luki ceglane (lewy) oraz rury rdzeniowe (prawy)**

Rysunek powstał w oparciu o [67, Daum, 2000]

**Ostatecznie** kwas siarkowy uzyskiwany jest w procesie absorpcji  $\text{SO}_3$  w wodzie dając  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu przynajmniej 98 %. Przykładowy absorber został przedstawiony na Rysunku 4.5. Wydajność procesu absorpcji zależy od:

- stężenia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w cieczy absorbującej (98,5 – 99,5 %)
- zakresu temperatur cieczy (zwykle 70 – 120 °C)
- techniki rozprowadzania kwasu
- wilgotności surowego gazu (mgiełka przechodzi przez urządzenie absorpcyjne)
- filtru mgiełki
- temperatury gazu wchodzącego
- współprądowego lub przeciwprądowego kierunku strumienia gazu w cieczy absorbującej.

Związek między poziomem  $\text{SO}_2$  a konkretną zawartością  $\text{SO}_2$  w gazie resztkowym, patrz Sekcja 4.3.



**Rysunek 28: Przykład absorbera do absorpcji ostatecznej**

Rysunek powstał w oparciu o [68, Outokumpu, 2006]

Emisja  $\text{SO}_3$  zależy od:

- temperatury gazu opuszczającego absorpcję
- budowy oraz sposobu pracy absorbera do absorpcji ostatecznej
- sprzętu do oddzielania aerozoli  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- mgiełki kwasowej powstającej w obecności pary na wyższym szczeblu procesu (przed absorberem)
- całkowitej wydajności absorpcji

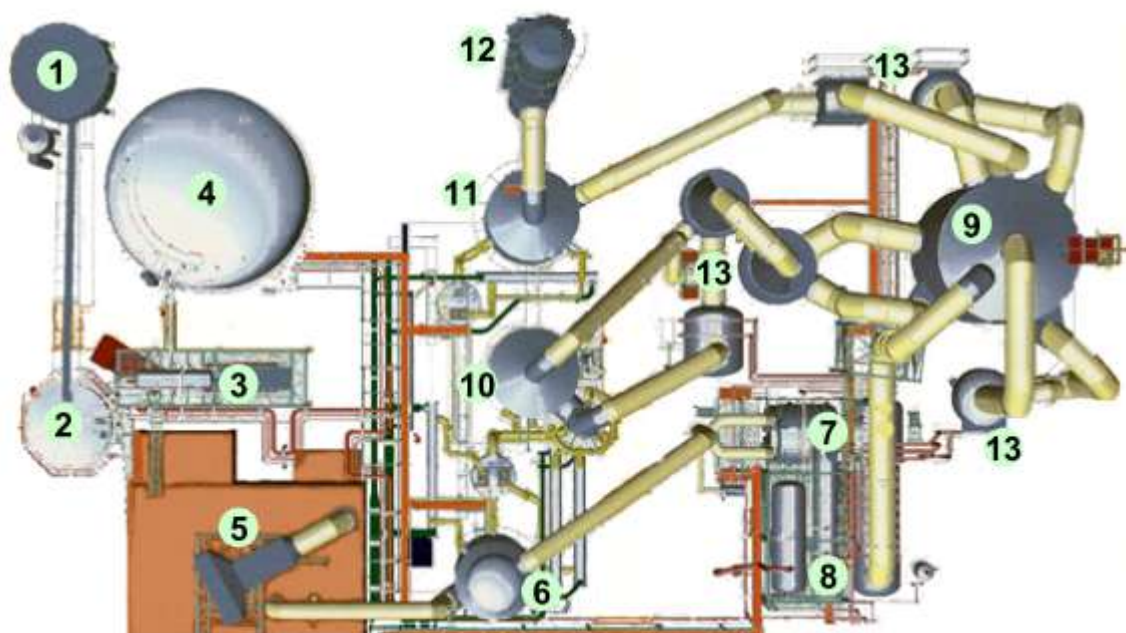
Rysunek 4.6 przedstawia schemat zakładu produkcji kwasu siarkowego. Przykład pokazuje zakład wykorzystujący spalanie siarki w procesach podwójnej kontaktowe katalizy / podwójnej absorpcji:

1. magazynowanie siarki w stanie stałym
2. topienie siarki
3. filtracja siarki w stanie ciekłym
4. magazynowanie siarki w stanie ciekłym
5. filtr powietrza i tłumik
6. suszarnia powietrza
7. spalanie siarki, dwa palniki z oddzielnym dopływem powietrza
8. waleczak, zbiornik z wodą zasilającą, kocioł odzyskowy
9. konwerter
10. absorber pośredni
11. absorber do absorpcji ostatecznej
12. komin
13. wymienniki ciepła, podgrzewacze oraz przegrzewacz wody

Rozwój wielu procesów produkcji kwasu siarkowego trwał latami. Rozwój ten zależny był od dużej ilości źródeł surowego materiału, z którego powstaje  $\text{SO}_2$ . Bardziej szczegółowy opis rzeczonych procesów znajduje się w:

- Sekcji 4.4.1 „Absorpcja pojedyncza/pojedyncza kataliza”
- Sekcji 4.4.2 „Absorpcja podwójna/podwójna kataliza”
- Sekcji 4.4.8 „Proces katalizy metodą mokrą”
- Sekcji 4.4.9 „Proces katalizy połączoną metodą mokrą/suchą”.

Obróbka gazu resztkowego, patrz Sekcje 4.4.19 – 4.4.22



**Rysunek 29: Schemat przykładowego zakładu produkcji kwasu siarkowego (widok z góry)**  
[68, Outokumpu, 2006]

## 4.2.2 Katalizatory

Dowiedziano, że jedynie związki wanadu, platyna oraz tlenki żelaza wykazują satysfakcjonującą aktywność katalityczną do przeprowadzenia utleniania tlenku siarki. Obecnie stosuje się wyłącznie tlenek wanadu (V).

Katalizatory przemysłowe zawierają od 4 do 9 % w/w tlenku wanadu ( $V_2O_5$ ), stosowanego jako substancja aktywna, oraz aktywatory na bazie siarczanów metali alkalicznych, które w warunkach pracy tworzą płynną mieszanę, gdzie zachodzi reakcja. Normalnie jako promotor stosuje się siarczan potasu, ale w ostatnich latach wykorzystuje się również siarczan cezu, który obniża temperaturę topnienia, a to oznacza że katalizator może być stosowany w niższych temperaturach. Nośnikiem katalizatora są różne formy krzemionki.

Nośnik katalizatora jest mieszany razem, tak aby utworzyć pastę, z której wytłacza się podłużne pastylki, pierścienie lub gwiazdki, które następnie się praży w wysokich temperaturach. Katalizatory w kształcie pierścienia, obecnie najpopularniejsze, zapobiegają wysokiemu spadkowi ciśnienia i są mniej czułe na nagromadzenie pyłu.

W zastosowaniu przemysłowym niższy zakres temperatur wynosi 410 – 440 °C dla konwencjonalnego katalizatora oraz 380 – 410 °C dla katalizatorów na bazie cezu. Wyższy zakres temperatury wynosi 600 – 610 °C – powyżej można całkowicie utracić aktywność katalizatora w wyniku obniżenia powierzchni wewnętrznej. Średnia żywotność katalizatora wynosi w przybliżeniu 10 lat i określana jest na podstawie regularnej kontroli strat przeprowadzanej w celu usunięcia pyłu.

Patrz również Sekcje 4.4.4 „Wykorzystanie katalizatora aktywowanego cezem” oraz 4.4.12 „Zapobieganie utraci aktywności katalizatora”.



### 4.2.3 Źródła siarki oraz produkcja SO<sub>2</sub>.

Tabela 4.5 przedstawia przegląd głównych źródeł siarki do produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz niektóre cechy charakterystyczne gazów zawierających SO<sub>2</sub> powstających z tych źródeł.

#### 4.2.3.1 Spalanie siarki

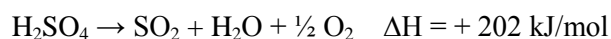
Siarka elementarna uzyskiwana jest w odsiarczaniu gazu ziemnego lub ropy naftowej w instalacji Clausa. Siarkę elementarną najlepiej dostarczać do zakładu w stanie ciekłym, ale robi się to również w stanie stałym (w temperaturach 140 – 150 °C), a jeśli zajdzie taka konieczność, również przefiltrowaną przed spalaniem.

Spalanie odbywa się w jednostopniowych lub dwustopniowych układach w temperaturach od 900 do 1500 °C. Spalarnia składa się z komory spalania, po której znajduje się kocioł odzysknicowy. Zawartość SO<sub>2</sub> w spalinach wynosi zwykle 18 % v/v, a zawartość O<sub>2</sub> jest niska (ale wyższa niż 3 %). Zawartość SO<sub>2</sub> w gazie wlotowym przed konwersją wynosi zwykle 7 – 13 %. Zwykle można ją zmienić poprzez rozcieńczanie powietrzem.

#### 4.2.3.2 Regeneracja zużytych kwasów

Zużyty kwas powstaje w procesach wykorzystujących H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub oleum w roli katalizatora (alkilowanie, nitrowanie, siarkowanie, itd.) lub w innych procesach, w których H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> używany jest do oczyszczania, osuszania lub usuwania wody.

**Rozkład termiczny** zużytego kwasu siarkowego do tlenku siarki odbywa się w warunkach utleniających w piecu w temperaturze około 1000 °C. Proces przebiega według następującego wzoru reakcji:



Zużyte kwasy rozpylane są, tak aby uzyskać dobry rozkład termiczny. Potrzebna do reakcji energia dostarczana jest poprzez podanie gorących gazów spalinowych. Dodatkowa objętość prowadzi do rozcieńczenia zawartości SO<sub>2</sub>. Można ją obniżyć poprzez ogrzewanie wstępne powietrza do spalania lub poprzez wzbogacanie O<sub>2</sub>.

**Rozkład redukcyjny** zużytego kwasu siarkowego do tlenku siarki odbywa się poprzez ogrzewanie zużytego kwasu siarkowego oraz zawartych w nim pozostałości w piecu obrotowym na złożu koksowym do temperatury 400 – 1000 °C. Zużyty kwas siarkowy rozkładany jest do SO<sub>2</sub>. Związki organiczne częściowo redukowane są do koksu, ale również, z uwagi na panujące warunki, przedostają się do spalin pod postacią tlenku węgla oraz lotnych związków organicznych. Związki nieorganiczne, takie jak Mg, Fe, Pb czy związki metali ciężkich, po reakcji znajdują się w koksie. Gazy spalinowe poddawane są utlenianiu termicznemu w temperaturze 1100 – 1300 °C przy wystarczającym czasie przebywania.

Zawartość SO<sub>2</sub> w gazach spalinowych zależy głównie od składu zużytych kwasów (zawartość wody oraz substancji organicznych) i waha się między 2 a 15 %. W celu zrównoważenia zawartości SO<sub>2</sub> oraz ograniczenia rozbieżności można podawać siarkę. Większość energii z gazu spalinowego zostaje odzyskana podobnie jak para w kotle utylizacyjnym. Gazy spalinowe zostają oczyszczone na następnych etapach

procesu, oczyszczone z mgły, osuszone oraz podgrzane na nowo zanim zostaną podane do konwertera.

Kolejną możliwością jest produkcja płynnego SO<sub>2</sub> lub wodorosiarczanu sodu jako produktu ubocznego zakładu produkcji kwasu siarkowego.

#### **4.2.3.3 Prażenie pirytu**

Piec o złożu fluidalnym jest najlepszym sprzętem do przeprowadzenia prażenia pirytu. Jest on lepszy od innych urządzeń pod względem technologii, wydajności oraz oszczędności. W procesie prażenia pirytu mającego na celu otrzymanie SO<sub>2</sub> powstają dwa produkty uboczne: tlenek żelaza oraz energia. Wyprodukowanie jednej tony kwasu wymaga 0,5 tony pirytu.

Z uwagi na heterogeniczny charakter pirytu, zawartość SO<sub>2</sub> w gazie może się z czasem zmieniać (zwykle 6 – 14 %, pozbawiony O<sub>2</sub>). Gazy poddawane są trzem lub czterem procesom oczyszczania wykorzystującym odpylacze cyklonowe, filtry workowe, płuczki oraz odpylanie elektrostatyczne. Woda odpadowa z płuczki poddawana jest oczyszczaniu przed odprowadzeniem. Czysty gaz poddawany jest rozcieńczaniu powietrzem (6 – 10 %) oraz osuszaniu przed podaniem do konwersji.

#### **4.2.3.4 Kwas zużyty w produkcji TiO<sub>2</sub> oraz prażenie siarczanów metali**

Kwas zużyty w produkcji TiO<sub>2</sub> poddawany jest ponownemu stężeniu w warunkach próżniowych oraz ogrzewaniu przy pomocy ciepła z dalszych instalacji zakładu produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Stężony kwas siarkowy wykorzystywany jest ponownie w produkcji TiO<sub>2</sub>, a strącone siarczany metalu poddawane są rozkładowi.

Rozkład siarczanów, np. siarczanu żelaza, przeprowadza się w piecach półkowych, piecach obrotowych, piecach o złożu fluidalnym w temperaturze >700 °C w obecności siarki elementarnej, pirytu, koksu, plastiku, smaru, lignitu, węgla kamiennego lub ropy w roli kompensatora paliwa. Zawartość SO<sub>2</sub> w otrzymanych gazach zależy od rodzaju paliwa; po oczyszczeniu i suszeniu zawartość SO<sub>2</sub> wynosić będzie w przybliżeniu 6%. Zmienność SO<sub>2</sub> wraz z upływem czasu się zwiększa.

Heptahydrat zostaje odwodniony w temperaturze 130 – 200 °C przy użyciu gazów spalinyowych w suszarkach rozpryskowych lub w suszarkach o złożu fluidalnym do monohydratu lub hydratu mieszanego w pierwszym etapie. W drugim etapie materiał poddawany jest rozkładowi w temperaturze około 900 °C. Gazy w tym procesie zawierają w przybliżeniu 7 % v/v SO<sub>2</sub>. Obecnie rozkład siarczanu żelaza w piecu o złożu fluidalnym służącym do prażenia pirytu jest często spotykaną praktyką. Siarka elementarna, węgiel lub ropa mogą zostać wykorzystane jako dodatkowe paliwa. Gaz zawierający CO<sub>2</sub> opuszczający piec zostaje poddany chłodzeniu w kotle utylizacyjnym do temperatury 350 – 400 °C, po czym puszcza się do układu oczyszczania gazu. Oczyszczony gaz podawany jest do zakładu produkcji kwasu siarkowego.

Mieszanka siarczanów amoniaku i metali oraz ostatecznie kwas siarkowy powstający w procesie stężenia odpadów kwasowych produkcji tlenku tytanu lub w siarkowaniu organicznym może również zostać poddany obróbce w reaktorze o złożu fluidalnym lub w piecu. W niektórych przypadkach siarczan żelaza jest rozkładany w piecach półkowych w obecności gazów powstających w wyniku spalania ropy lub gazu ziemnego.

### 4.2.3.5 Produkcja metali nieżelaznych

Przykładami są procesy metalurgiczne jak prażenie, wytapianie czy spiekanie rud w celu uzyskania metali, takich jak Cu, Zn czy Pb. Szczegółowy opis produkcji metali nieżelaznych znajduje się w [61, European Commission, 2003].

Wytapianie metali nieżelaznych stanowi 39 % produkcji  $H_2SO_4$  (patrz Tabel 4.3). Wiele siarczków metali, kiedy poddaje się je prażeniu w czasie procesu metalurgicznego, wytwarza gaz zawierający  $SO_2$ . Stężenie  $SO_2$  w gazie wchodzącym do zakład produkcji kwasu określa ilość gazu, który musi zostać poddany obróbce na każdą tonę siarki. Często bywa tak, że piece do wytapiania muszą zostać zaprojektowane z dużą rezerwą przepustowości, tak aby regulować wysoki i wahający się wypływ gazu z pieca do wytapiania. Ponadto istnieje minimalne stężenie  $SO_2$ , przy którym można poddawać gaz obróbce bez konieczności zwiększania liczby jej etapów. Tabela 4.4 przedstawia niektóre cechy charakterystyczne procesu metalurgicznego oraz ich wpływ na produkcję  $H_2SO_4$ .

Zmienność stężenia $SO_2$ na godzinę	Wpływ na stopień konwersji w procentach	Wahania $SO_2$ oraz $O_2$
>4 % v/v	-0,4	skrajnie wysokie
2 - 4 % v/v	-0,3	bardzo wysokie
1 - 2 % v/v	-0,2	wysokie
<1 % v/v	-0,1	niewielkie
	-0,2 % w czasie czyszczenia i kontroli	
	-0,2 % w czasie zmienności objętości przepływu >10 %	

**Tabela 52: Niektóre cechy charakterystyczne procesu metalurgicznego oraz ich wpływ na produkcję  $H_2SO_4$**

W zakładach produkcji miedzi zwykle wahania występują nie tylko w stężeniu  $SO_2$  w konwerterach, ale również w przepływie gazu, co spowodowane jest tym, że 30 % czasu pracy konwertera wykorzystywane jest na ładowanie i spuszczenie żużla. Pirometalurgiczna ekstrakcja miedzi opiera się na rozkładaniu złożonych minerałów składających się z siarczków miedzi i żelaza do prostszych siarczków miedzi, po czym przeprowadza się selektywne utlenianie, oddziela się żelazo pod postacią żużla i przeprowadza się ostateczne utlenianie pozostałej ilości siarczku miedzi. Proces ten określa się jako prażenie, wytapianie oraz przetwarzanie (obecnie bardzo często prażenie i wytapianie przeprowadza się jednocześnie). Proces wytapiania zawiesinowego jest obecnie jednym z najczęściej spotykanych procesów pirometalurgicznych.

Konwertery wykorzystywane są na szeroką skalę do wtlaczania powietrza lub wzbogaconego tlenem powietrza przez kamień miedziowy, w wyniku czego powstaje miedź konwertytorowa. Praktycznie cała siarka z koncentratów przechodzi do  $SO_2$ . Z koncentratu  $CuFeS_2$  można wyprodukować prawie jedną tonę siarki (dwie tony  $SO_2$ ) z każdej tony miedzi.

Rozwój procesów ekstrakcji miedzi zdominowany został przez dwa główne cele. Jednym z nich jest oszczędność energii oraz wykorzystanie do maksimum ciepła reakcji uzyskiwanego w procesie. Drugim celem jest konieczność zmniejszenia objętości gazu oraz zwiększenia stężenia  $SO_2$  w gazach metalurgicznych przy użyciu

wzbogacania tlenem, co podyktowane jest względami środowiskowymi. Gaz oczyszcza się poprzez chłodzenie, płuczkę oraz czyszczenie elektrostatyczne w celu usunięcia pyłu oraz  $\text{SO}_3$ .

#### 4.2.3.6 Inne źródła surowego gazu

Wiele gazów zawierających siarkę może zostać wykorzystana bezpośrednio lub po odpowiednim przetworzeniu jako substrat do produkcji  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Można wśród nich wyróżnić:

- różne gazy powstające w wyniku spalania lub konwersji katalitycznej  $\text{H}_2\text{S}$  oraz/lub  $\text{CS}_2$  lub  $\text{COS}$

Przykładem mogą być gazy resztkowe bogate w  $\text{H}_2\text{S}$  powstające **w piecu koksowniczym, w produkcji gazu syntezowego, w generatorach gazu oraz jednostkach hydroodsiarczania rafinerii, w gazach resztkowych z instalacji Clausa** lub w procesie produkcji **wiskozy**. Powstające w efekcie surowe gazy  $\text{SO}_2$  zawierają również wodę, którą należy odparować przed przejściem do produkcji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub poddać obróbce katalitycznej w warunkach mokrych (patrz Sekcje 4.4.8 oraz 4.4.9).

- gazy spalinowe ze spalania paliw zawierających siarkę [10, European Commission, 2005]

Jednym z przykładów jest metoda „Wellmana-Lorda”, która opiera się na usuwaniu  $\text{SO}_2$  z gazów spalinowych i wyłapywaniu gazu bogatego w  $\text{SO}_2$  do produkcji  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Metoda ta wykorzystuje absorpcję i desorpcję  $\text{SO}_2$  w roztworach  $\text{NaSO}_3$ .

Kolejnym przykładem jest metoda „Bergbau-Forschung” lub proces „węgla aktywnego”, również opierający się na usuwaniu  $\text{SO}_2$  z gazów spalinowych. Metoda ta wykorzystuje absorpcję oraz desorpcję  $\text{SO}_2$  przy użyciu węgla aktywnego, a wyłapywana mieszanka  $\text{SO}_2$ /powietrze wykorzystywana jest na niższych szczeblach produkcji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w obróbce katalitycznej w warunkach mokrych (patrz Sekcje 4.4.8 oraz 4.4.9).

- gazy zawierające do 90 %  $\text{SO}_2$  pochodzące z produkcji związków organicznych takich jak sulfoniany lub siarczyny mogą również zostać wykorzystane jako źródło  $\text{SO}_2$ , ale po usunięciu z nich związków organicznych.

W powyższych przypadkach proces produkcji kwasu siarkowego można uznać za dobry sposób na odzyskiwanie związków siarki z gazów resztkowych oraz na obniżenie ich emisji.

Źródło siarki/proces produkcji SO <sub>2</sub>		Zawartość SO <sub>2</sub> w gazie surowym % v/v	Zawartość SO <sub>2</sub> przed procesem % v/v	Zmienność zawartości SO <sub>2</sub> wraz z upływem czasu	Cechy charakterystyczne
Siarka elementarna		9-12	9-12	Bardzo niska	Czyszczenie surowego gazu nie jest niezbędne
Piryt		<15	8-10	Niska	Czyszczenie gazu surowego jest niezbędne, wysoka ilość pozostałości po spalaniu, która zwykle nie jest utylizowana
Metale nieżelazne	Miedź	1-20	1-12	Raczej wysoka, ze względu na nieciągłość procesu	Czyszczenie gazu surowego jest niezbędne, konwersja SO <sub>2</sub> jest niższa przy wyższych wahaniami zawartości SO <sub>2</sub> lub objętości gazu; zwiększenie zawartości SO <sub>2</sub> przy użyciu powietrza wzbogacanego O <sub>2</sub>
	Ołów (spiekany)	2-6	2-6		
	Ołów prażony/wytapiany	7 - 20	7-12		
	Cynk	5-10	5-10	Raczej niska	Czyszczenie gazu surowego jest niezbędne
Siarczan żelaza (II)		6-15	6-12	Wysoka	FeSO <sub>4</sub> jest poddawany obróbce wraz z rozcieńczonym kwasem z produkcji pigmentów
Kwas odpadowy zanieczyszczony organicznie; odpad kwasowy		5-10	5-10	Zależy od kwasu odpadowego, zwykle wysoka	Czyszczenie gazu surowego jest niezbędne; gaz odpadowy może zawierać nieopalone węglowodory → dopalanie termiczne
Gazy zawierające H <sub>2</sub> S <sup>xx</sup>		0,3-10 <sup>x</sup>	Zależy od procesu	Średnia, przy dodatkowym spalaniu siarki – niska	Mokre gazy surowe powstają w wyniku spalania H <sub>2</sub> S; gaz z pieca koksowniczego: H <sub>2</sub> S w stanie gazowym jest odseparowywany przy pomocy płuczki
Spaliny z paliw kopalnianych zawierających siarkę		0,1-6	Zależy od procesu	Niska lub wysoka	Niska zawartość SO <sub>2</sub> , duże objętości gazu odpadowego

<sup>x</sup> Wyższa zawartość SO<sub>2</sub> przy spalaniu siarki    <sup>xx</sup> gaz z pieca koksowniczego, kwas odpadowy z kąpieli (*ang. spinning bath*), gazy z obróbki gazu ziemnego oraz ropy naftowej

**Tabela 53: Główne źródła siarki oraz ich cechy charakterystyczne**  
[57, Austrian UBA, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF]

## 4.2.4 Obróbka gotowego kwasu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

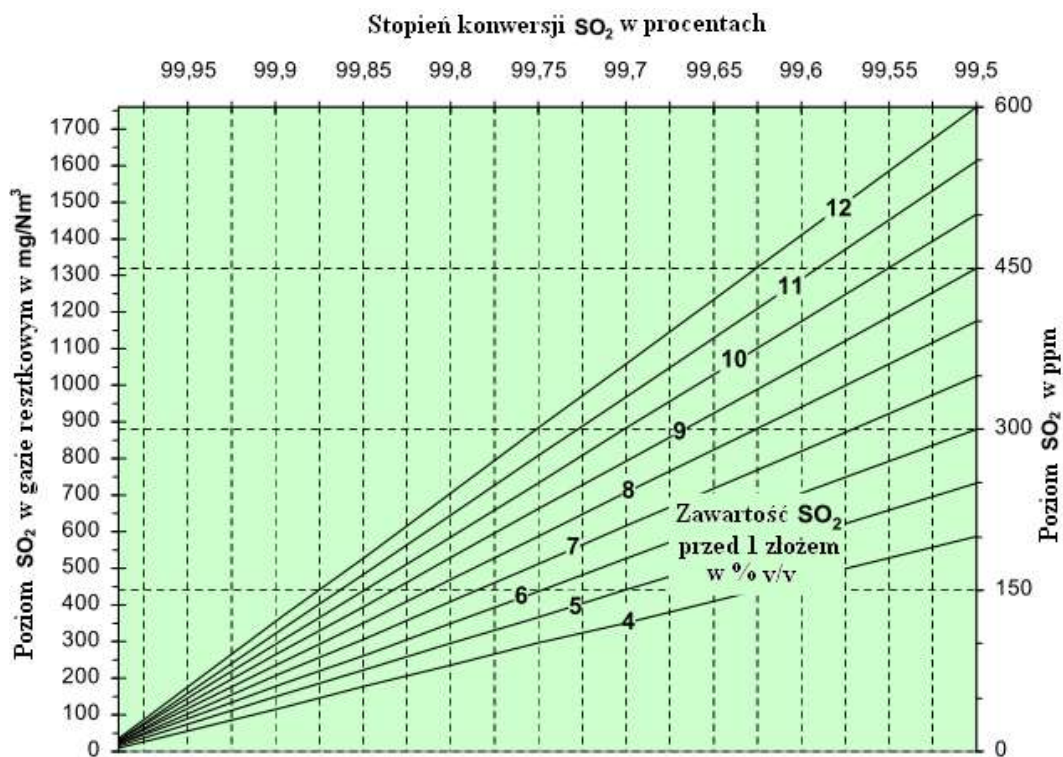
Tabela 4.6 przedstawia przegląd sposobów obróbki gotowego kwasu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Obróbka	Opis	Zanieczyszczenia gazu spalinowego	Zastosowanie		
Rozcieńczanie	Gotowy kwas 94 %, 96 % lub 98.5 - 99.5 % rozcieńczany jest wodą lub kondensatem parowym, aż do uzyskania normalnego stężenia rynkowego/użytkowego (25 – 99 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). Rozcieńczanie przeprowadza się stopniowo („kwas do wody, nie odwrotnie!”) lub mieszając na bieżąco	Brak			
Odpędzanie SO <sub>2</sub>	Gończy kwas poddawany jest odpędzaniu powietrzem w celu obniżenia stężenia rozpuszczonego SO <sub>2</sub> do poziomu poniżej 30mg/kg. Gaz spalinowy powraca do procesu przeprowadzanego metodą kontaktową	Brak			
Usuwanie cząstek stałych	Kwas siarkowy może, po zamknięciu zakładu w celu przeprowadzenia prac konserwatorskich, zawierać zanieczyszczenia stałe powstające z nierozpuszczalnych siarczanów żelaza lub krzemianów z wyłożenia (pieca) lub wypełniacza. Usuwanie przeprowadza się przy użyciu sprzętu konwencjonalnego. Filtrowanie również przeprowadza się w punkcie zlewowym do cystern samochodowych lub kolejowych.	Brak			
Denitryfikacja	Chemikalia redukujące dodaje się w równych ilościach, tak aby wchodziły w reakcję z NOHSO <sub>4</sub> (kwas nitozylosiarkowy), dając azot oraz związki N <sub>x</sub> O <sub>x</sub> .	Mocznik	Absorber/zbiornik	N <sub>2</sub>	Ograniczone do <80 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Siarczan dihydrazyny (roztwór 40 %)	Absorber/zbiornik	N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O	Kwas oraz oleum
		Kwas amidosulfonowy (roztwór 15 %), siarczan hydroksyalaminy	Absorber/zbiornik	N <sub>2</sub>	Ograniczone do 50 – 99,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Kwas nasycony SO <sub>2</sub>	78 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /oddzielna kolumna	N <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	Ograniczone bilansem wodnym
Odbarwianie "Bielenie kwasu"	Kwas z zakładów wytapiania i przeprowadzających recykling może zawierać związki węgla, co spowodować może jego czarne zabarwienie	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Absorber/zbiorniki	Brak	Ogólne
Usuwanie rtęci	Proces Bolchem	W 99 % kwasu związki rtęci utleniają się do HgO. Po przeprowadzeniu rozcieńczenia do około 80 %, rtęć strącana jest przy pomocy roztworu tiosiarczanu pod postacią HgS oraz usuwana przy pomocy pracy filtracyjnej. W zależności od zawartości NO <sub>x</sub> w kwasie, można osiągnąć stężenie Hg rzędu 0,05 ppm. W zależności od bilansu wodnego oczyszczony kwas wykorzystywany jest również do mieszania kwasu absorpcyjnego.			
Metoda Superlig	Absorpcja Hg w wymiennikach jonowych zawierających eter koronowy	Dzięki tej metodzie można osiągnąć stężenie Hg w wysokości 0,1 ppm			
Metoda Toho zinc	Dodawanie jodku potasu do 93 % kwasu oraz strącanie HgI <sub>2</sub>	Niezbędna jest temperatura kwasu bliska 0 °C.			

Tabela 54:

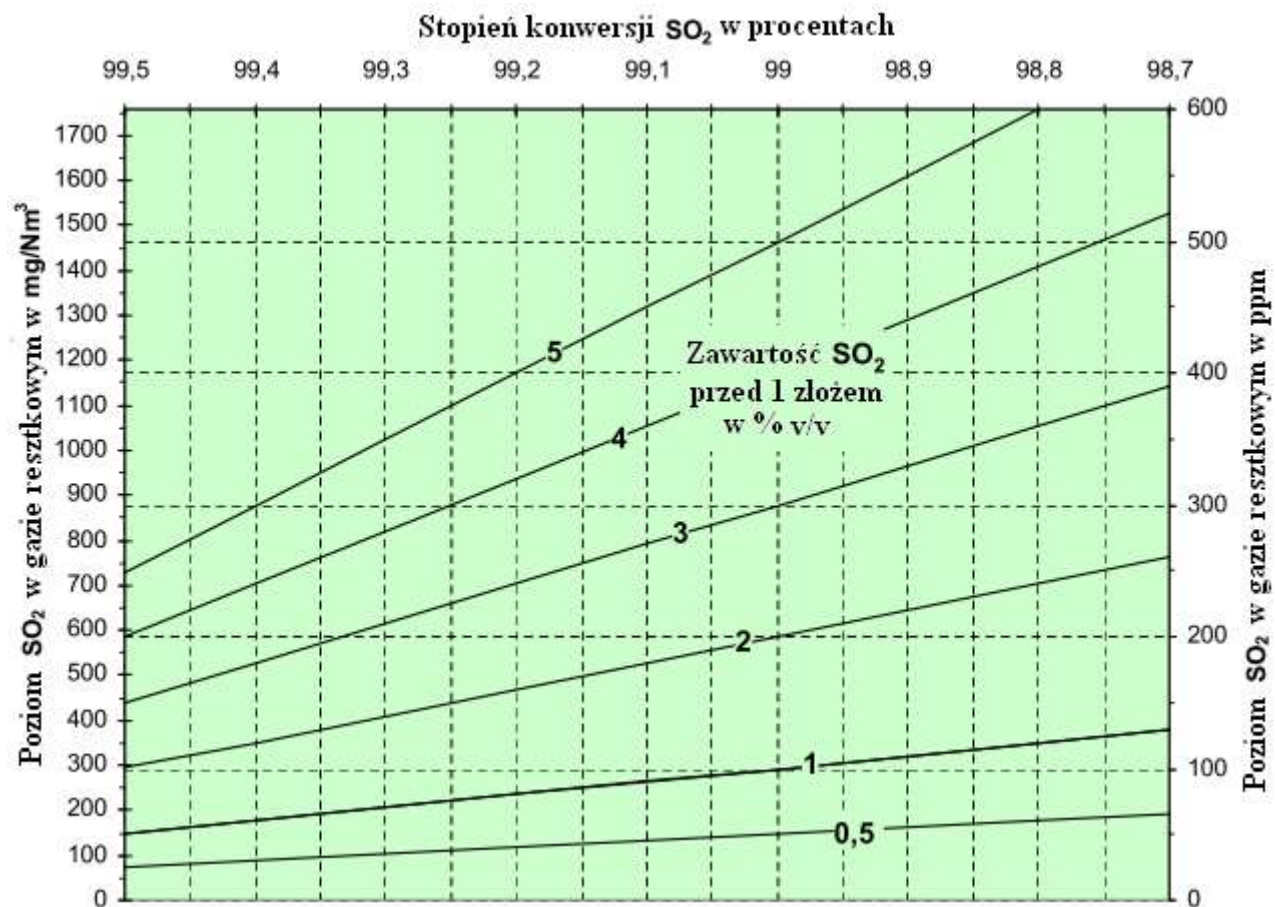
### 4.3 Obecny poziom emisji i zużycia

Rysunek 4.7 oraz Rysunek 4.8 przedstawiają związek między poziomem  $\text{SO}_2$  w gazach resztkowych a stopniem konwersji  $\text{SO}_2$ . Rysunek 4.9 przedstawia związek między ilością jednostkową  $\text{SO}_2$  w gazach resztkowych a stopniem konwersji  $\text{SO}_2$ . Tabela 4.7 przedstawia osiągnięty stopień konwersji oraz poziomy emisji  $\text{SO}_2$ . Tabela 4.8 przedstawia osiągnięte poziomy emisji  $\text{SO}_2$  do atmosfery, Tabela 4.9 podaje przykładowe dane dotyczące ścieków powstających w czasie produkcji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  przed poddaniem ich oczyszczaniu. Tabela 4.10 przedstawia ilości odpadów stałych powstających w procesie produkcji kwasu siarkowego.



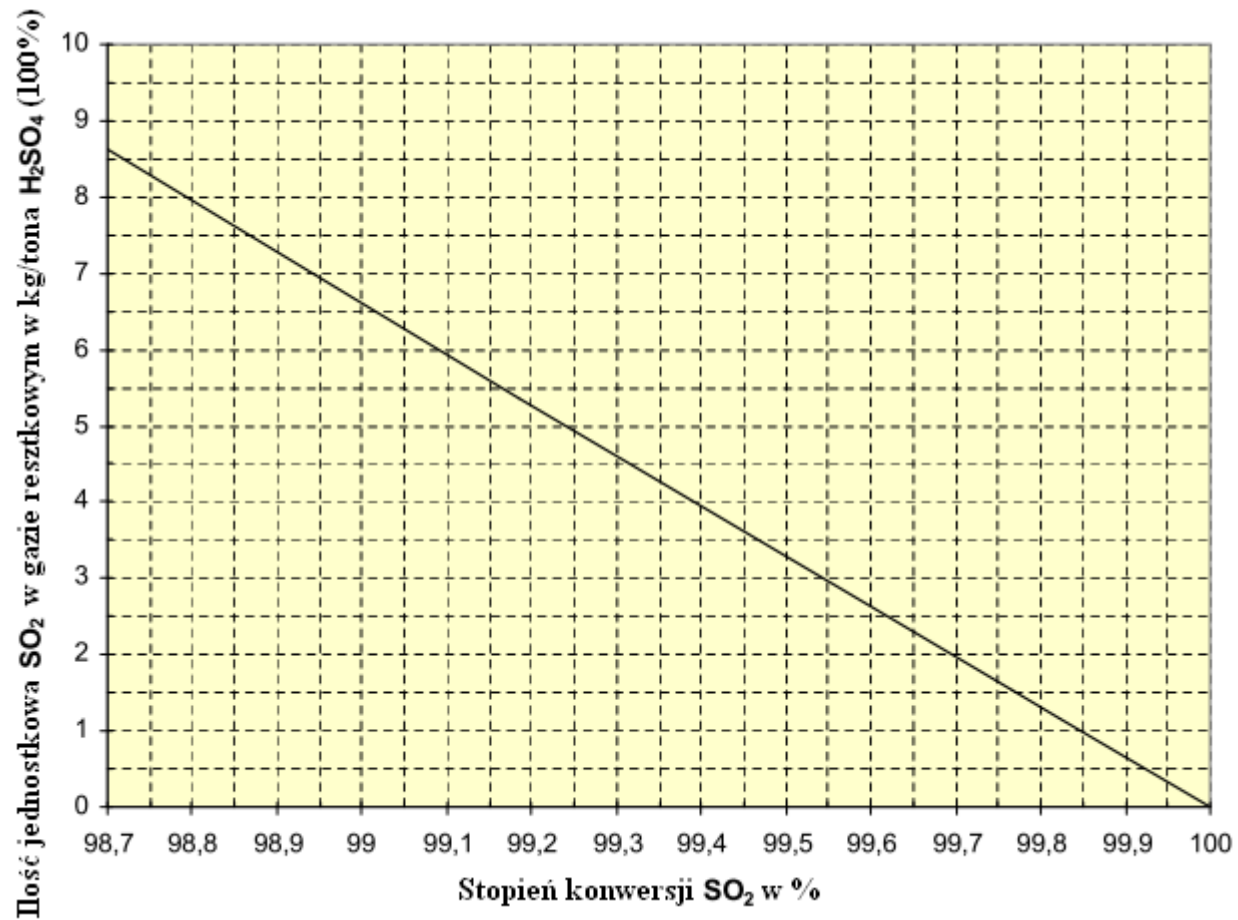
Rysunek 30: 99,5 – 99,9 % stopień konwersji oraz poziom  $\text{SO}_2$  w gazie resztkowym w zależności od zawartości  $\text{SO}_2$  przed 1 złożem

Rysunek powstał w oparciu o [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003] i odnosi się głównie podwójnego działania kontaktowego/podwójnej absorpcji, patrz Sekcja 4.4.2. Przypis: przy konwersji z  $\text{ppm}$  do  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  wykorzystano współczynnik 2,93



**Rysunek 31: 98,7 – 99,5 % stopień konwersji oraz poziom SO<sub>2</sub> w gazie resztkowym w zależności od zawartości SO<sub>2</sub> przed 1 złożem**  
 Rysunek powstał w oparciu o [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003] i odnosi się głównie do innych procesów niż podwójne działanie kontaktowe/podwójna absorpcja





Rysunek 32: Związek między stopniem konwersji SO<sub>2</sub> a ilością jednostkową SO<sub>2</sub> w gazie resztkowym  
Rysunek w oparciu o [57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

Wydajność w tym 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /dzień	Źródło SO <sub>2</sub>	Rodzaj procesu / układu obniżania zawartości	Liczba złoź	Czy katalizator jest aktywowany cezem?	Zawartość SO <sub>2</sub> % v/v przy wlocie	Zmienność SO <sub>2</sub> przy wlocie	Stopień konwersji %	Emisja SO <sub>2</sub>		Źródło
								mg/m <sup>3</sup>	kg/t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
20	H <sub>2</sub> S gazy z pieca koksowniczego	Pojedynczy kontakt	4	•	2		99,5	430	4,5	VOEST Linz
690	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	4		9,5		99,7-99,8	600 - 700	2,1	Donau Chemie
66	Siarka elementarna + gazy bogate w siarkę z produkcji wiskozy	Połączony mokry/suchy podwójny kontakt	4		8		99,8	500	1,18	Lenzing AG
146	Siarka elementarna + ubogie i bogate w siarkę gazy z produkcji wiskozy	Proces katalityczny na mokro + płuczka H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2		5,9		98,8 99,9 <sup>xxx</sup>	170		Lenzing AG (nowa linia)
270	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	4		11-11,5		99,8	810	1,4	Lenzing AG
17	Gazy bogate w siarkę z produkcji wiskozy	Proces katalityczny na mokro (pojedyncza warstwa katalizatora), strącanie elektrostatyczne na mokro (WESP)	1		8400 mg/Nm <sup>3</sup>		99	120	9	Glanzstoff Austria
850	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	4	•	10,5-11,5		99,7-99,8		1,7	INEOS Enterprises
2000	Zużyty kwas, prażenie siarczanu	Podwójny kontakt	4		<8,0		99,5-99,7			Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg
1300	Ruda miedzi	Podwójny kontakt	5	•	5-12		99,8			Norddeutsche Affinerie
1300	Ruda miedzi	Podwójny kontakt	4	•	5-12		99,7-99,8			
1300	Ruda miedzi	Podwójny kontakt	4	•	5-12		99,7-99,8			
750	Ruda cynku	Podwójny kontakt	4	•			99,7-99,8			Ruhr Zink GmbH

750	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	4				99,7-99,8			Grillo Werke, Frankfurt
600	Zużyty kwas, FeSO <sub>4</sub> , piryt	Podwójny kontakt	5				99,7-99,8			Kerr McGee, Krefeld
768	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	5				99,8-99,9			Domo Caproleuna GmbH
400	Zużyte kwasy	Podwójny kontakt + płuczka H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4				99,7-99,8	<8 (1100 przed płuczka)		Degussa AG (Rohm), Wesseling
650	Zużyte kwasy	Podwójny kontakt	5				99,6-99,7			Degussa AG (Rhom), Worms
435	Siarka elementarna, zużyte kwasy	Podwójny kontakt	4	•			99,83 -99,87			Lanxess Deutschland GmbH
980	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	4	•	10-11		99,7-99,8	400 - 600	0,78-1,18	Lanxess, Antwerp
330	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	4		8-11		99,6-99,7		<2,8	Clariant, Lamotte
1750	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	4		10,5-11,5		99,7-99,8	700 - 800	1,4-1,6	Nuova Solmine
250	Siarka, SO <sub>2</sub> w stanie gazowym	Podwójny kontakt	4				99,8			SFChem, Pratteln
590	Ruda cynku	Podwójny kontakt	4		5-8,5		99,5-99,7			Xstrata Zink GmbH
200	Siarka elementarna	Pojedynczy kontakt	4	•			99,1			PVS Chemicals
	Wytapianie miedzi	Podwójny kontakt	4	•	13,1		99,91 (plan)			LG Metals, Korea
	Wytapianie miedzi	Podwójny kontakt	4	•	14		99,95 (plan)			Kennecott, Utah
320	Prażenie ołowiu, QSL oraz utlenianie	Podwójny kontakt	4	• (2 złoża)	12		99,6-99,7	<480		Berzelius Metallhuten GmbH, Stolberg
910										Boliden, Szwecja
540	Siarka elementarna	Pojedynczy kontakt + obróbka gazu resztkowego								Enichem, Włochy
339										Sarlux
1000	Ruda cynku	Podwójny	5	•	5-7,2	niska	99,92	<200		Zinifex, Budel

		kontakt								
900	Metalurgiczne	Podwójny kontakt		•						Asturiana de Zinc S.A.
1000	Siarka elementarna	Podwójny kontakt + płuczka H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	•	10		99,92 (99,98 z płuczka)	30 (250 przed płuczka)	0,15	Kemira Kemi, Helsingborg
1000	Siarka elementarna	Podwójny kontakt + układ odzyskiwania ciepła	4		11,5	stała	99,73	1083	1,77	Tessenderlo Chemie
		Pojedynczy kontakt + płuczka NH <sub>3</sub>					99,94	150		DSM, Geleen
1500	Siarka elementarna, zużyty kwas	Pojedynczy kontakt + płuczka NH <sub>3</sub>	4		6-10		99,6	685	2,39	Misa Eco
400	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	5				99,9			Fluorsid, Macchiareddu
1250	Ruda miedzi	Podwójny kontakt	5		5 - 10,2		99,7-99,8			Atlantic copper, Huelva
1735	Ruda miedzi	Podwójny kontakt	5	•	5-9		99,7			
600	Ruda miedzi	Podwójny kontakt	4		5-8,5		99,65	<1200		
2400	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	4		10,5-11,5		99,75		1,38	Fertiberia, Huelva
612	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	3/1		10	9-11	99,8-99,85	<500		BASF, Ludwigshafen
490	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	3/1		10	9-11	99,85-99,9	<500		
370	Zużyty kwas	Podwójny kontakt	2/2		7	5-8	99,5-99,6	<1300		
300	Zużyty kwas	Podwójny kontakt	2/2		7	5-8	99,5-99,6	<1300		
735	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	3/1		11,6		99,7-99,8			BASF, Antwerp
800	Siarka elementarna	Podwójny kontakt			11,5		99,6		2,6	Millennium, Le Havre
940	Siarka elementarna		5							Rontalde S.A., Bilbao
537	Złożony proces stopniowy wykorzystujący Pb,CuS	Podwójny kontakt	4	•	0-6,5	silna	99,5-99,7	1200		UMICORE, Hoboken
570	Ruda cynku	Podwójny kontakt	4		8-8,5		99,5-99,7	900 - 1200		UMICORE, Auby
320	Ruda cynku	pojedynczy kontakt + płuczka ZnO	4	•	5-6,5		98,8-99,1 (bez płuczki)	600 - 900 (z płuczka)		UMICORE., BalenK11

850	Ruda cynku	Podwójny kontakt	4	•	8,9-9,5		99,5-99,6	<1200		UMICORE, BalenK12
490	Metalurgiczne	Podwójny kontakt + płuczka H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								Newmont Gold, USA
400	Metalurgiczne	Podwójny kontakt + płuczka H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								CPM, Brazylia
895	Spiekanie Pb, prażenie ZnS	Proces przeprowadzany na mokro	2		6,5		98-99			OAo Kazzinc
1140	Wytapianie CuS	Proces przeprowadzany na mokro	2		6,5		98-99			ZAO Karabashmed
170	Prażenie MoS <sub>2</sub>	Proces przeprowadzany na mokro	3		1,40-3,75		99,6			Molibdenos y Metales (w fazie planowania)
		Płuczka NH <sub>3</sub>						210		[57, Austrian UBA, 2001]
	Siarka elementarna	Podwójny kontakt	4	•	11,5	stała	99,9	250		[57, Austrian UBA, 2001]
84	Gazy zawierające H <sub>2</sub> S z produkcji gazu syntezowego	Proces przeprowadzany na mokro					98			Amoniac de Portugal

**Tabela 55: Uzyskany stopień konwersji oraz poziom emisji SO<sub>2</sub> do atmosfery w procesie produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Układ obniżania zawartości	Emisja SO <sub>3</sub> oraz mgielki kwasowej H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Źródło
	mg/m <sup>3</sup>	kg/t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Filtry świecowe o wysokiej wydajności	25-35		Grillo-Werke AG, Frankfurt
	18		VOEST Linz
	10-15	0,01-0,02	Donau Chemie
	30	0,07	Lenzing AG
	<50	<0,08	Lenzing AG
Strącanie elektrostatyczne na mokro (WESP)	ilość niewykrywalna	ilość niewykrywalna	Glanzstoff Austria
	20-30		[57, Austrian UBA, 2001]
Filtr siatkowy	<100	<0,14	[58, TAK-S, 2003]
Filtry świecowe o wysokiej wydajności	<50	<0,07	
Płuczka gazu resztkowego			
Strącanie elektrostatyczne (ESP)	<20	<0,03	
		0,21	[6, German UBA, 2000] (kilka zakładów)
		0,053	
		0,056	
		0,017	
		0,061	
		0,031	
		0,094	
		0,08	
	28		
	35		
	42		

Tabela 56: Osiągnięte poziomy emisji SO<sub>3</sub> do atmosfery przy produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Źródło SO <sub>2</sub>	Zużyty kwas i sole z produkcji TiO <sub>2</sub>	Zużyty kwas i sole z produkcji TiO <sub>2</sub>
	g/t	g/t
SO <sub>4</sub>	2910	2380
Fe	23	90
Pb	0,1	0,38
Ni		0,05
As		0,24
Cd		0,005
Cr		0,38
Zn		1
Cu	0,16	0,1
Hg	0,002	0,02
Ogółem N		
ChZT	445	19

**Tabela 57: Przykłady ścieków powstających w produkcji kwasu siarkowego przed przeprowadzeniem oczyszczania [21 German UBA, 2000]**

	Odpad stały	g/t 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Palenie siarki/pojedynczy kontakt	Zużyty katalizator	10 - 20
Palenie siarki/podwójny kontakt		
Prażenie pirytu	Zużyty katalizator	około 40
Wytapianie Zn oraz Pb	Zużyty katalizator	20 - 40
Stopniowe oczyszczanie związków (Pb, Cu)S	Zużyty katalizator	20 - 40
Wytapianie Cu	15 - 35 % zainstalowanego katalizatora przy każdym monitorowaniu	20 - 40
Rozkład zużytego kwasu	Zużyty katalizator	40
	Popiół	400

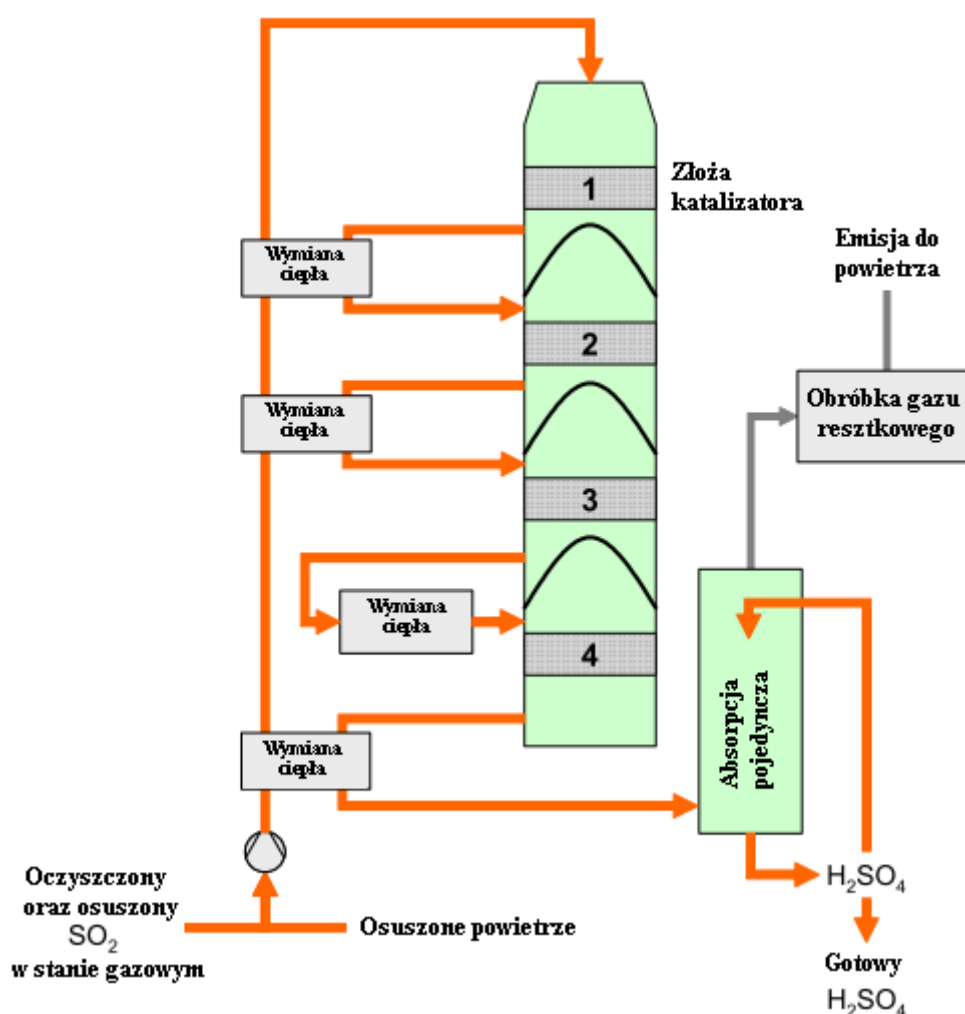
**Tabela 58: Odpady stałe powstające w procesie produkcji kwasu siarkowego [62, EFMA, 2000]**

## 4.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy wyborze najlepszych dostępnych technik (BAT)

### 4.4.1 Pojedyncza kataliza/pojedyncza absorpcja

#### Opis

Po przeprowadzeniu oczyszczania i osuszeniu,  $\text{SO}_2$  jest poddawane konwersji do  $\text{SO}_3$  przy użyciu zestawu czterech złóż katalizatorów zawierających alkalia oraz  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Następnie związek  $\text{SO}_3$  absorbowany w stężonym kwasie siarkowym, a jeśli zajdzie taka potrzeba, można zainstalować absorber wykorzystujący oleum.  $\text{SO}_3$  reaguje z wodą znajdującą się w kwasie absorbera dając  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Stężenie kwasu absorbera utrzymywane jest na odpowiednim poziomie zbliżonym do 99 % w/w poprzez dodawanie wody lub rozcieńczonego kwasu siarkowego.



Rysunek 33: Przykład absorpcji pojedynczej/pojedynczego kontaktu  
Rysunek powstał w oparciu o [59, Outukumpu, 2005] oraz [57, Austrian UBA, 2001]

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Przypis: Stopień konwersji, stężenie  $\text{SO}_2$  w gazie resztkowym oraz ilość jednostkowa  $\text{SO}_2$  w gazie resztkowym są ze sobą ściśle powiązane, patrz Rysunek 4.7, Rysunek 4.8 oraz Rysunek 4.9.



Stopień konwersji >98 % jest trudny do uzyskania w istniejących zakładach, ale niektóre z nich osiągają stopień konwersji 98,5 % [58, TAK-S, 2003]

Stopień konwersji 97,5 % jest możliwy do osiągnięcia bez zastosowania działań redukcji pierwotnej i wtórnej [57, Austrian UBA, 2001]

Nowe zakłady osiągają stopień konwersji od 98 do 99 % [59, Outukumpu, 2005].

### **Efekt cross-media**

Bez dodatkowych działań: stosunkowo wysoki poziom emisji SO<sub>2</sub> spowodowany niskim stopniem konwersji.

### **Dane operacyjne**

Typowy stosunek O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>: 1,7.

### **Zastosowanie**

Pojedyncza kataliza/ pojedyncza absorpcja znajduje zastosowanie w obróbce gazów, których zawartość SO<sub>2</sub> waha się w granicach 3 – 6 %. Nowe zakłady wykorzystujące pojedynczą katalizę budowane są tylko do obróbki gazu resztkowego o znacznych wahaniach zawartości SO<sub>2</sub> [58, TAK-S, 2003].

Technika ma zastosowanie w obróbce gazów wlotowych, których zawartość SO<sub>2</sub> jest mniejsza niż 4 % v/v, ale tylko w połączeniu z pierwotną lub wtórną redukcją emisji (np. katalizator aktywowany cezem lub płuczka gazem resztkowym) [57, Austrian UBA, 2001].

Z uwagi na sprzyjający bilans energetyczny, zakład wykorzystujący absorpcje pojedynczą może pracować autotermicznie przy stężeniu SO<sub>2</sub> wynoszącym >2 % v/v [59, Outukumpu, 2005].

### **Ekonomia**

Niższe koszty inwestycyjne w porównaniu z zakładami wykorzystującymi podwójny kontakt.

### **Podstawa wdrażania**

Gazy wlotowe o niskiej oraz/lub zmiennej zawartości SO<sub>2</sub>.

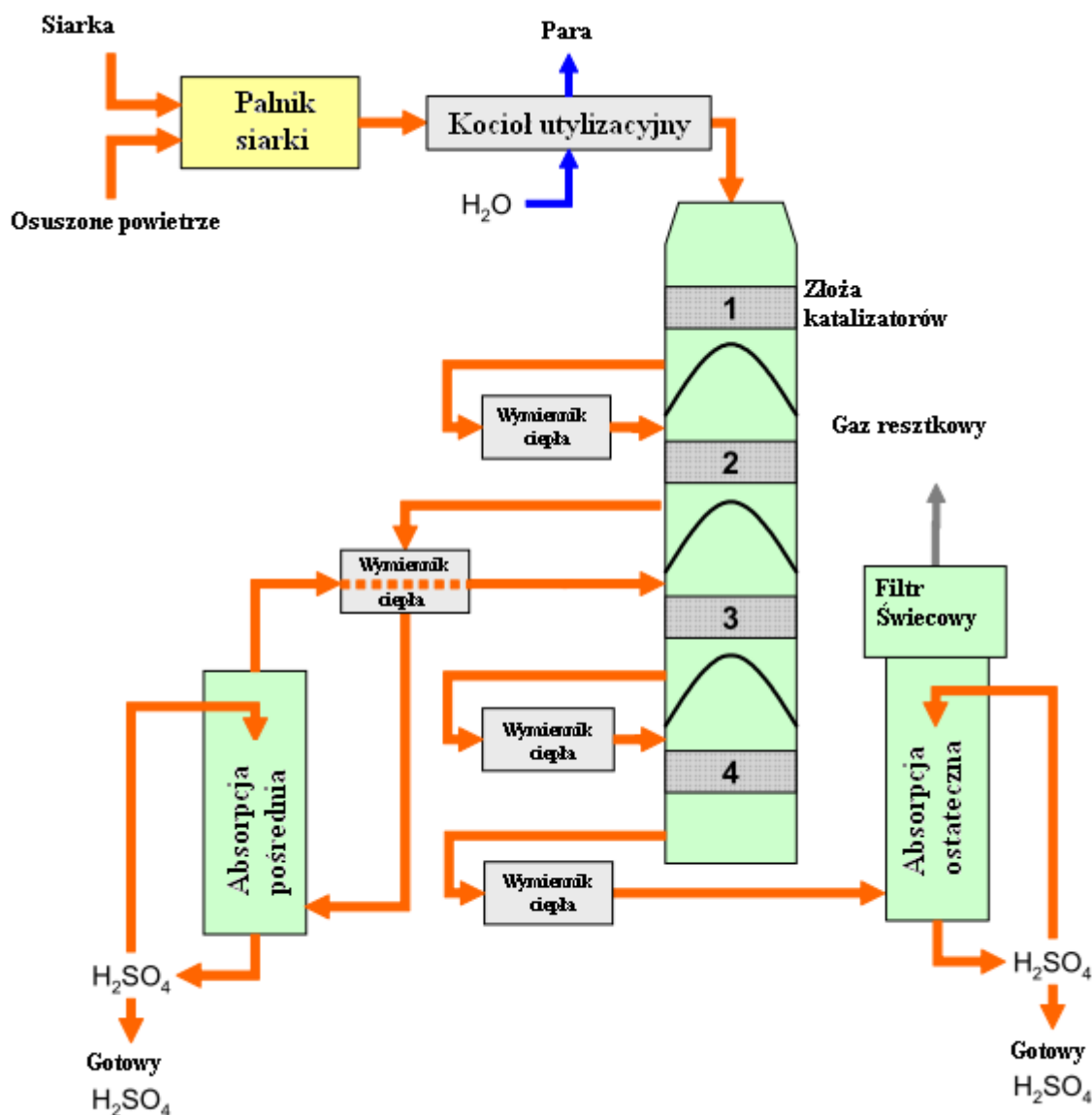
### **Odniesienia do literatury i przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl

## 4.4.2 Podwójna kataliza/podwójna absorpcja

### Opis

W procesie podwójnego kontaktu konwersja pierwotna  $\text{SO}_2$  wynosi 85 – 95 % i osiągana jest na pierwszym katalizatorze konwertera przed absorberem pośrednim, w zależności od ustawienia złóż katalizatorów oraz czasu kontaktu. Po ochłodzeniu gazu do około 190 °C w wymienniku ciepła, następuje absorpcja dotychczas wytworzonego  $\text{SO}_3$  w 98,5 – 99,5 % kwasie siarkowym. Jeśli zajdzie taka potrzeba, po absorberze pośrednim można zainstalować absorber wykorzystujący oleum. W wyniku absorpcji  $\text{SO}_3$  równowaga reakcji zostaje zaburzona i przesunięta w kierunku tworzenia  $\text{SO}_3$ , a to diametralnie zwiększa stopień konwersji, jeśli pozostałości gazowe zostaną przepuszczone przez następne złoża katalizatora (zwykle jedno lub dwa).  $\text{SO}_3$ , który zostaje utworzony na drugim katalizatorze jest absorbowany w procesie absorpcji ostatecznej. Rysunek 4.11 przedstawia przykład zakładu wykorzystującego podwójną katalizację/podwójną absorpcję (2+2). Symbol 2+2 określa liczbę złóż katalizatorów przed oraz po absorberze pośrednim. Symbol 3+1 to alternatywna konfiguracja dla czterech złóż, a 3+2 to normalna konfiguracja przy pięciu złóżach (patrz Sekcja 4.4.3).



Rysunek 34: Przykład zakładu wykorzystującego absorpcję podwójną/podwójnego kontaktu (2+2)

Rysunek powstał w oparciu o [57, Austrian UBA, 2001].

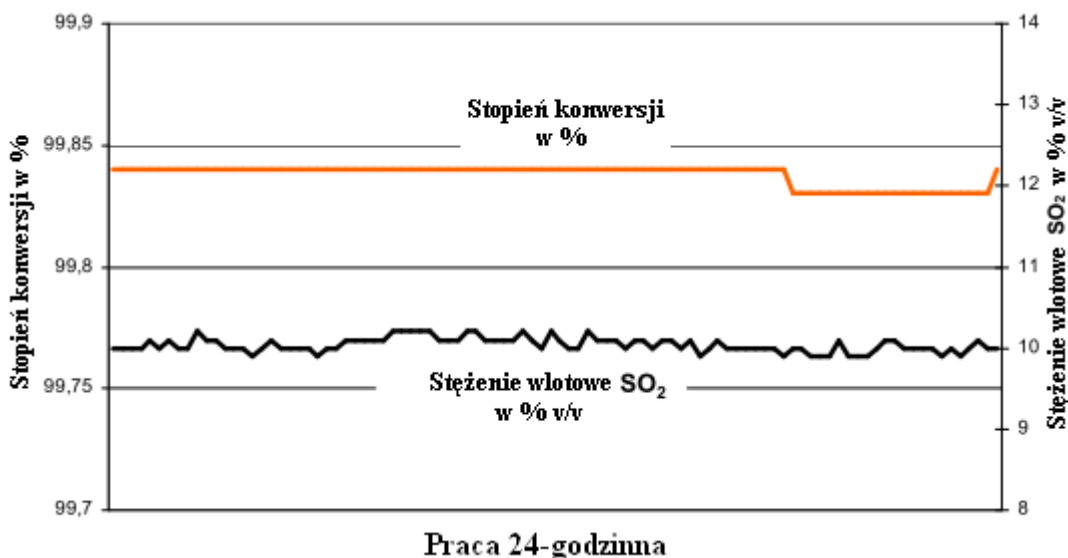
Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

## Osiągnięte korzyści środowiskowe

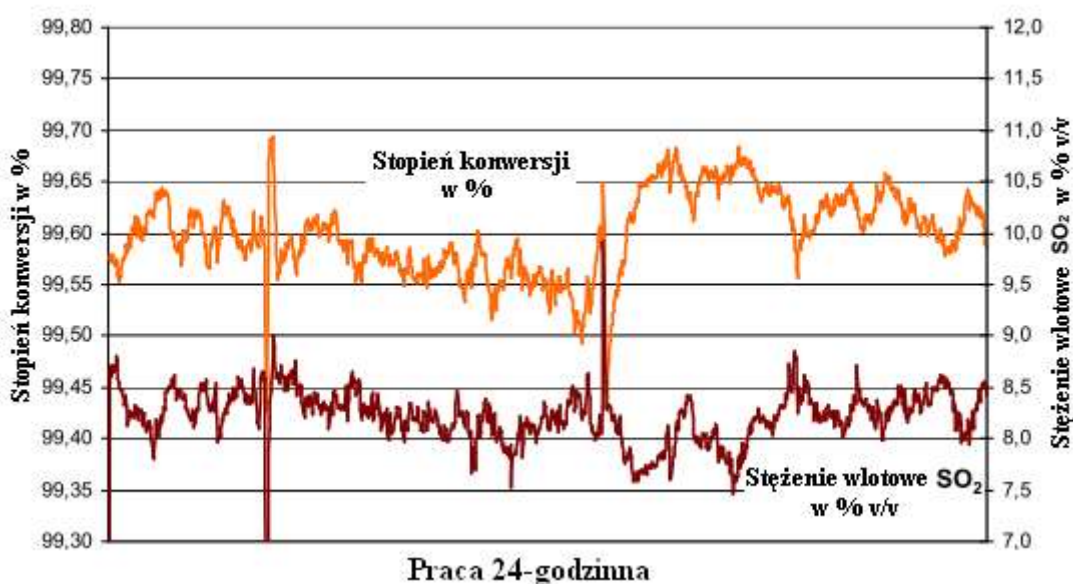
Przypis: Stopień konwersji, stężenie SO<sub>2</sub> w gazie resztkowym oraz ilość jednostkowa SO<sub>2</sub> w gazie resztkowym są ze sobą ściśle powiązane, patrz Rysunek 4.7, Rysunek 4.8 oraz Rysunek 4.9.

Średnia dziennego stopnia konwersji wynosi przynajmniej 99,7 – 99,9 % przy użyciu procesu podwójnego kontaktu [154, TWG on LVIC-AAF]. Stopień konwersji wynoszący 99,8 % można osiągnąć używając cztery złoża katalizatora oraz przy niskiej zmienności gazu wlotowego. Stosując cztery złoża katalizatora oraz gaz wlotowy z produkcji metali nieżelaznych (wyższa zmienność), można osiągnąć 99,7 % konwersję [57, Austrian UBA, 2001]. Patrz Rysunek 4.12 oraz Rysunek 4.13, które przedstawiają stopień zmienności stężenia wlotowego SO<sub>2</sub> oraz zmienności stopnia konwersji.

Odzyskiwanie energii oraz jej wpływ, Patrz Sekcja 4.4.15.



Rysunek 35: Stężenie wlotowe SO<sub>2</sub> oraz stopień konwersji przy produkcji opierającej się na spalaniu siarki [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]



Rysunek 36: Stężenie wlotowe SO<sub>2</sub> oraz stopień konwersji przy produkcji opartej na prażeniu Zn [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

### Efekt cross-media

Brak możliwych efektów cross-media

### Dane operacyjne

W procesie wykorzystuje się gazy o zawartości SO<sub>2</sub> wynoszącej 10 – 11 % [58, TAK-S, 2003]. Temperatura gazu wlotowego wynosi w przybliżeniu 400 °C. Gazy o niższej temperaturze, np. gazy metalurgiczne po oczyszczaniu wymagają podgrzania z 50 do 400 °C, co odbywa się przy pomocy ciepła odzyskanego z procesu konwersji [57, Austrian UBA, 2001].

### Zastosowanie

- technika ma zastosowanie przy zawartości wlotowej SO<sub>2</sub> wynoszącej 5 – 12 % v/v [58, TAK-S, 2003]
- technika ma zastosowanie przy zawartości wlotowej SO<sub>2</sub> wynoszącej >4,5 – 14 % v/v, procesy wykorzystujące podwójny kontakt nie przebiegają autotermicznie [59, Outukumpu, 2005].

**Proces wykorzystujący kontakt ciśnieniowy.** Znany jest jeden zakład wykorzystujący proces podwójnego kontaktu w podwyższonym ciśnieniu 5 bar, które zwiększa stopień konwersji poprzez zmianę równowagi konwersji oraz sprzyjające warunki tworzenia się SO<sub>3</sub>. W procesie wykorzystującym podwójny kontakt ciśnieniowy osiąga się 99,8 – 99,85 % konwersję, a gaz resztkowy, w tym przypadku, zawiera 200 – 250 ppm SO<sub>2</sub>. Wadą takiego rozwiązania jest wyższe zużycie energii elektrycznej oraz mniejsza ilość wytwarzanej pary. Wyższa emisja NO<sub>x</sub> spowodowana jest przez wyższą temperaturę spalania siarki (1800 °C). Jako zaletę można wymienić niższe o 10 – 17 % koszty inwestycyjne. Jednak, oszczędności wynikające z budowy zakładu przerabiającego mniejsze objętości gazu (w wyższym ciśnieniu) równoważone są przez dostosowanie zakładu do bardzo surowych norm bezpieczeństwa oraz dodatkowe koszty związane z materiałami odpornymi na wysokie ciśnienie.

## **Ekonomia**

Proces podwójnej katalizy/ podwójnej absorpcji uznawany jest za proces podstawowy przy obróbce gazu wlotowego o stężeniu SO<sub>2</sub> wynoszącym >4,5 v/v.

## **Podstawa wdrażania**

Rozwój procesu absorpcji pojedynczej/pojedynczego kontaktu.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Donau Chemie AG, Lenzing AG, Degussa AG

## **4.4.3 Dodanie piątego złoża katalizatora do procesu podwójnej katalizy**

### **Opis**

Dodanie piątego złoża katalizatora w zakładzie wykorzystującym podwójną katalizę pozwala osiągnąć 99,9 % stopień konwersji oraz ograniczyć wahania stężenia SO<sub>2</sub> w gazie wlotowym. Dodanie piątego złoża w istniejącym zakładzie jest możliwe tylko, jeśli jest na to odpowiednia ilość miejsca. Najczęstszą konfiguracją złożów w zakładzie wykorzystującym podwójną katalizę jest 3+2 (3 złoża katalizatora przed absorberem pośrednim).

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Przypis: Stopień konwersji, stężenie SO<sub>2</sub> w gazie resztkowym oraz ilość jednostkowa SO<sub>2</sub> w gazie resztkowym są ze sobą ściśle powiązane, patrz Rysunek 4.7, Rysunek 4.8 oraz Rysunek 4.9.

- niższa emisja SO<sub>2</sub> osiągnięta jest przez wyższy stopień konwersji.

### **Efekty cross-media**

Większy spadek ciśnienia oraz, wynikające z niego, nieco wyższe zużycie energii elektrycznej potrzebnej do kompresji.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych.

### **Zastosowanie**

Ogólne zastosowanie w zakładach wykorzystujących podwójną katalizę, jeśli znajduje się tam wystarczająco dużo miejsca. W zakładzie Hamburger Affinerie AG gazy odlotowe z procesu wytopienia miedzi wykorzystywane są w produkcji kwasu siarkowego (trzy linie produkcyjne). Trzecia linia o wydajności 1300 t/dzień (wprowadzona w 1991 roku) składa się z trzech warstw katalizatora. Koszt dodatkowy związany z piątym złożem katalizatora wyniósł w przybliżeniu EUR 1000000. Emisja SO<sub>2</sub> w zakładzie wykorzystującym podwójny kontakt wynosi średnio 300 mg/Nm<sup>3</sup>, równoważny średniemu stopniowi konwersji 99,89 %.

## **Ekonomia**

Patrz Tabela 14.1, wyliczenia kosztów modernizacji zakładów produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## **Podstawa wdrażania**

Niższa emisja SO<sub>2</sub>.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 60, Windhager, 1993], Hamburger Affinerie AG, Atlantic Copper, Huelva, Rontevalde S.A., Bilbao

		EUR/rok	
Objętość gazu odpadowego (Nm <sup>3</sup> /h)	36000		
Czas pracy (h/rok)	8400		
Stężenie SO <sub>2</sub> w gazie odpadowym przed obniżeniem emisji (mg/Nm <sup>3</sup> )	1200		
Stężenie SO <sub>2</sub> w gazie odpadowym po obniżeniu emisji (mg/Nm <sup>3</sup> )	300		
Obniżenie emisji SO <sub>2</sub> (kg/h)	32		
Dodatkowe koszty inwestycyjne (EUR)	109000 0		
Zwrot kosztów inwestycyjnych, wliczając odsetki (EUR/rok)			<b>112300</b>
Okres amortyzacji (rok)	15		
Stopa procentowa (%)	6		
Dodatkowe koszty utrzymania i zużycia (EUR/rok)			<b>21800</b>
Utrzymanie i zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	2		
Dodatkowe zużycie energii związane ze spadkiem ciśnienia na piątym złożu katalizatora (mbar)	60		
Dodatkowe zużycie energii elektrycznej wentylatora (kWh/h)	92	0,044 EUR/kWh	<b>33700</b>
Dodatkowe zużycie energii pomp cyrkulacyjnych oraz dodatkowych urządzeń zużywających energię (kWh/h)	42	0,044 EUR/kWh	<b>15500</b>
Dodatkowe koszty katalizatorów (wliczając 6 % stopę procentową)			<b>8900</b>
Dodatkowa ilość katalizatora potrzebna na piąte złożo (m <sup>3</sup> )	30		
Żywotność katalizatora (rok)	10		
Koszt bezpośredni katalizatora		2180 EUR/m <sup>3</sup>	
Ilość odzyskanego kwasu siarkowego (kg/h)	50	0,051 EUR/kg	<b>-21200</b>
Szacunkowe dodatkowe koszty rocznie (EUR/rok)			<b>171000</b>
Koszt bezpośredni związany z obniżeniem emisji SO <sub>2</sub> (EUR/t SO <sub>2</sub> )			<b>629</b>
Koszt bezpośredni związany z produkcją H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (EUR/t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			<b>1,18</b>
Podstawa: stężenie wlotowe SO <sub>2</sub> wynoszące 10,5 % v/v, produkcja 145000 t/rok			

**Tabela 59: Szacunkowe wyliczenie kosztów wprowadzenia piątego złoża katalizatora w zakładzie wykorzystującym podwójny kontakt [57, Austrian UBA, 2001]**

#### 4.4.4 Wykorzystanie katalizatora aktywowanego cezem

##### Opis

Z uwagi na egzotermiczny charakter tej reakcji oraz z punktu widzenia termodynamiki, konwersji  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  sprzyja niska temperatura. Konwencjonalne katalizatory zwykle pracują w temperaturach rzędu 420 – 660 °C, a katalizatory aktywowane cezem są wystarczająco aktywne w niższych temperaturach (380 – 400 °C) i mogą w związku z tym zostać wykorzystane w niższych temperaturach (380 – 620 °C), co zwiększa stopień konwersji  $\text{SO}_2$ . Katalizatory aktywowane cezem mogą zostać wykorzystane w pierwszym złożu, tak aby obniżyć temperaturę wlotową złoża lub w ostatnim złożu (w niższej temperaturze wlotowej).

##### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- stopień konwersji zwiększony o 0,1 % [17, 2nd TWG meeting, 2004]
- zakład w Republice Czeskiej zanotował stopień konwersji rzędu 98,8 – 99,9 % (podwójny kataliza, 4 złoża, katalizator aktywowany cezem, 150000 t/rok), po upływie czterech lat katalizator nadaje się do wymiany, a stopień konwersji spada do 99,7 % [17, 2nd TWG meeting, 2004]
- w zakładach wykorzystujących podwójną katalizę oraz spalanie siarki można osiągnąć stopień konwersji  $\text{SO}_2$  wynoszący 99,9 % oraz obniżenie emisji o 30 – 70 % (w porównaniu z konwencjonalnym katalizatorem). W zakładach wykorzystujących pojedynczą katalizę można osiągnąć stopień konwersji wynoszący 99,5 % oraz obniżenie emisji o 50 – 70 %.

##### Efekty cross-media

Występuje dodatkowy spadek ciśnienia wynoszący 15 mbar oraz potrzeba większej objętości katalizatora [58, TAK-S, 2003].

##### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji

##### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne.

W zakładzie Voest Alpine Stahl Linz GmbH (przetwarzającym gazowy  $\text{H}_2\text{S}$  z zakładu stosującego piece koksownicze), który wykorzystuje pojedynczą katalizę, powiększono warstwy katalizatorów oraz wprowadzono katalizator aktywowany cezem w czwartym złożu. Emisja  $\text{SO}_2$  została obniżona z 1500 mg  $\text{SO}_2/\text{Nm}^3$  do <500 mg/ $\text{Nm}^3$ . Poza tym, między trzecią a czwartą warstwą katalizatora podawany jest tlen.

Wprowadzenie katalizatora aktywowanego cezem w przypadku istniejącego układu odzyskiwania ciepła może przynieść efekt odwrotny od zamierzonego [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

##### Ekonomia

Choć katalizatory aktywowane cezem są bardziej kosztowne niż tradycyjne katalizatory to dodatkowe wydatki można zrekompensować zwiększeniem produkcji:



- Tabela 4.12 przedstawia przykładowy kosztorys wprowadzenia katalizatorów aktywowanych cezem w czwartym złożu w zakładzie wykorzystującym podwójny kontakt
- Tabela 4.13 przedstawia kosztorys modernizacji zakładu wykorzystującego pojedynczy kontakt o katalizatora aktywowany cezem
- patrz Tabela 14.1, wyliczenia kosztów modernizacji zakładów produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Podstawa wdrażania

Obniżenie poziomu emisji SO<sub>2</sub>

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl, Kemira Kemi, Atlantic copper Huelva

		<b>EUR/rok</b>	
	36000		
Czas pracy (h/rok)	8400		
Stężenie SO <sub>2</sub> w gazie odpadowym przed obniżeniem emisji (mg/Nm <sup>3</sup> )	1200		
Stężenie SO <sub>2</sub> w gazie odpadowym po obniżeniu emisji (mg/Nm <sup>3</sup> )	400		
Obniżenie emisji SO <sub>2</sub> (kg/h)	29		
<b>Dodatkowe koszty inwestycyjne</b>			
Dodatkowe koszty katalizatorów (wliczając 6 % stopę procentową)			<b>21700</b>
Dodatkowa ilość katalizatora potrzebna na czwarte złożo (m <sup>3</sup> )	40		
Żywotność katalizatora (rok)	10		
Koszt bezpośredni katalizatora		EUR 4000/m <sup>3</sup>	
Odzyskany kwas siarkowy (kg/h)	44	EUR 0,051/kg	<b>-18800</b>
Szacunkowe dodatkowe koszty rocznie (EUR/rok)			<b>2900</b>
Koszt bezpośredni związany z obniżeniem emisji SO <sub>2</sub> (EUR/t SO <sub>2</sub> )			<b>12</b>
Koszt bezpośredni związany z produkcją H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (EUR/t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			<b>0,020</b>
Podstawa: stężenie wlotowe wynoszące 10,5 vol-% SO <sub>2</sub> , produkcja H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 145000 t/rok, objętość gazu odpadowego 36000 Nm <sup>3</sup> /h, wzrost stopnia konwersji z 99,6 % do 99,85 – 99,9 %			

**Tabela 60: Koszty wprowadzenia katalizatora aktywowanego cezem w czwartym złożu zakładu wykorzystującego podwójny kontakt [57, Austrian UBA, 2001]**

		<b>EUR/rok</b>	
Objętość gazu odpadowego (Nm <sup>3</sup> /h)	10000		
Czas pracy (h/rok)	8400		
Stężenie SO <sub>2</sub> w gazie odpadowym przed obniżeniem emisji (mg/Nm <sup>3</sup> )	1500		
Stężenie SO <sub>2</sub> w gazie odpadowym po obniżeniu emisji (mg/Nm <sup>3</sup> )	500		
Obniżenie emisji SO <sub>2</sub> (kg/h)	10		
Dodatkowe koszty inwestycyjne (EUR)	580000		
Zwrot kosztów inwestycyjnych, wliczając odsetki (EUR/rok)	59900		<b>59900</b>
Okres amortyzacji (rok)	15		
Stopa procentowa (%)	6		
Dodatkowe koszty utrzymania i zużycia (EUR/rok)	11650		<b>11600</b>
Utrzymanie i zużycie (% kosztów inwestycyjnych)	2		
Dodatkowe koszty katalizatorów (wliczając 6 % stopę procentową)			<b>13450</b>
Dodatkowa ilość katalizatora (m <sup>3</sup> )	16		
Żywotność katalizatora (rok)	10		
Koszt bezpośredni katalizatora		EUR 6200/m <sup>3</sup>	
Odzyskany kwas siarkowy (kg/h)	15	EUR 0,051/kg	<b>-6550</b>
Szacunkowe dodatkowe koszty rocznie (EUR/rok)			<b>78400</b>
Koszt bezpośredni związany z obniżeniem emisji SO <sub>2</sub> (EUR/t SO <sub>2</sub> )			<b>930</b>
Podstawa: stężenie wlotowe wynoszące 2 % v/v SO <sub>2</sub> , objętość gazu odpadowego 10000 mg/Nm <sup>3</sup> , wzrost stopnia konwersji z 98 % do 99,5 %			

**Tabela 61: Szacunkowy koszt modernizacji zakładu wykorzystującego pojedynczy kontakt i wyposażenie go w katalizator aktywowany cezem [57, Austrian UBA, 2001]**

## **4.4.5 Zmiana absorpcji pojedynczej na podwójną**

### **Opis**

Jeśli surowy gaz w zakładzie wykorzystującym pojedynczą katalizę zawiera 4 % v/v SO<sub>2</sub>, w zakładzie tym można przeprowadzić modernizację i wprowadzić podwójną katalizę poprzez instalację absorbera pośredniego.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Obniżenie emisji SO<sub>2</sub> o około 75 %.

### **Efekty cross-media**

- dodatkowy spadek ciśnienia o 70 mbar, ilość energii potrzebnej do kompresji większa o 100 kWh
- strata energii odzyskiwalnej.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych

### **Zastosowanie**

Technika ma zastosowanie w zakładach wykorzystujących pojedynczy kontakt oraz gaz wlotowy o odpowiednim poziomie SO<sub>2</sub>.

### **Ekonomia**

Informacje dotyczące wyliczeń kosztów modernizacji zakładu produkującego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, patrz Tabela 14.1.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji SO<sub>2</sub>.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Rhodia: dwa zakłady w Europie, UMICORE, Hoboken w 2004 roku

## **4.4.6 Wymiana konwerterów o ceglanych łukach**

### **Opis**

Konwertery o ceglanych łukach wykorzystywane były na szeroką skalę w przeszłości. Jedną z ich zalet jest duża wytrzymałość na wysoką temperaturę, co ułatwia przerywanie i ponowny rozruch procesu konwersji. Wadą jest porowata struktura starszych łuków ceglanych, która powoduje, że część gazu procesowego omija absorber pośredni, a to z kolei obniża stopień konwersji. Zazwyczaj naprawa porowatego łuku ceglanego nie wchodzi w grę ponieważ jest nieopłacalna i należy go wymienić na nowoczesny konwerter.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Zwiększony stopień konwersji.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych.

### **Zastosowanie**

Technika ma zastosowanie w przypadku konwerterów o ceglanych łukach, których nie buduje się od lat 80. Dlatego też istniejące konwertery o łukach ceglanych mają 25 lub więcej lat. Oprócz wymiany konwertera o łuku ceglany, niezbędna może być również wymiana innego sprzętu, stąd niezbędna będzie ocena opłacalności modernizacji.

### **Ekonomia**

Wymiana konwertera stanowi znaczną inwestycję, ale zwrot nakładów inwestycyjnych można osiągnąć dzięki zwiększeniu wydajności.

### **Podstawa wdrażania**

Niska wydajność układów wykorzystujących łuki ceglane. Obniżenie emisji SO<sub>2</sub>.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 68, Outukumpu, 2006]

#### **4.4.7 Zwiększenie stosunku O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> w gazie wlotowym**

##### **Opis**

Równowaga termodynamiczna ogranicza konwersję, a tym samym wpływa na poziom emisji pozostałości SO<sub>2</sub>. Równowaga ta zależy od zawartości tlenu oraz tlenku siarki w gazie wlotowym oraz od stosunku O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>. Nowoczesne zakłady wykorzystujące spalanie siarki pracują na surowcu gazowym o zawartości 11,8 % v/v SO<sub>2</sub> oraz pozostałości 8,9 % v/v O<sub>2</sub>, co daje stosunek O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> równy 0,75. Pozwala to sprowadzić poziom emisji do 2 kg SO<sub>2</sub> na każdą tonę gotowego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (równowartość stopnia konwersji wynoszącego 97,7 %).

Zakłady często dostarczają gaz o wysokim stężeniu SO<sub>2</sub>, zwłaszcza te, które do zmiany stosunku O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> wykorzystują powietrze wzbogacane tlenem lub powietrze rozcieńczające.

##### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Możliwe do osiągnięcia jest obniżenie emisji SO<sub>2</sub>. Zakład opisany w przykładzie osiągnął obniżkę emisji o około 30 %.

##### **Efekty cross-media**

- niższy wpływ energii
- zużycie tlenu oraz powietrza wzbogacanego tlenem

##### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji

##### **Zastosowanie**

Technika ma zastosowanie w istniejących zakładach produkcji kwasu siarkowego, w przypadku gdy produkcja rzeczywista jest niższa niż wydajność produkcji. W przypadku nowych zakładów należy wziąć pod uwagę ich wymiary.

##### **Ekonomia**

Tabela 4.14 przedstawia kosztorys zwiększenia stosunku O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> w gazie wlotowym.

##### **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji SO<sub>2</sub>.

##### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 67, Daum, 2000], Donau chemie GmbH

		<b>EUR/rok</b>	
Objętość gazu odpadowego (Nm <sup>3</sup> /h) przy zawartości SO <sub>2</sub> w gazie wlotowym równej 10,5 % v/v	36000		
Stężenie SO <sub>2</sub> w gazie odpadowym (mg/Nm <sup>3</sup> ) przy zawartości SO <sub>2</sub> w gazie wlotowym równej 10,5 % v/v	1200		
Objętość gazu odpadowego (Nm <sup>3</sup> /h) przy zawartości SO <sub>2</sub> w gazie wlotowym równej 9,5 % v/v	40000		
Stężenie SO <sub>2</sub> w gazie odpadowym (mg/Nm <sup>3</sup> ) przy zawartości SO <sub>2</sub> w gazie reagującym równej 9,5 % v/v	700		
Czas pracy (h/rok)	8400		
Obniżenie emisji SO <sub>2</sub> (kg/h)	15		
<b>Dodatkowe koszty inwestycyjne</b>			
Dodatkowe straty/zużycie energii	-		
Dodatkowe zużycie energii przez wentylator przy zawartości SO <sub>2</sub> równej 9,5 % v/v (kWh/h)	68	EUR 0,044/kWh	<b>24900</b>
Straty produkcji pary (40 bar) ze względu na stężenie SO <sub>2</sub> równe 9,5 % v/v (t/h)	1,1		
Straty energii elektrycznej odpowiadającej stracie produkcji pary (9,5 % v/v SO <sub>2</sub> ) (kWh/h)	40	EUR 0,044/kWh	<b>14650</b>
Odzyskany kwas siarkowy (kg/h)	23	EUR 0,051/kg	<b>-9950</b>
Szacunkowe dodatkowe koszty rocznie (EUR/rok)			<b>29600</b>
Koszt bezpośredni związany z obniżeniem emisji SO <sub>2</sub> (EUR/t SO <sub>2</sub> )			<b>232</b>
Koszt bezpośredni związany z produkcją H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (EUR/t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			<b>0.204</b>
Podstawa: redukcja stężenia wlotowego z 10,5 do 9,5 % v/v SO <sub>2</sub> , zakład wykorzystujący podwójny kontakt, 145000 t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /rok; produkcja niższa niż wydajność. Zwiększenie objętości gazu odpadowego z 36000 do 40000 Nm <sup>3</sup> /h, zwiększenie stopnia konwersji z 99,6 do 99,74 %.			

**Tabela 62: Kosztorys zwiększenia stosunku O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>**  
**[57, Austrian UBA, 2001]**

#### 4.4.8 Kataliza na mokro

##### Opis

Mokry gaz  $\text{SO}_2$  (np. ze spalania gazu  $\text{H}_2\text{S}$  lub z konwersji katalitycznej  $\text{H}_2\text{S}$ ) podawane są bezpośrednio do kolumny kontaktowej bez wcześniejszego osuszenia. Tworzony w procesie konwersji katalitycznej  $\text{SO}_3$  natychmiast reaguje z wilgocią gazu, tworząc kwas siarkowy, który jest kondensowany w kondensorze zainstalowanym zaraz za kolumną kontaktową. Istnieją pewne warianty procesu, które pozwalają na zwiększenie stężenia oraz na produkcję stężonego kwasu, na przykład:

- metoda Concat pozwala wyprodukować kwas siarkowy o wyższym stężeniu z gazu o niskiej zawartości  $\text{SO}_2$ . gotowy kwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  poddawany jest kondensacji dwuetapowej w kondensatorach wykorzystujących efekt Venturiego (dając 93 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oraz kolumnach kondensujących (dając 70 –80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- metoda Topsøe WSA pozwala ograniczyć tworzenie się mgiełki  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Po konwersji  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  gazy są kondensowane w parowniku ze szklanymi rurkami. Dokładna kontrola temperatury pozwala kontrolować tworzenie się mgiełki.

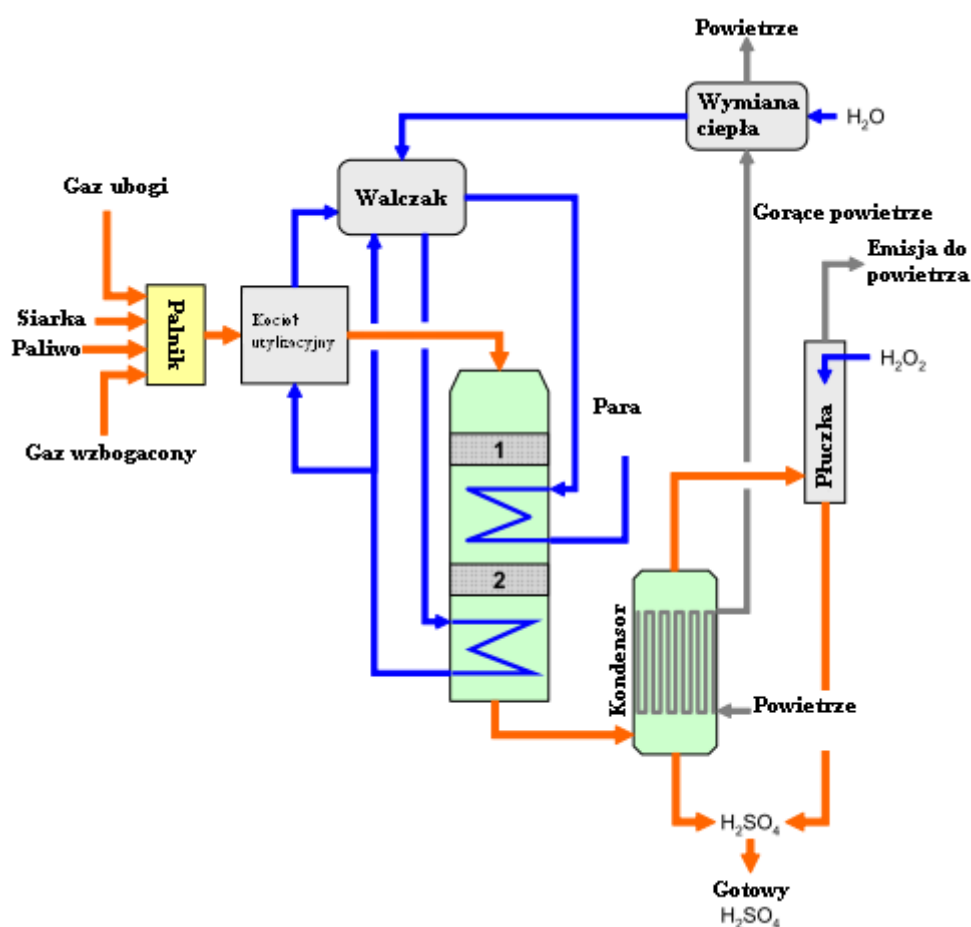


Tabela 63: Przykład katalizy na mokro  
Zakład Lenzing AG po rozbudowie  
[63, Laursen, 2005]

## Osiągnięte korzyści środowiskowe

Tabela 4.15 przedstawia przykłady zastosowania katalizy na mokro.

- umożliwia przeprowadzenie konwersji mokrych gazów SO<sub>2</sub>
- poziom emisji przy wykorzystaniu metody Concat wynosi <200 ppm SO<sub>2</sub> oraz <70 mg/Nm<sup>3</sup> SO<sub>3</sub>
- stopień konwersji metodą Topsøe WSA wynosi 99,3 %.

Zakład	Źródło SO <sub>2</sub>	Zawartość SO <sub>2</sub> przy wlocie	Stopień konwersji	Poziom emisji
		% v/v	%	mg/m <sup>3</sup>
Lenzing AG, po rozbudowie	Gaz ubogi i wzbogacony z produkcji wiskozy + siarka elementarna	5,9	98,8 99,9 <sup>x</sup>	170 <sup>x</sup>
PT South Pacific Viscose, Indonezja				
Irving Oil Ltd., Kanada	Gaz resztkowy z instalacji Clausa	1	98,1	341
Molymex SA, Meksyk	Prażenie molibdenu	3,0 - 4,1	98,7 - 99,0	1100 - 1170
Sokolovska Uhelna, Republika Czeska	Regeneracja metodą Rectisol	1,58	97,9	944
<sup>x</sup> włączając płuczkę H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				

**Tabela 64: Przykłady zastosowania katalizy na mokro [63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004]**

### Efekty cross-media

Możliwe tworzenie i emisja mgiełki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji

### Zastosowania

Technika ma zastosowanie przy mokrych gazach SO<sub>2</sub>. Możliwe tworzenie mgiełki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> można zniwelować obróbką gazu resztkowego przy pomocy strącania elektrostatycznego (ESP), strącania elektrostatycznego na mokro (WESP) lub płuczki [57, Austrian UBA, 2001].

### Ekonomia

Brak konkretnych danych

### Podstawa wdrażania

Brak konkretnych danych



## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 63, Laursen, 2005, 64, Kristiansen and Jensen, 2004], Glanzstoff Austria, elektrownia Arzberg, KMG Krefeld, Bayer Krefeld, patrz również Tabela 4.15.

## 4.4.9 Połączona kataliza na mokro i na sucho

### Opis

Połączone procesy kontaktowe na mokro/sucho są procesami podwójnej katalizy/ podwójnej absorpcji. Wykorzystywane są w szczególności do obróbki gazów zawierający H<sub>2</sub>S. Jeśli zawartość tego związku jest niska, gaz H<sub>2</sub>S poddawany jest spalaniu razem z elementarną siarką. Po obniżeniu temperatury do około 400 °C, mokre gazy spalania podawane są bezpośrednio do kolumny kontaktowej. Wytworzony w konwersji katalitycznej związek SO<sub>3</sub> natychmiast reaguje z wilgocią gazu, w wyniku czego powstaje kwas siarkowy. Kwas siarkowy jest absorbowany w absorberze pośrednim zainstalowanym zaraz za drugim lub trzecim złożem katalizatora. Pozostała część SO<sub>2</sub> zostaje przereagowana w następnych złożach katalizatora – proces kontaktowy na sucho.

Połączona kataliza na mokro i na sucho wykorzystuje te same katalizatory jak zakład wykorzystujący konwencjonalną metodę podwójnej katalizy.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- umożliwia konwersję mokrych gazów SO<sub>2</sub>
- stopień konwersji SO<sub>2</sub> sięgający 99,8 %
- emisja SO<sub>3</sub> równa 30 mg/Nm<sup>3</sup>.

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji.

### Zastosowanie

Technika ma zastosowanie przy mokrych gazach SO<sub>2</sub>, np. z niską zawartością H<sub>2</sub>S.

### Ekonomia

Brak konkretnych danych.

### Podstawa wdrażania

Odzyskiwanie siarki z gazów odpadowych.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[57, Austrian UBA, 2001], Lenzing AG

#### **4.4.10 Kombinacja SCR oraz katalizy na mokro**

##### **Opis**

Przykładami takich procesów jest proces SNOX™ oraz Desonox.

Po usunięciu cząstek stałych przy pomocy filtra tkaninowego lub elektrostatycznego, gaz spalinowy poddawany jest ogrzewaniu w wymienniku ciepła. W układzie katalitycznego rozpadu NO<sub>x</sub> tlenki azotu w gazie spalinowym poddawane są selektywnej redukcji amoniakiem, a azot jest wyłapywany. W następnym konwerterze SO<sub>2</sub>, tlenek siarki utleniany jest w obecności katalizatora do SO<sub>3</sub>, który odzyskiwany jest w kondensatorze pod postacią stężonego kwasu siarkowego. Powietrze otoczenia ogrzewane w kondensatorze wykorzystywane jest jako powietrze spalania w kotle. Zakład wykorzystujący kombinację SCR i katalizy na mokro może być w pełni zautomatyzowany i obsługiwany z głównej sterowni elektrowni bez potrzeby zatrudniania dodatkowej siły roboczej. Nie ma również możliwości wstrzymania cieczy lub części stałych, a odpowiedź na zmienny ładunek kotła następuje bardzo szybko.

##### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

pozwala na produkcję H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bezpośrednio z SO<sub>2</sub> zawartego w gazie spalinowym odzyskiwanie 95 % zawartości siarki w gazie spalinowym

##### **Efekty cross-media**

Zużycie NH<sub>3</sub>

##### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji

##### **Zastosowanie**

Technika znajduje zastosowanie przy gazach o niskiej zawartości SO<sub>2</sub>, które podawane są strumieniem o dużej objętości. Jest ona stosowana przy obróbce gazu resztkowego ze spalania paliw zawierających siarkę. Proces można zastosować w nowych i zmodernizowanych instalacjach.

##### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji.

##### **Podstawa wdrażania**

Niższa emisja SO<sub>2</sub>. Można założyć, że sprzedaż półproduktów H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przyniesie korzyści finansowe.

##### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 66, Hallor Topsøe, 2000]

#### 4.4.11 Oczyszczanie gazu surowego

##### Opis

Produkcja metali nieżelaznych, patrz również [61, European Commission, 2003].

Gazy surowe z prażenia pirytu, produkcji metali nieżelaznych oraz rozpadu termicznego zużytych kwasów mogą zawierać wiele zanieczyszczeń, które usuwa się przed produkcją  $H_2SO_4$ , tak aby zapobiec zanieczyszczeniu gotowego kwasu siarkowego oraz negatywnemu wpływowi na pracę katalizatora oraz jego żywotność. Tabela 4.16 przedstawia przegląd najważniejszych zanieczyszczeń oraz ich pochodzenia.

Rodzaj zanieczyszczenia	Pochodzenie
Pył	Głównie z prażenia rud, topienia oraz procesów rafinacji
Lotne związki As, Se, Cd oraz Hg	Z prażenia rud metali
Opary lotnych tlenków metali oraz chlorków	
Substancje gazowe, takie jak HCl, HF, CO oraz lotne związki organiczne	Rozpad zużytych kwasów, prażenie pirytu oraz w obróbce metali nieżelaznych w warunkach redukcyjnych
Dwutlenki/furany <sup>x</sup>	

**Tabela 65: Przegląd zanieczyszczeń gazów surowych**  
[57, Austrian UBA, 2001, <sup>x</sup> [58, TAK-S, 2003]

W celu usunięcia zanieczyszczeń z gazu surowego stosuje się poniższe techniki:

- usuwanie cząstek stałych (odpylacz cyklonowy, odpylanie elektrostatyczne gorącym gazem)
- płuczka na mokro (Venturiego)
- chłodzenie/suszenie
- reaktywna absorpcja F (opcjonalnie)
- strącanie elektrostatyczne na mokro (WESP)

Gazy surowe poddawane są chłodzeniu do temperatur rzędu 320 – 400 °C, a ponad 85 – 90 % pyłu usuwana jest odpylaczem cyklonowym, po czym stosuje się strącanie elektrostatyczne, które obniża poziom pyłu do 20 – 200 mg/Nm<sup>3</sup>. W zależności od potrzeb odzyskany pył można poddać recyklingowi lub zutylizować. W celu usunięcia HCl i HF oraz stężenia lotnych związków Se i As, przeprowadza się płuczkę na mokro przy pomocy kwasu siarkowego o stężeniu 50 % (roztwór płuczkowy). Osadzone cząstki stałe usuwa się i utylizuje, a płyn płuczkowy podlega ciągłej wymianie. Natomiast ten, który został już zużyty poddawany jest odpędzaniu (usuwanemu  $SO_2$ ) i zubożeniu, po czym jest wylewany lub przechodzi recykling.

Po chłodzeniu/suszeniu z gazu usuwane są fluorki w reaktywnej absorpcji na złożach krzemionkowych.

W końcu przeprowadza się dwustopniowe strącanie elektrostatyczne na mokro, tak aby obniżyć poziom pyłu do <1 mg/Nm<sup>3</sup>.

CO jest utleniany do CO<sub>2</sub> w procesie kontaktowym. Pozostała ilość zanieczyszczeń absorbowana jest w gotowym kwasie siarkowym lub wydalana w resztkowym gazie kominowym.

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- obniżenie do minimum negatywnego wpływu na pracę katalizatora oraz jego żywotność
- niższe poziomy emisji

#### **Efekty cross-media**

Chemikalia pomocnicze oraz zużycie energii

#### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji

#### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne przy obróbce gazów surowych powstających w procesach metalurgicznych oraz w rozpadzie zużytych kwasów.

#### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji.

#### **Podstawa wdrażania**

Standardy czystości procesu produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

### **4.4.12 Zapobieganie stratom aktywności katalizatora**

#### **Opis**

Stan katalizatora pogarsza się w czasie jego pracy. Katalizator jest narażony na starzenie się w wyniku działania wysokich temperatur (strata składników aktywnych) oraz na zatykanie zanieczyszczeniami. Niektóre katalizatory są czasami poddawane nadmiernemu działaniu siarki, paliwa olejowego, wody oraz kwasu siarkowego. W wielu zakładach metalurgicznych katalizator jest narażony na „zatrucie” nośnika krzemionkowego fluorkami lub ulatnianiu się wanadu pod wpływem chlorków.

Regularne monitorowanie pracy katalizatora oraz jego wymiana jest niezbędna, *zwłaszcza w pierwszym złożu*, gdzie spełnia on funkcje wyłapywania pozostałości pyłu oraz zanieczyszczeń z gazu. Odpowiednie oczyszczenie gazu przy pomocy strącania elektrostatycznego może pomóc zminimalizować to działanie w zakładach metalurgicznych, a zakłady wykorzystujące spalanie siarki mogą znacznie rozszerzyć okres monitorowania, zapewniając idealną filtrację powietrza (np. dwustopniową) oraz dobrą filtrację siarki, np. dodatkowy filtr polerujący.

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Obniżenie aktywności katalizatora ma szkodliwy wpływ na stopień konwersji SO<sub>2</sub> oraz emisję tego związku.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

Wyznacznikiem monitorowania pracy/wymiany katalizatora jest zwykle zwiększony spadek ciśnienia lub potrzeba inspekcji kotła. Z uwagi na to, że wymiana/monitorowanie pracy katalizatora wymaga przzerwania pracy zakładu, koszt takiej operacji jest dużo wyższy w przypadku zakładów metalurgicznych ponieważ należy tam również przerwać proces metalurgiczny [75, MECS, 2006].

Wymiana katalizatora według [17, 2nd TWG meeting, 2004]:

Pierwsze złożo:            po 2 – 3 latach  
Pozostałe złoża :        po około 10 latach.

Według [68, Outukumpu, 2006] monitorowanie pracy katalizatora (pierwsze złożo) należy przeprowadzić po 1 – 3 latach, a czasami po 4 latach.

### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji

### **Podstawa wdrażania**

Działanie zintegrowane mające na celu obniżenie do minimum emisji SO<sub>2</sub>.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 67, Daum, 2000]

#### **4.4.13 Utrzymywanie wydajności wymiennika ciepła**

##### **Opis**

Wydajność wymienników ciepła może zostać obniżona po latach pracy w wyniku nagromadzenia zanieczyszczeń i korozji. Konserwacja wewnętrznych i zewnętrznych wymienników ciepła zapewnia wydajne usuwanie ciepła z konwertera, a w wyniku tego katalizator pracuje optymalnie. Jeśli czyszczenie wymiennika ciepła nie wchodzi w rachubę, należy rozważyć jego wymianę.

##### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Zapewnienie optymalnej pracy katalizatora

##### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

##### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

##### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

##### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji

##### **Podstawa wdrażania**

Działanie zintegrowane mające na celu obniżenie emisji SO<sub>2</sub> do minimum.

##### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

#### **4.4.14 Monitorowanie poziomów SO<sub>2</sub>**

##### **Opis**

Aby określić stopień konwersji SO<sub>2</sub> należy monitorować poziom SO<sub>2</sub> przy wlocie do konwertera oraz po przejściu przez absorpcję ostateczną (wynik pomiaru równa się poziomowi emisji SO<sub>2</sub>, jeśli nie stosuje się obróbki gazu resztkowego). Jeśli stosuje się obróbkę gazu resztkowego (płuczkę), należy również monitorować poziom emisji po jej zakończeniu. Kontrole należy przeprowadzać według podanego schematu:

- określenie stopnia konwersji:                      codziennie
- monitorowanie poziomów SO<sub>2</sub>:                      ciągle.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Stopień konwersji oraz poziomy emisji są głównymi wyznacznikami wydajności pracy.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji

### **Podstawa wdrażania**

Monitorowanie wyznaczników wydajności pracy.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[17, 2nd TWG meeting, 2004]



## 4.4.15 Odzyskiwanie energii i jej wpływ

### Opis

Tabela 4.18 przedstawia ocenę sytuacji energetycznej zakładów wykorzystujących podwójny kontakt przy zastosowaniu różnych układów oraz, dla porównania, sytuację energetyczną zakładów wykorzystujących pojedynczy kontakt. Tabela 4.17, Tabela 4.19 oraz Tabela 4.20 przedstawiają przykłady bilansów energetycznych procesów podwójnego kontaktu. Warto zauważyć, że przykłady podane w Tabeli 4.17 oraz Tabeli 4.19 uwzględniają energię wyzwalaną w produkcji gazu wlotowego (spalanie siarki); a pozostałe przykłady – chłodzony gaz wlotowy.

Wkład materiałów wyjściowych dostarcza energii do produkcji kwasu siarkowego. Jedną z najważniejszych cech procesu podwójnego kontaktu jest autotermiczna praca zakładu, co jest możliwe w nowoczesnych zakładach przy minimalnym stężeniu  $\text{SO}_2$  wynoszącym 4 – 4,5 % v/v. Około 67 % ciepła odpadowego, które wydzielane jest w zakładzie podwójnego kontaktu w procesie spalania siarki, jest odzyskiwane jako para pod wysokim ciśnieniem z palących się gazów oraz jako ciepło z procesu kontaktowego. Ciepło odpadowe wydzielane w procesie ochładzania kwasu stanowi 30 – 40 % całości odpadowego ciepła procesowego. Wydajność termiczną rzędu 85 – 90 % może osiągnąć przy wykorzystaniu ciepła odpadowego wydzielanego z ochładzania kwasu do procesów osuszania lub do produkcji pary pod niskim ciśnieniem przy pomocy specjalnego układu odzyskiwania ciepła.

W przypadku nowoczesnego zakładu wykorzystującego pojedynczy kontakt podstawowym wymogiem do pracy autotermicznej jest stężenie wlotowe  $\text{SO}_2 > 2$  % v/v [59, Outokumpu, 2005].

Jeśli niezbędne jest przeprowadzenie oczyszczania gazów (np. w przypadku gazów odlotowych z zakładów metalurgicznych), zimny gaz surowy jest podgrzewany do temperatury reakcji katalizatora przy użyciu ciepła odpadowego z kolumny kontaktowej.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- nowoczesny zakład wykorzystujący podwójny kontakt (spalanie siarki) może eksportować około 6 GJ/t  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- prażenie  $\text{ZnS}$ : produkcja 0,6 – 1 tony pary pod wysokim ciśnieniem (40 bar/400 °C) na tonę surowego materiału.

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media

### Dane operacyjne

- podaż energii elektrycznej: 35 – 50 kWh/t  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- prażenie pirytu wytwarza 13 GJ/t pirytu.

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne. Ilość energii, którą można odzyskać oraz możliwości jej transportu zależą od indywidualnych warunków i sytuacji (głównie od źródła  $\text{SO}_2$  oraz

procesu). Jeśli nie jest dostępne żadne urządzenie zużywające energię, może ona zostać przetworzona na energię elektryczną.

Dla ciepła odzyskanego w procesie chłodzenia kwasu istnieją trzy główne zastosowania [59, Outukumpu, 2005]:

- dostarczanie gorącej wody do miejskich/domowych układów ciepłowniczych
- stężanie kwasu fosforowego
- dostarczanie gorącej wody do użytku przemysłowego, np. do płukania filtrów oraz destylacji wody morskiej.

### Ekonomia

Można założyć uzyskanie korzyści finansowych.

### Podstawa wdrażania

Oszczędności.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Tessengerlo, Ham

Podaż energii	Energia odzyskana i stracona			
	Jednostka	Właściwości	Odzyskiwalne	GJ/t 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Siarka 97 %	Spalanie siarki oraz kocioł utylizacyjny <b>37 %</b>		pod postacią pary pod wysokim ciśnieniem	3,1 – 3,4
	Złoże katalizatora oraz chłodzenie gazu procesowego <b>30 %</b>		<b>67 %</b>	
	Chłodzenie kwasu (absorber pośredni, absorpcja ostateczna oraz suszarka gazów) <b>31 %</b>	85 - 120 °C	do procesów suszenia, pod postacią pary pod niskim ciśnieniem <b>31 %</b>	2,1 – 2,4
	Gaz odpadowy (strata) <b>1,5 %</b>		-	
	Gotowy kwas (strata) <b>0,5 %</b>		-	
Energia elektryczna (sprężanie) <b>3 %</b>				
Podstawa: spalanie siarki, 1000 t/dzień 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , stężenie wlotowe SO <sub>2</sub> 11 % v/v				

**Tabela 66: Bilans energetyczny w procesie podwójnego kontaktu opartego na spalaniu siarki**

[57, Austrian UBA, 2001]

Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

Ilość złożeń katalizatora oraz poziom SO <sub>2</sub> przy wlocie	Energia pobrana/oddana				
	2+2 / 11%	2+2 / 11% + para o niskim ciśnieniu	3+2 / 11%	2+2 / 5%	4 / 5% (pojedynczy kontakt)
Etap procesu	GJ/t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
Ogrzewanie gazu wlotowego	+ 0,992	+ 0,992	+ 0,992	+ 2,119	+ 2,119
Chłodzenie złoża 1	-0,471	-0,471	-0,471	- 0,704	- 0,704
Chłodzenie złoża 2	-1,018	- 1,018	- 0,278	- 1,766	-0,199
Absorpcja pośrednia	- 1,190	<b>- 0,673</b>	- 1,380	- 1,609	brak absorpcji pośredniej
Podgrzewanie po absorpcji pośredniej	+ 0,847	+ 0,610	+ 0,815	+ 1,959	
Chłodzenie złoża 3	-0,195	-0,195	-0,888	-0,061	- 0,046
Chłodzenie złoża 4	-0,629	- 0,629	- 0,066	- 1,413	-1,574
Chłodzenie złoża 5	brak 5 złoża	brak 5 złoża	-0,589	brak 5 złoża	brak 5 złoża
Absorpcja ostateczna	-0,635	-0,901	-0,452	- 0,777	- 0,777
Chłodzenie gotowego H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> do temperatury 25 °C	-0,096	- 0,096	- 0,096	- 0,096	- 0,096
Potencjalny wpływ pary o wysokim/niskim ciśnieniu	-0,475	<b>- 1,384</b>	- 0,486	<b>Wpływ: 0,133</b>	- 0,404
Strata przy chłodzeniu wodą lub powietrzem	- 1,921	-0,997	- 1,928	- 2,482	-0,873
(+) energia pobrana w wymianie ciepła (-) ciepło odzyskiwalne do produkcji pary o wysokim ciśnieniu (-) ciepło odzyskiwalne do produkcji pary o niskim ciśnieniu, 180 °C (-) strata w wyniku ochładzania wody/powietrza					

**Tabela 67: Ocena sytuacji energetycznej zakładów wykorzystujących podwójny kontakt przy zastosowaniu różnych układów w porównaniu z zakładem wykorzystującym pojedynczy kontakt [58, TAK-S, 2003]**

Podaż energii	Energia odzyskana i stracona			
	Jednostka	Właściwości	Odzyskiwalne	GJ/t 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Siarka 98 - 98,7 %	Spalanie siarki oraz kocioł utylizacyjny <b>34 - 37 %</b>		pod postacią pary o wysokim ciśnieniu 30 bar	
	Złoże katalizatora oraz chłodzenie gazu procesowego <b>24 %</b>		<b>57 - 62 %</b>	
	Chłodzenie kwasu (absorber pośredni) <b>21 - 24 %</b>	<120°C		
	Chłodzenie kwasu (absorber absorpcji ostatecznej) <b>7 - 9 %</b>	<85 °C		
	Gaz odpadowy (strata) <b>3%</b>	75 °C	-	
	Energia elektryczna (sprężanie) <b>1,3 - 2 %</b>	Gotowy kwas (strata) <b>1,6 %</b>	75 °C	-
	Inne straty <b>2 - 3 %</b>			
Podstawa: spalanie siarki, 500 t/dzień SO <sub>3</sub> , stężenie wlotowe SO <sub>2</sub> 10,5 % v/v				

**Tabela 68: Bilans energetyczny w procesie podwójnego kontaktu opartego na spalaniu siarki [58, TAK-S, 2003]**

Podaż energii	Energia odzyskana i stracona			
	Jednostka	Właściwości	Odzyskiwalne	GJ/t 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Gaz z prażenia <b>94 %</b>	Chłodzenie kwasu (absorber pośredni, absorpcji ostatecznej oraz suszarka gazów)  <b>92 %</b>	120 - 180 °C	Do procesów suszenia, jako para o niskim ciśnieniu  <b>92 %</b>	w przybliżeniu 2,4 <sup>x</sup>
	Gaz odpadowy (strata)  <b>5%</b>			
	Gotowy kwas (strata)  <b>1%</b>			
Energia elektryczna (sprężanie) <b>6%</b>	Inne (strata)  <b>2%</b>			
Podstawa: metalurgiczny gaz reszkowy poddawany podgrzewaniu po oczyszczeniu, 1000 t/dzień 100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 8,5 % v/v SO <sub>2</sub> wlot  <sup>x</sup> wyliczenia powstały w oparciu o dane z zakładu produkującego 100 GJ/h oraz 1000 t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dziennie				

**Tabela 69: Bilans energetyczny w procesie podwójnego kontaktu opartego na procesie metalurgicznym [57, Austrian UBA, 2001]**

#### 4.4.16 Ograniczenie oraz obniżanie emisji SO<sub>3</sub>

##### Opis

Źródłem emisji SO<sub>3</sub> oraz mgielki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jest niekompletna absorpcja (procesy suchego kontaktu), a w szczególności niekompletna kondensacja (kataliza na mokro). Można je ograniczyć do minimum regularnie monitorując oraz kontrolując parametry procesowe, takie jak na przykład:

- nieustanna produkcja gazu SO<sub>2</sub>, ograniczenie do minimum zmienności poziomu SO<sub>2</sub>
- wykorzystanie siarki o niskim wskaźniku nieczystości (w przypadku spalania siarki)
- odpowiednie osuszanie gazu wlotowego oraz powietrza do spalania w procesach suchego kontaktu
- wykorzystanie większej powierzchni kondensacji (kataliza na mokro)
- optymalizacja rozproszenia kwasu
- filtr świecowy o wysokiej wydajności oraz kontrola
- ilości krążące w obiegu
- stężenie oraz temperatura kwasu absorbera
- monitorowanie mgielki SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tabela 4.21 przedstawia możliwości dalszej redukcji emisji SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

	Osiągalne poziomy emisji		Koszty inwestycyjne	Uwagi
	mg/Nm <sup>3</sup> jako H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kg SO <sub>3</sub> /t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Filtry świecowe o wysokiej wydajności	<50	<0,14	1500000	
Płuczka na mokro				
Filtr z siatki drucianej	<100	<0,07	500000	
Strącanie elektrostatyczne	<20	<0,03	3000000	
Strącanie elektrostatyczne na mokro	Ilość niewykrywalna			W szczególności do procesów katalizy przeprowadzanych na mokro, odzyskiwanie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Tabela 70: Przegląd technik odzyskiwania/obniżania zawartości SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

##### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Niższa emisja mgielki SO<sub>3</sub> oraz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

##### Efekty cross-media

Zużycie chemikaliów i energii do płuczki na mokro.

##### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji.

## **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

## **Ekonomia**

Patrz Tabela 4.21

## **Podstawa wdrażania**

Niższy poziom emisji SO<sub>3</sub>

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

#### **4.4.17 Ograniczanie emisji NO<sub>x</sub>**

##### **Opis**

W poniższych przypadkach należy wziąć pod uwagę możliwość powstania związków NO<sub>x</sub>:

- spalanie siarki oraz gazów zawierających siarkę w wysokich temperaturach
- rozpad zużytych kwasów
- prażenie rud siarczkowych oraz pirytu

Poziom NO<sub>x</sub> można ograniczyć do minimum stosując palniki niskiego stężenia NO<sub>x</sub>.

##### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- przy spalaniu siarki można osiągnąć poziom NO<sub>x</sub> równy 20 mg/Nm<sup>3</sup>.

##### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

##### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

##### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

##### **Ekonomia**

Brak konkretnych danych

##### **Podstawa wdrażania**

Niższa emisja NO<sub>x</sub> oraz wyższa jakość gotowego produktu.

##### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001]



#### **4.4.18 Obróbka wód odpadowych**

##### **Opis**

Strumienie wody odpadowej powstają głównie w mokrych płuczkach, w szczególności przy oczyszczaniu metalurgicznych gazów resztkowych, przy oczyszczaniu gazów powstałych w wyniku prażenia pirytu oraz gazów powstałych w wyniku regeneracji zużytych kwasów.

Wody odpadowe poddaje się obróbce poprzez sedymentację, filtrację/dekantację w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych. Wody odpadowe mogą wymagać zubożenia przed ich odprowadzeniem.

##### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- niższy poziom emisji wód odpadowych

##### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

##### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

##### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

##### **Ekonomia**

Brak konkretnych danych

##### **Podstawa wdrażania**

Niższy poziom emisji wód odpadowych.

##### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003]

#### **4.4.19 Płuczka gazu resztkowego przy użyciu NH<sub>3</sub>**

##### **Opis**

SO<sub>2</sub> poddawany jest płuczce wodnym roztworem NH<sub>3</sub> oraz przetwarzany w (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>

##### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- emisja SO<sub>2</sub> obniżona o >88 %
- osiągnięty poziom emisji równy 150 mg/Nm<sup>3</sup>
- korzystny wpływ na emisję mgiełki SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

##### **Efekty cross-media**

- zużycie chemikaliów i energii
- tworzenie się produktu ubocznego w postaci (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>

##### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

##### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne w zakładach, w których można na miejscu wykorzystać produkt uboczny.

##### **Ekonomia**

Koszty inwestycyjne szacuje się na EUR 6000000 [58, TAK-S, 2003].

##### **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji.

##### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], DSM, Geleen

#### 4.4.20 Płuczka gazu resztkowego przy użyciu ZnO

##### Opis

SO<sub>2</sub> poddawany jest płuczce wodnym roztworem ZnO oraz przetwarzany w ZnSO<sub>4</sub>

##### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- osiągalny poziom emisji równy 600 mg/Nm<sup>3</sup>
- korzystny wpływ na emisję mgiełki SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

##### Efekty cross-media

- zużycie chemikaliów i energii
- tworzenie się produktu ubocznego w postaci ZnSO<sub>4</sub>

##### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji.

##### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne w zakładach, w których można na miejscu wykorzystać produkt uboczny lub go sprzedać.

##### Ekonomia

Koszt inwestycji szacuje się na EUR 2000000 za 50000 m<sup>3</sup>/h w 2002 roku.

##### Podstawa wdrażania

Obniżenie emisji.

##### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[75, MECS, 2006], UMICORE, Balen

#### 4.4.21 Obróbka gazu resztkowego: Proces sulfacydowy

##### Opis

W procesie sulfacydowym gaz resztkowy zostaje nawilżony i przepuszczony przez reaktor wypełniony węglem aktywnym, w którym absorbowany jest SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> oraz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a SO<sub>2</sub> jest następnie utleniany do SO<sub>3</sub>. Regeneracja węgla aktywnego wodą pozwala uzyskać 20 – 25 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, który może zostać wpuszczony do obiegu w zakładzie produkcji kwasu siarkowego.

##### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- poziom emisji SO<sub>2</sub> obniżony o >90 %
- korzystny wpływ na emisję mgiełki SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### **Efekty cross-media**

Zużycie węgla aktywnego oraz energii

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

### **Ekonomia**

Koszty inwestycyjne szacuje się na EUR 5500000.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003], Kerr McGee, Krefeld (przykład obróbki gazu resztkowego dla elektrowni)

## **4.4.22 Płuczka gazu resztkowego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

### **Opis**

SO<sub>2</sub> można również utlenić do SO<sub>3</sub> przy pomocy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>. Stopień konwersji wynosi 99 %. Jednak wykorzystanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zamiast konwencjonalnego procesu pojedynczej katalizy lub podwójnej katalizy jest nieopłacalne ze względu na koszt surowców. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub wytwarzany elektrochemicznie H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> stosowane są jako czynnik płuczki w celu usunięcia SO<sub>2</sub> z gazu resztkowego. Płuczka wyłapuje H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, który może zostać poddany absorpcji w zakładzie produkcji kwasu siarkowego. Dlatego też obróbka gazu resztkowego nie powoduje powstawania dodatkowych ilości pary odpadowej, ani innych produktów ubocznych.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- wydajność usuwania SO<sub>2</sub> wynosząca 98 % [57, Austrian UBA, 2001]
- osiągalne poziomy emisji: 60 mg/Nm<sup>3</sup> [59, Outokumpu, 2005].

Tabela 4.22 przedstawia kilka przykładowych zakładów, stosowany w nich rodzaj konwersji oraz osiągnięte poziomy SO<sub>2</sub>, jeśli taka informacja była dostępna.

Przykład zakładu	Rodzaj konwersji	Poziom SO <sub>2</sub> w mg/Nm <sup>3</sup>		
		Gaz resztkowy	Emisja	Wydajność
Degussa, Wesseling	Podwójny kontakt	1100	8	99 %
Lenzing AG	Kataliza na mokro	2000	170	91,5 %

Kemira Kemi, Helsingborg	Podwójny kontakt, piąte złożo	250	30	88 %
Newmont Gold, USA	Podwójny kontakt			
CPM, Brazylia	Podwójny kontakt			

**Tabela 71: Poziomy SO<sub>2</sub> osiągnięte przy użyciu płuczki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

### **Efekty cross-media**

Zużycie chemikaliów i energii.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

### **Ekonomia**

Według wyliczeń [58, TAK-S, 2003] dodatkowy koszt zastosowania płuczki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> po ostatecznej absorpcji zakładu wykorzystującego pojedynczy kontakt wynosi (podstawa: 1000t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/dzień, usuwanie 10t SO<sub>2</sub> dziennie):

Koszt całkowity: EUR 1965000.

Koszt całkowity obejmuje wynagrodzenia pracowników, amortyzację, utrzymanie, energię elektryczną oraz surowe materiały.

### **Podstawa wdrażania**

Niższy poziom emisji SO<sub>2</sub>.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[57, Austrian UBA, 2001, 58, TAK-S, 2003, 62, EFMA, 2000, 63, Laursen, 2005], Röhm GmbH Wesseling, Kemira Kemi Helsingborg (w połączeniu z piątym złożem katalizatora), Lenzing AG, Newmont Gold (USA), CPM (Brazylia)

#### 4.4.23 Usuwanie Hg z gazów procesowych

##### Opis

Kwasy produkowane w procesach hutniczych lub pochodzące z zakładów recyklingu mogą zawierać rtęć. Większość rtęci dostaje się do zakładu produkcji kwasu siarkowego wraz z gazem procesowym, który zawiera  $\text{SO}_2$ , a jeśli nie zostanie ona wymyta w instalacji wymywającej oraz chłodzącej, trafi do produktu końcowego –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Oprócz usuwania rtęci z gotowego kwasu (patrz Tabela 4.6), rtęć może zostać usunięta również z gazów procesowych. Tabela 4.23 przedstawia przegląd procesu usuwania rtęci.

Metoda	Warunki specjalne	Stężenie Hg po przeprowadzeniu obróbki
Metoda Boliden-Norzink	Płuczka gazu roztworem zawierającym $\text{Hg}^{2+}$ , w wyniku której zawiązuje się $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	
(Kalomel)	<0,5 ppm, w zależności od możliwych do osiągnięcia temperatur w instalacji wymywającej i chłodzącej	
Metoda Outokumpu	Płuczka gazu gorącym (około 190 °C) kwasem siarkowym (około 90 %), w wyniku której zawiązuje się $\text{Hg}_2\text{SO}_4$	<0,5 ppm
Metoda DOWA	Absorpcja pastylkami nasączonymi $\text{PbS}$ , w wyniku której zawiązuje się $\text{HgS}$	<0,1 ppm
Metoda tiocyjanianu sodu	Wymywanie roztworem tiocyjanianu, w wyniku którego zawiązuje się $\text{HgS}$	Nieznane
Filtr z węgla aktywnego	Absorpcja $\text{HgO}$	Nieznane
Filtr selenowy	Tworzenie się $\text{HgSe}$ na materiale obojętnym z domieszką selenu/na zeolicie	<0,1 ppm, głównie do produkcji $\text{SO}_2$

Tabela 72: Przegląd procesu usuwania rtęci z gazów procesowych

##### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- mniejsze rozproszenie Hg w gotowym kwasie.

##### Efekty cross-media

Zużycie chemikaliów oraz energii

##### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji.

##### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne.

## **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji.

## **Podstawa wdrażania**

Czystości produktu końcowego.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[58, TAK-S, 2003]

## **4.5 Najlepsze dostępne techniki dotyczące kwasu siarkowego**

W myśl BAT należy wprowadzać powszechnie dostępne najlepsze techniki podane w Sekcji 1.5.

Magazynowanie w myśl BAT opiera się na najlepszych dostępnych technikach podanych w [5, European Commission, 2005].

W myśl BAT należy korzystać z odzyskiwalnych źródeł energii: kogeneracji pary, energii elektrycznej, gorącej wody (patrz Sekcja 4.4.15).

W myśl BAT należy wykorzystać kombinację następujących technik oraz osiągnąć stopień konwersji i poziom emisji podany w Tabeli 4.24:

- podwójna kataliza/podwójna / (patrz Sekcja 4.4.2)
- pojedyncza kataliza/pojedyncza absorpcja (patrz Sekcja 4.4.1)
- wprowadzenie piątego złoża katalizatora (patrz Sekcja 4.4.3)
- wykorzystanie katalizatora aktywowanego cezem w złożu czwartym lub piątym (patrz Sekcja 4.4.4)
- zmiana z absorpcji pojedynczej na podwójną (patrz Sekcja 4.4.5)
- proces przeprowadzany metodą mokrą lub połączoną metodą mokrą/suchą (patrz Sekcje 4.4.8 oraz 4.4.9)
- regularne monitorowanie pracy oraz wymiana katalizatora, w szczególności katalizatora pierwszego złoża (patrz Sekcja 4.4.12)
- wymiana konwerterów o ceglanych łukach na konwertery wykonane ze stali nierdzewnej (patrz Sekcja 4.4.6)
- poprawa procesu oczyszczania gazu surowego (zakłady metalurgiczne) (patrz Sekcja 4.4.12)
- poprawa filtracji powietrza, np. przy użyciu filtracji dwuetapowej (spalanie siarki) (patrz Sekcja 4.4.12)
- poprawa filtracji siarki np. przy użyciu filtrów polerujących (spalanie siarki) (patrz Sekcja 4.4.12)
- utrzymywanie wysokiej wydajności wymiennika ciepła (patrz Sekcja 4.4.13)
- płuczka gazu resztkowego, przy założeniu, że produkty uboczne mogą zostać poddane obróbce na miejscu (patrz Sekcja 4.4.19, 4.4.20, 4.4. 21 oraz 4.4.22).

Rodzaj konwersji		Średnia dzienna	
		Stopnia konwersji <sup>x</sup>	SO <sub>2</sub> w mg/Nm <sup>3</sup> <sup>xx</sup>
Spalanie siarki, podwójny kontakt/podwójna absorpcja	Istniejące instalacje	99,8 - 99,92 %	30 - 680
	Nowe instalacje	99,9 - 99,92 %	30 - 340
Inne wykorzystujące podwójny kontakt/podwójną absorpcję		99,7 - 99,92 %	200 - 680
Pojedynczy kontakt/pojedyncza absorpcja			100 - 450
Inne			15-170
<sup>x</sup> podane stopnie konwersji dotyczą konwersji z wykorzystaniem kolumny absorpcyjnej, ale nie uwzględniają rezultatów płuczki gazu resztkowego <sup>xx</sup> podane poziomy mogą uwzględniać rezultaty płuczki gazu resztkowego			

**Tabela 73: Stopnie konwersji oraz poziomy emisji SO<sub>2</sub> związane z zastosowaniem BAT**

W myśl BAT należy bezustannie monitorować poziomy SO<sub>2</sub>, co potrzebne jest w celu ustalenia stopnia konwersji SO<sub>2</sub> oraz poziomu emisji SO<sub>2</sub>.

W myśl BAT należy ograniczać do minimum oraz redukować emisję mgiełki SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, stosując kombinację następujących technik, a oprócz tego osiągać poziomy emisji przedstawione w Tabeli 4.25 (patrz Sekcja 4.4.16):

- wykorzystanie siarki o niskiej zawartości zanieczyszczeń (w przypadku spalania siarki)
- odpowiednie suszenie gazu wlotowego oraz powietrza do spalania (wyłącznie w przypadku procesu kontaktowego metodą suchą)
- wykorzystanie większej powierzchni kondensacji (wyłącznie w przypadku katalizy na mokro)
- zapewnienie odpowiedniego rozprówdzenia kwasu oraz tempa jego krążenia w układzie
- po przeprowadzeniu absorpcji zastosowanie filtrów świecowych o wysokiej wydajności
- kontrola stężenia oraz temperatury kwasu absorpcji
- zastosowanie technik odzyskiwania/ obniżania zawartości w procesach przeprowadzanych metodą mokrą, takich jak odpylanie elektrostatyczne, odpylanie elektrostatyczne na mokro oraz płuczka na mokro.

	Poziom emisji H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Wszystkie procesy	10 - 35 mg/Nm <sup>3</sup>
Średnie wartości roczne	

**Tabela 74: Poziomy emisji SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> związane z zastosowaniem BAT**

W myśl BAT należy ograniczać do minimum lub obniżać emisję NO<sub>x</sub> (patrz Sekcja 4.4.17).

BAT to zawracanie gazów odlotowych z odpędzania gotowego kwasu siarkowego do procesu kontaktowego (patrz Tabela 4.6).



## 5 KWAS FOSFOROWY

### 5.1 Informacje ogólne

[29, RIZA, 2000], fosforany spożywcze, patrz [155, European Commission, 2006].

Kwas fosforowy  $H_3PO_4$  jest bezbarwnym, krystalicznym związkem łatwo rozpuszczalnym w wodzie. Produkowany jest głównie kwas fosforowy o stężeniu rynkowym wynoszącym 52 – 54 %  $P_2O_5$ . Kwas fosforowy jest, po kwasie siarkowym, jednym z najważniejszych kwasów nieorganicznych zarówno pod względem produkowanych ilości jak i wartości.

Najwięcej kwasu fosforowego zużywa się przy produkcji soli fosforowych oraz w bezpośrednim użyciu kwasu. Rynki podzielone są w zależności od czystości kwasu. Głównym zastosowaniem kwasu fosforowego jest produkcja nawozów (około 80 %) oraz dodatków do pasz dla zwierząt (8 %). Czystsza odmiana kwasu wykorzystywana jest w produkcji fosforanów przemysłowych, w szczególności soli sodowych, potasowych, wapniowych i amonowych oraz w obróbce powierzchni metali. Kwas o wysokiej jakości spożywczej wykorzystywany jest przy zakwaszaniu napojów oraz przy produkcji soli spożywczych.

Produkcja światowa kwasu fosforowego w 2004 roku wyniosła 41600 kt [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]. W Europie Zachodniej zużycie nawozów znacznie się zmniejszyło w późnych latach 80 oraz wczesnych latach 90. Zakłady produkcji kwasu fosforowego są ze względów ekonomicznych budowane w miejscach, w których istnieje łatwy i tani dostęp do surowców (albo kopalni fosforanów, albo w pobliżu źródła siarki lub kwasu siarkowego). W Europie duża liczba stosunkowo małych zakładów produkcji kwasu fosforowego zostały zamknięte, a w wyniku tego zachowało się niewiele zakładów o ogromnej wydajności. Między 1980 a 1992 rokiem liczba zakładów w Europie zachodniej została zmniejszona z 60 do około 20, przy czym średnia wielkość wzrosła z 80000 t/rok do 180000 t  $P_2O_5$ /rok. Przegląd europejskich zakładów produkcji kwasu fosforowego został przedstawiony w Tabeli 5.1.

Lokalizacja	Nazwa firmy	Rodzaj procesu	Usuwanie gipsu	Wydajność kilotony $P_2O_5$
Belgia	Nilefos	DH	Stertowanie, część sprzedawana	130
	Prayon SA	DHH	Stertowanie 20%, sprzedaż 80%	180
Republika Czeska	Fosfa	Termiczny		50
Finlandia	Kemira GrowHow	DH	Stertowanie	300
Francja	Grand Quevilly ( <b>zamknięto</b> )	DH	Stertowanie	200
Grecja	PFI Ltd., Kawała	DH	Stertowanie	70
	PFI Ltd., Thessaloniki	DH	Stertowanie	110
Litwa	AB Lifosa	HH	Stertowanie	350
Holandia	Hygro Agri Rotterdam ( <b>zamknięto</b> )	HDH-2	Morze	160
	Kemira Agro Pernis ( <b>zamknięto</b> )	HDH-1	Morze	225
	Thermphos	Termiczny		155

Polska	Police S.A., Police	DH	Stertowanie	400
	Fosfory N.F., Gdańsk	DH	Stertowanie	110
	Alwernia S.A.	Termiczny		40
	Wizów S.A.	HH	Stertowanie	50
Hiszpania	Fertiberia S.A.	DH	Stertowanie	420
	FMC Foret S.A.	DH	Stertowanie	130

**Tabela 75: Przegląd europejskich zakładów produkcji kwasu fosforowego [154, TWG on LVIC-AAF]**

## 5.2. Wykorzystywane procesy i techniki

### 5.2.1 Przegląd

Przy produkcji kwasu fosforowego stosuje się dwa różne procesy wykorzystujące różne surowce:

1. Proces **termiczny** jako surowiec wykorzystuje fosfor elementarny, który wytwarzany jest z fosforytu, koksu oraz krzemionki w elektrycznym piecu oporowym (patrz Sekcja 5.4.15).
2. Procesy przeprowadzane **na mokro** wykorzystujące fosforany, rozkładane przy pomocy kwasu.

Procentowa ilość kwasu fosforowego tworzonego na mokro wynosi 95 % całej produkcji kwasu fosforowego w Unii Europejskiej. Część kwasu tworzonego na mokro zostaje oczyszczona, zwykle metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej, na potrzeby techniczne oraz do produkcji spożywczych soli kwasu fosforowego. W Unii Europejskiej produkcja kwasu fosforowego z wykorzystaniem oczyszczania ekstrakcją rozpuszczalnikową jest częściej wybierana niż produkcja termiczna z uwagi na koszty energii.

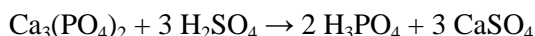
### 5.2.2 Proces na mokro

Istnieją trzy podgrupy procesów przeprowadzanych na mokro w zależności od tego, który kwas wykorzystywany jest do zakwaszania, tzn.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  czy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Trawienie fosforytu kwasem siarkowym jest pod względem objętości najbardziej opłacalne. Opisy konkretnych przykładów procesów na mokro wykorzystujących  $\text{H}_2\text{SO}_4$  znajdują się w:

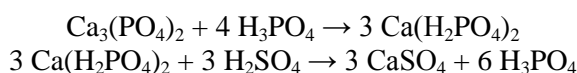
- Sekcji 5.4.1, „Proces dwuwodnianowy”
- Sekcji 5.4.2, „Proces półwodnianowy”
- Sekcji 5.4.3, „Proces półwodnianowy-dwuwodnianowy z rekrytalizacją, filtracja jednoetapowa”
- Sekcji 5.4.4, „Proces półwodnianowy-dwuwodnianowy z rekrytalizacją, filtracja dwuetapowa”
- Sekcji 5.4.5, „Proces dwuwodnianowy-półwodnianowy z rekrytalizacją, filtracja dwuetapowa”

Opis „Produkcji nitrofosfatu” przy użyciu  $\text{HNO}_3$  znajduje się w Sekcji 7.2.2.1

Rysunek 5.1 przedstawia przegląd produkcji  $\text{H}_3\text{PO}_4$  w procesach mokrych. Fosforan wapniowy z fosforytu wchodzi w reakcję ze stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , w wyniku czego powstaje  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oraz nierozpuszczalny siarczan wapnia (sól).



Nierozpuszczalny siarczan wapnia zostaje odseparowany od  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Reakcja między fosforytem a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest ograniczana przez nierozpuszczalną warstwę siarczanu wapnia, która tworzy się na powierzchni fosforytu. Ograniczenie minimalizuje się poprzez ponowne włączanie do obiegu kwasu fosforowego, w wyniku czego zachodzi reakcja przemiany siarczanu wapnia w rozpuszczalny fosforan monowapnia, po czym przeprowadza się strącanie siarczanu wapnia przy udziale  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



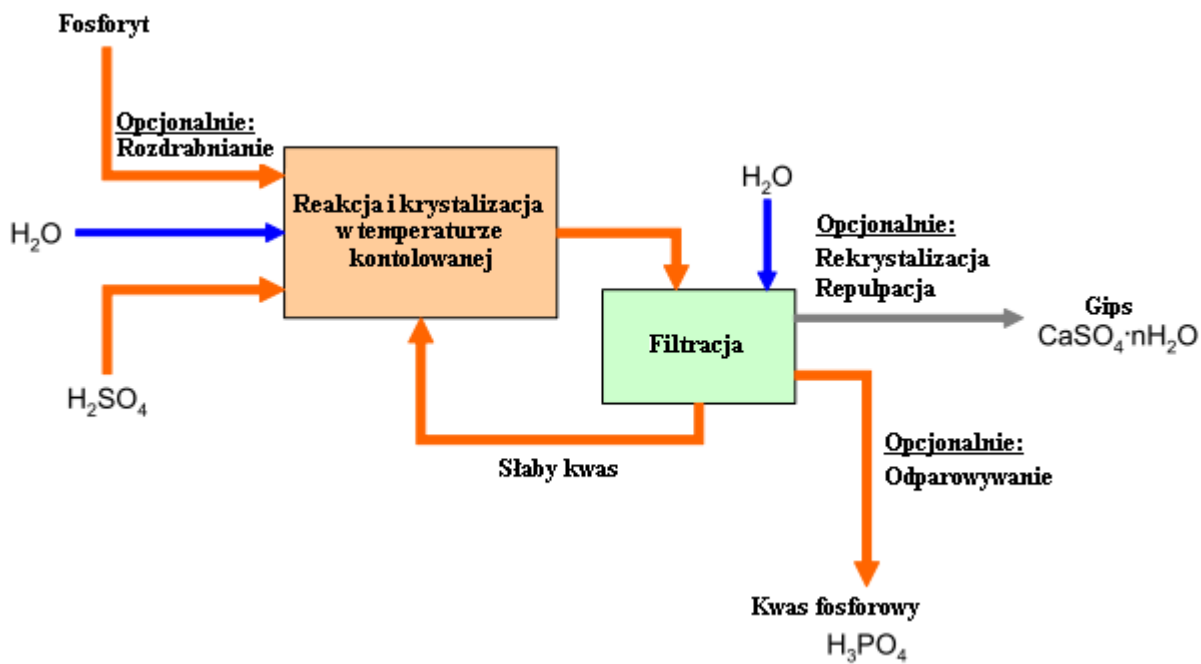
Siarczan wapnia występuje pod wieloma krystalicznymi postaciami w zależności od temperatury, stężenia  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz zawartości wolnej siarki.

Warunki pracy wybiera się tak, aby siarczan wapnia strącił się w postaci dwu- lub półwodnej, tzn. 26 – 32 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  w temperaturze 70 – 80 °C w przypadku strącania dwuhydratu oraz 40 – 52 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  w temperaturze 90 – 110 °C w przypadku strącania półhydratu. Krążenie zawartości reaktora zapewnia odpowiednie mieszanie. Układ reakcji składa się z kilku reaktorów mieszalnikowych. Układ o kilku naczyniach zostaje w wielu procesach zastąpiony jednym zbiornikiem w celu oszczędzania miejsca i materiałów. Niektóre z tych zbiorników mogą zostać podzielone na przedziały, dzięki czemu powstają oddzielne reaktory. Temperaturę zawiesiny kontroluje się przy użyciu chłodnicy rzutowej. Dzięki temu zawiesina zostaje odgazowana, co ułatwia jej pompowanie. Temperaturę można również kontrolować na przykład przy użyciu chłodnicy powietrznej.

Na etapie filtracji odseparowuje się kwas fosforowy od siarczanu wapnia. Na każdą tonę gotowego kwasu (równoważnik  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), przypada cztery do pięciu ton wytworzonego gipsu. Najpopularniejszymi sprzętami wykorzystywanymi w filtracji są filtry przechylne, obrotowe oraz taśmowe.

Materiał filtracyjny przesuwany jest przez kolejne etapy, co zapewnia ciągłą pracę. Po separacji wstępnej następują przynajmniej dwa etapy wymywania, co zapewnia odzyskanie całości rozpuszczalnego tlenu fosforu. Niezbędny stopień separacji można osiągnąć tylko jeśli filtracja jest wspomagana ciśnieniem lub próżnią. W praktyce, stosowane jest podciśnienie. Pod koniec wymywania, pozostała ciecz usuwana jest z placka filtracyjnego, który jest następnie wyładowywany, a tkaninę poddaje się płukaniu w celu przeciwdziałania zatykania filtra. Próżnię również się wyłącza podczas usuwania placka. Na tym etapie wdmuchuje się powietrze w kierunku odwrotnym, tak aby ułatwić usuwanie zanieczyszczeń stałych.

Następnie filtrat odseparowuje się od popłuczyn, które poddawane są dalszej obróbce w warunkach próżniowych, po czym są odpowietrzane i transportowane pod ciśnieniem atmosferycznym jako gotowy produkt lub na nowo podawane do procesu. Różnica ciśnienia zwykle utrzymywana jest dzięki rurom zanurzeniowym doprowadzonym do zbiorników barometrycznych znajdujących się poniżej separatorów, tak aby utrzymać równowagę próżniową.



Rysunek 37: Schemat produkcji kwasu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (metodą moką przy wykorzystaniu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
 Rysunek powstał w oparciu o [29, RIZA, 31, EFMA, 2000]

## 5.2.2.1 Surowce

### 5.2.2.1.1 Fosforyt

[31, EFMA, 2000]

Tabela 5.2 oraz Tabela 5.3 przedstawiają przegląd fosforytów różnego pochodzenia.

Rudy fosforanowe występują w dwóch odmianach geologicznych: magmowej oraz osadowej. Minerale fosforanowe obu rodzajów należą do apatytów, z których najczęściej spotykane są fluorapatyt  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$  oraz frankolit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$ . Fluorapatyt dominuje wśród skał magmowych, a frankolit wśród skał osadowych.

Najłatwiejsze do wydobywania są złoża fosforanów znajdujące się w ogromnych basenach osadowych. Takie złoża osadowe związane są najczęściej z materią organizmów żywych zawierającą związki organiczne. Fosforany te mogą być przekładane warstwami osadowymi innych skał oraz skał płonych, dlatego też fosforany mogą mieć różny skład nawet w obrębie jednego złoża.

Większość rud fosforanowych musi zostać poddana wzbogacaniu zanim zostaną wykorzystane lub sprzedane na rynku międzynarodowym. Na etapie wzbogacania stosuje się różne techniki mające na celu obróbkę rudy, usuwanie skał płonych oraz innych zanieczyszczeń. Dzięki temu gotowa ruda po wzbogacaniu może przybierać różne formy. Technologia produkcji kwasu fosforowego musi opierać się na surowcach o zmiennych parametrach i dlatego musi być bezustannie dostosowywana do ich zmiennego charakteru.

Według danych Międzynarodowego Stowarzyszenia Producentów Nawozów (IFA) na rynek europejski fosforyt dostarczają następujące kraje: Maroko (47,5 %), Rosja (24,3 %), Jordania (8,1 %), Syria (6,2 %), Tunezja (4,9 %), Izrael (4,2 %), Algieria (3,8 %) oraz inne (1,0 %) [2, IFA, 2005].

### 5.2.2.1.2 Kwas siarkowy

[29, RIZA, 2000]

Półproduktem do produkcji kwasu fosforowego jest kwas siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) produkowany z siarki elementarnej, kwas z produkcji metali nieżelaznych oraz zużyty kwas.

Ilości zanieczyszczeń wprowadzanych do procesu wraz z kwasem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  są niskie lub nieznaczące w porównaniu z ilością zanieczyszczeń wprowadzanych z fosforytem. Kwas siarkowy może mieć poważniejszy wpływ na zanieczyszczenia tylko w przypadku ołowiu lub rtęci, w szczególności jeśli wykorzystywany jest kwas z produkcji metali nieżelaznych. Normalna zawartość rtęci wynosi:

- w przypadku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z siarki elementarnej <0,01 ppm
- w przypadku kwasu z produkcji metali nieżelaznych 0,1 – 1 ppm

Pochodzenie	Kopalnia/region	Produkcja Megat/rocznie	Rezerwy (2) Megat	Ocena (nominalna) % BPL	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	F	CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Związki organiczne	Węgiel organiczny	SO <sub>3</sub>	Cl	SrO		
					Skład % wagi																
Chiny																					
Izrael	Nahal Zin	4,0	180																		
Jordania	El-Hassa																				
Moroko	Khouribga	22,0	5700	73	33,4	50,6	1,9	4	4,5	0,4	0,2	0,3	0,7	0,1	0,3		1,6	0,1	0,1		
	Youssooufia																				
	Bu-Cra																				
Rosja	Kola <sup>(1)</sup>	10,5	200	84	38,9	50,5	1,1	3,3	0,2	0,4	0,3	0,1	0,4	0,5		0,1	0,1		2,9		
	Kovdor <sup>(1)</sup>				37,0	52,5	2,0	0,8		0,1	0,2	2,1				0,2					
Senegal	Taiba	2,0	50	80	36,7	50	5	3,7	1,8	1,1	0,9	0,1	0,3	0,1		0,4					
Afryka Południowa	Pharlaborwa <sup>(1)</sup>	2,8	1500	80	36,8	52,1	2,6	2,2	3,5	0,2	0,3	1,1	0,1	0,1	0,1		0,2		0,3		
Syria		2,1	100																		
Togo		0,8	30	80	36,7	51,2	4,5	3,8	1,6	1	1	0,1	0,2	0,1		0,1	0,3	0,1			
Tunezja	Gafsa	8,1	100																		
USA	Floryda	34,2	1000	75	34,3	49,8	3,7	3,9	3,1	1,1	1,1	0,3	0,5	0,1	0,5	0,2	0,1				
	Karolina Północna																				
Inne		16,2	1240																		
Świat		128,2	12000																		

<sup>(1)</sup> Pochodzenie wulkaniczne <sup>(2)</sup> Ilość możliwa do wydobycia lub wyprodukowania w chwili pomiaru [9, Austrian UBA, 2002]

**Tabela 76: Pochodzenie oraz typowy skład różnych rodzajów fosforytu (wyróżniono zawartość P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) w oparciu o analizy z przeszłości [9, Austrian UBA, 2002, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000] oraz odniesienia do literatury w [154, TWG on LVIC-AAF]**

Pochodzenie	Kopalnia/region	Metale ziem rzadkich	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	As	Cr	Hg	Pb	Ni	Zn	Cu	Kadm (2)
Chiny											
Izrael	Nahal Zin										22
Jordania	El-Hassa										6
Maroko	Khouribga	900	185	13	200	0,1	10	35	200 - 400	40	15
	Youssoufia										
	Bu-Cra										
Rosja	Kola <sup>(1)</sup>	6200	11	0,5	19	<0,1	2		20	37	1,2
	Kovdor <sup>(1)(3)</sup>	1400		2	3	0,001	3	2	5	30	<0,4
Senegal	Taiba		124	18	6	0,2	5				53
Afryka Południowa	Pharlaborwa <sup>(1)</sup>	4800	134	13	1	0,1	11	2	6	102	1,3
Syria											8
Togo				12		0,6					53
Tunezja	Gafsa										62
USA	Floryda	600	101	11	60	0,02	17	28	70	13	9
	Karolina Północna										
Inne											
Świat											

(1) Pochodzenie wulkaniczne (2) Częściowo [32, European Commission, 2001] (3) [29, RIZA, 2000]

**Tabela 77: Pierwiastki śladowe w fosforycie różnego pochodzenia (wyróżniono kadm)**

Tabela powstała w oparciu o [31, EFMA, 2000]

Pochodzenie	Kopalnia/region	U-238	Th-232	Ra-226	Po-210	Pb-210
		Aktywność promieniotwórcza Bq/kg				
<b>Chiny</b>						
<b>Izrael</b>	Nahal Zin	1325	92	1325	1325	1325
<b>Jordania</b>	El-Hassa					
<b>Moroko</b>	Khouribga					
	Youssoufia					
	Bu-Cra	750	16	750	750	750
<b>Rosja</b>	Kola <sup>(1)</sup>	35	90	35	35	35
	Kovdor <sup>(1)</sup>	30	30	12	13	8
<b>Senegal</b>	Taiba					
<b>Afryka Południowa</b>	Pharlaborwa <sup>(1)</sup>	110	360	110	110	110
<b>Syria</b>						
<b>Togo</b>						
<b>Tunezja</b>	Gafsa					
<b>USA</b>	Floryda	1500	37	1300	1300	1300
	Karolina Północna					
<sup>(1)</sup> Pochodzenie wulkaniczne						

**Tabela 78: Aktywność promieniotwórcza różnych rodzajów fosforytów [29, RIZA, 2000] oraz znajdujące się tam odniesienia do literatury.**



### **5.2.2.2 Rozdrabnianie**

W zależności od stosowanego procesu oraz od właściwości fosforytu może zajść konieczność jego rozdrobnienia. Proces ten przeprowadza się przy użyciu młyna kulowego lub prętowego. Oba rodzaje instalacji mogą pracować na suchym lub mokrym fosforycie. Niektóre rodzaje fosforytu przemysłowego nie wymagają rozdrabniania, gdy rozkład wielkości ziaren jest do zaakceptowania przez układ reakcji dwuwodnej. Większość fosforytów wymaga obniżenia wielkości ziaren. Wymagania energetyczne w przypadku rozdrabniania zależą od rodzaju fosforytu i wynoszą od 15 do 18 kWh na każdą tonę fosforytu [9, Austrian UBA, 2002].

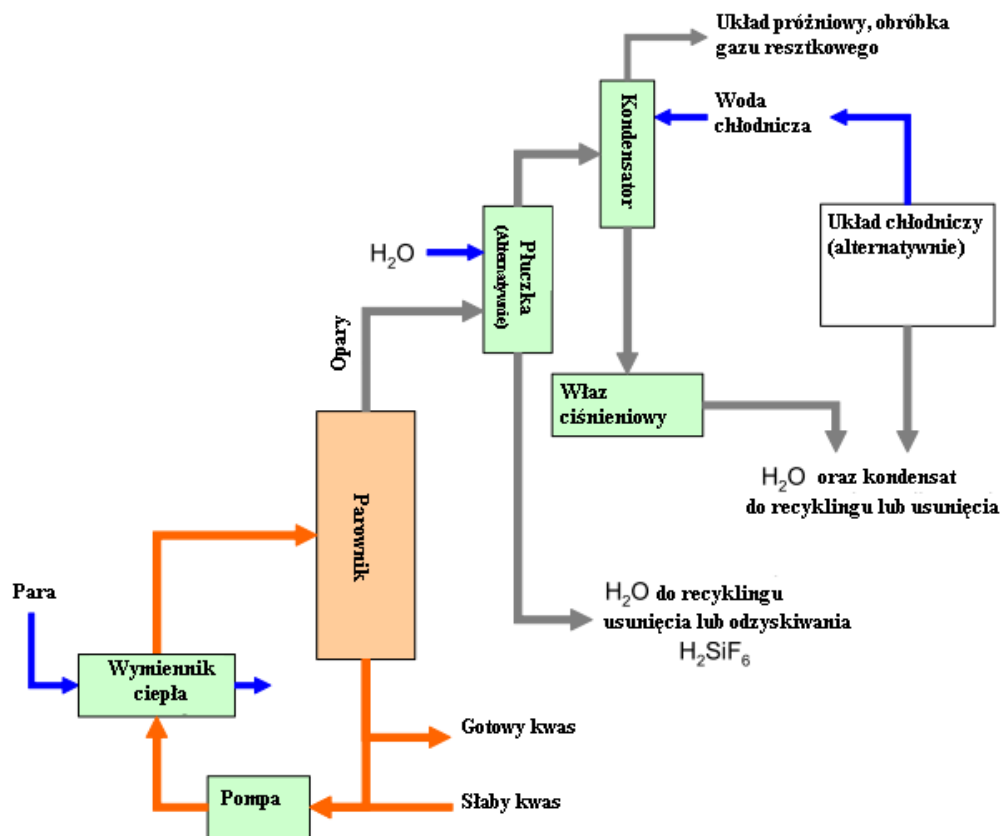
### **5.2.2.3 Rekrystalizacja**

Rekrystalizację stosuje się, aby poprawić wyłapywanie  $P_2O_5$  (wydajność  $P_2O_5$ ). Dokładne opisy różnych procesów rekrystalizacji znajdują się w Sekcjach 5.4.3, 5.4.4 oraz 5.4.5.

### **5.2.2.4 Odparowywanie**

Obecnie prawie wszystkie parowniki wykorzystują technologię wymuszonego obiegu (patrz Rysunek 5.2) i składają się z wymiennika ciepła, komory parowej lub dławienia, kondensora, pompy próżniowej, pompy obiegowej (obieg kwasu) oraz układu rurociągów. Układ obejmuje również płuczkę kwasu fluorokrzemowego.

Większość parowników wykorzystuje technologię jednodziałową z uwagi na właściwości korozyjne kwasu fosforowego oraz bardzo wysoką temperaturę wrzenia. Wymienniki ciepła wykonywane są z grafitu lub stali nierdzewnej, a pozostała część układu ze stali gumowanej. Wszystkie części układu muszą być zaprojektowane zgodnie ze światowymi standardami inżynierskimi. Układ parowników wielodziałowych można wykorzystać w zależności od wysokości stężenia, które chcemy uzyskać.



Rysunek 38: Wykorzystanie parownika o obiegu wymuszonym do stężenia  $H_3PO_4$   
 Rysunek powstał w oparciu o [15, Ullmanns, 2001, 31, EFMA, 2000]

### 5.2.2.5 Produkt uboczny: fosfogips

Gips (siarczan wapnia) jest nieodzownym produktem ubocznym w procesie produkcji kwasu fosforowego metodą mokrą (fosfogips); na każdą tonę kwasu fosforowego ( $P_2O_5$ ) powstaje około 4 – 5 t gipsu. Fosforyt zawiera szereg zanieczyszczeń, które rozkładają się między gotowym kwasem a siarczanem wapnia. Produkt uboczny w postaci gipsu stanowi ważne wyzwanie środowiskowe ze względu na objętość jego produkcji oraz na rodzaj i poziom zawartych w nim zanieczyszczeń.

### 5.2.2.6 Produkt uboczny: kwas fluorokrzemowy

Większość fosforytów zawiera od 2 do 4 % w/w fluorków, które uwalniane są w czasie zakwaszania pod postacią fluorowodoru, ale łatwo wchodzi w reakcję z nadmiarem krzemu tworząc kwas fluorokrzemowy ( $H_2SiF_6$ ). Magnez oraz aluminium również wchodzi w reakcję z HF dając w efekcie  $MgSiF_6$  oraz  $H_3AlF_6$ . Część fluorku zostaje usunięta wraz z parą – ilość zależy od warunków reakcji, a pozostała część pozostaje w roztworze kwasu. Część pozostałości może połączyć się z innymi zanieczyszczeniami w takim stopniu, że zostanie usunięta w procesie filtracji. Pozostałość zgromadzi się w gotowym kwasie pod postacią osadu. Lotne związki fluoru mogą również się pojawić w gazie odlotowym układu odparowywania.

### 5.3 Obecne poziomy emisji oraz zużycia

Dane znajdujące się w poniższej tabeli odnoszą się do procesu mokrego oraz użycia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W Sekcji 5.4.15 znajdują się poziomy emisji i zużycia odnoszące się do procesu termicznego. Tabela 5.5 przedstawia zanotowane poziomy zużycia przy produkcji kwasu fosforowego. Tabela 5.6 przedstawia emisję do powietrza, Tabela 5.7 emisję do wody, a Tabela 5.8 przedstawia emisję do wody pod postacią zanieczyszczeń stałych.

Zużycie	Na tonę P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Uwagi	Źródło
Fosforyt	2,6 - 3,5 t	W zależności od składu fosforytu	[31, EFMA, 2000]
	2,6 - 3,3 t	Zakład: Nilefos, Poziomy zależne od składu fosforytu	[33, VITO, 2005]
	3,1 t	Hydro Agri, proces HDH-2	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
	2,8 t	Zakład: Kemira, proces HDH-1	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,6 t		
	2,4-2,9 t	Zakład: Nilefos, Poziomy zależne od składu fosforytu	[33, VITO, 2005]
	2,6 t	Hydro Agri, proces HDH-2	
Woda procesowa	51 m <sup>3</sup>	Zakład: Kemira, HDH-1 process	Wliczając wodę płuczkową [29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
	52 m <sup>3</sup>	Hydro Agri, proces HDH-2	Wliczając wodę płuczkową
	3,6 - 4 m <sup>3</sup>	Zakład: Nilefos, W zależności od stężenia kwasu uzyskanego w filtrze	Nie wliczając wody płuczkowej [33, VITO, 2005]
	4 - 7 m <sup>3</sup>	W zależności od stężenia słabego kwasu uzyskanego w filtrze oraz od tego czy skondensowana woda w pętli parowania poddawana jest recyklingowi	Nie wliczając wody płuczkowej [31, EFMA, 2000]
Woda chłodnicza	100 - 150 m <sup>3</sup>	W zależności od procesu	
	110-120 m <sup>3</sup>	Zakład: Nilefos	Woda chłodnicy i kondensora [33, VITO, 2005]
	40 - 50 m <sup>3</sup>	Hydro Agri, proces HDH-2	Woda chłodnicy i kondensora
	101 m <sup>3</sup>	Zakład: Kemira, proces HDH-1	Woda chłodnicy i kondensora [29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
Energia elektryczna	173 kWh		
	167 kWh	Hydro Agri, proces HDH-2	
	170 - 180 kWh	Zakład: Nilefos	[33, VITO, 2005]
	120 - 180 kWh	W zależności od tego czy przeprowadza się rozdrabnianie czy nie	[31, EFMA, 2000]
Para	0,5-2,2 t	Głównie wykorzystana do parowania	
	1,0 t	Hydro Agri, proces HDH-2	
	2,2 t	Zakład: Kemira, proces HDH-1	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
	1,9-2,4 t	Zakład: Nilefos, w zależności od tego, jaka część poddawana jest stężaniu	[33, VITO, 2005]
<sup>x</sup> zakłady zamknięte z powodu odprowadzania fosfogipsu do morza			

**Tabela 79: Odnotowane poziomy zużycia w produkcji kwasu fosforowego**

Rodzaj emisji	mg/Nm <sup>3</sup>	g/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Uwagi	Źródło
Fluorek	5	40	Nowe zakłady	[31, EFMA, 2000]
	30		Istniejące zakłady	
	<1	6,1	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
		2,8	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
	10-15	90-135	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Pył	50		Nowe zakłady	[31, EFMA, 2000]
	150		Istniejące zakłady	
		10-15	Nilefos, dane szacunkowe	[33, VITO, 2005]
	30	12	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
		19	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
	10		Kemira Chemicals Oy	[17, 2nd TWG meeting, 2004]
<sup>x</sup> zakłady zamknięte z powodu odprowadzania fosfogipsu do morza				

**Tabela 80: Odnotowane poziomy emisji do powietrza w produkcji kwasu fosforowego**

Rodzaj emisji	mg/l	g/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Uwagi	Źródło
Fosforan (P)		1300	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
		700	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
		1000	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Fluor (F)		15000	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
		31000	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
		2000	Nilefos, odzyskiwanie kwasu fluorokrzemowego	[33, VITO, 2005]
Kadm		0,03	Kemira, proces HDH-1, 1996/97, dane szacunkowe na podstawie analizy wejściowej/wyjściowej	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
		0	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97, all values measured are the detection limit	
		0-0,01	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Rtęć		0	Kemira, proces HDH-1, 1996/97, dane szacunkowe na podstawie analizy wejściowej/wyjściowej	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
		0,01	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
		<0,002	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Arsen		0,02	Kemira, proces HDH-1, 1996/97, dane szacunkowe na podstawie analizy wejściowej/wyjściowej	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
		1,9	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
		<0,3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Metale ciężkie		1,9	Kemira, proces HDH-1, 1996/97, dane szacunkowe na podstawie analizy wejściowej/wyjściowej	[29, RIZA, 2000] <sup>x</sup>
		2,8	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
		<3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
<sup>x</sup> zakłady zamknięte z powodu odprowadzania fosfogipsu do morza				

**Tabela 81: Odnotowane poziomy emisji do wody w produkcji kwasu fosforowego**

Emisja	Jednostka	Na tonę P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Uwagi	Źródło
Gips	t	4	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] <sup>(3)</sup>
		4,7	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Fosforan (P)	kg	8,1	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		5,8	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Fluorek (F)	kg	33	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		45	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Kadm	g	0,5	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		1,4	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Rtęć	g	0,2	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		0,5	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Arsen	g	0,7	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		0	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97, wszystkie wartości pomiarowe na granicy wykrywalności	
Metale ciężkie <sup>(1)</sup>	g	53	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		27	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Metale ziem rzadkich <sup>(2)</sup>	g	2200	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		360	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Rad-226	mBq	1,4	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		2,3	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Polon-210	mBq	1,4	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		2,3	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Ołów-210	mBq	1,4	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		2,1	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	

<sup>(1)</sup> Ołów, miedź, cynk, nikiel oraz chrom    <sup>(2)</sup> Głównie lantan, cer, prazeodym, neodym    <sup>(3)</sup> Zakłady zamknięte z powodu rozładunku fosfogipsu do wody

**Tabela 82: Zanotowane poziomy emisji związane z usuwaniem fosfogipsu do wody przy produkcji kwasu fosforowego 5.8:**

## 5.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT

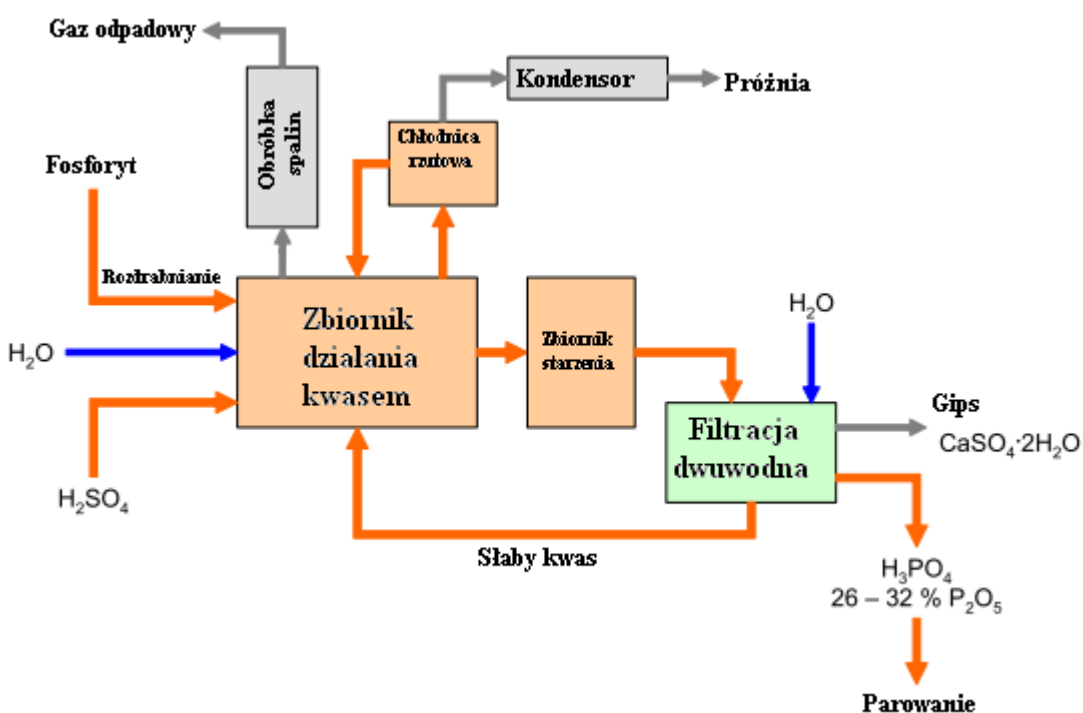
### 5.4.1 Proces dwuwodnianowy (DH)

#### Opis

Proces dwuwodnianowy składa się z czterech etapów: rozdrabniania, reakcji, filtracji oraz stężania. Rysunek 5.3 przedstawia jego schemat. Proces dwuwodnianowy dostarcza wielu możliwości, a jego zalety są następujące:

- brak ograniczeń jakościowych fosforytu
- długi czas pracy
- niskie temperatury pracy
- nieskomplikowany rozruch i zatrzymanie pracy
- obniżenie kosztów suszenia wynikające z możliwości zastosowania mokrego fosforytu.

Optymalnymi warunkami pracy w przypadku strącania dihydratu jest 26 – 32 % zawartość  $P_2O_5$  oraz 70 – 80 °C. Temperatura zawiesiny kontrolowana jest przy użyciu chłodnicy rzutowej, dzięki czemu zawiesina jest odgazowywana i łatwiejsza do przepompowania. Temperaturę zawiesiny można również kontrolować przy użyciu chłodnicy powietrznej.



Rysunek 39: Schemat procesu dwuwodnianego [31, EFMA, 2000]

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- niska temperatura pracy
- oszczędność energii na suszenie fosforytu

## **Efekty cross-media**

- gotowy kwas jest stosunkowo słaby (26 – 32 %  $P_2O_5$ ), dlatego do jego stężenia potrzeba dużo energii
- niska wydajność  $P_2O_5$ : 94 – 96 %. Straty wynikają głównie z krystalizacji z siarczanem wapnia
- w wyniku reakcji powstaje zanieczyszczony dihydrat zawierający 0,75 %  $P_2O_5$
- do przeprowadzenia reakcji potrzebne może być rozdrabnianie

## **Dane operacyjne**

Patrz opis

## **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

[33. VITO, 2005] odnotował zmodyfikowany proces DH o wyższej wydajności. Modyfikacje obejmują:

- układ podwójnego działania kwasem (pierwszy etap 70 % minerału, drugi etap 30 % świeżym kwasem siarkowym)
- wydłużony czas reakcji
- odzyskiwanie tlenku fosforu wypłukanego z fosfogipsu podczas pompowania do komina oraz z wody deszczowej.

W zmodyfikowanym procesie DH uzyskuje się średnią wydajność  $P_2O_5$  powyżej 97,5%, a dwuhydrat zawiera 0,58 %  $P_2O_5$ . Jeśli na miejscu dostępne jest ciepło odpadowe, którego nie można wykorzystać gdzie indziej, stężenia  $H_2SO_4$  z procesu DH nie należy uznawać za efekt cross-media. W celu wprowadzenia modyfikacji potrzebne były znaczne nakłady inwestycyjne, tak, aby zwiększyć czas przebywania. Recykling wody z komina jest powszechnie stosowaną praktyką w przemyśle.

## **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji.

## **Podstawa wdrażania**

Brak ograniczeń dotyczących fosforytu, długi czas pracy, wykorzystanie mokrych materiałów, nieskomplikowany rozruch i zatrzymanie pracy.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000, 33, VITO, 2005], Nilefos Chemie

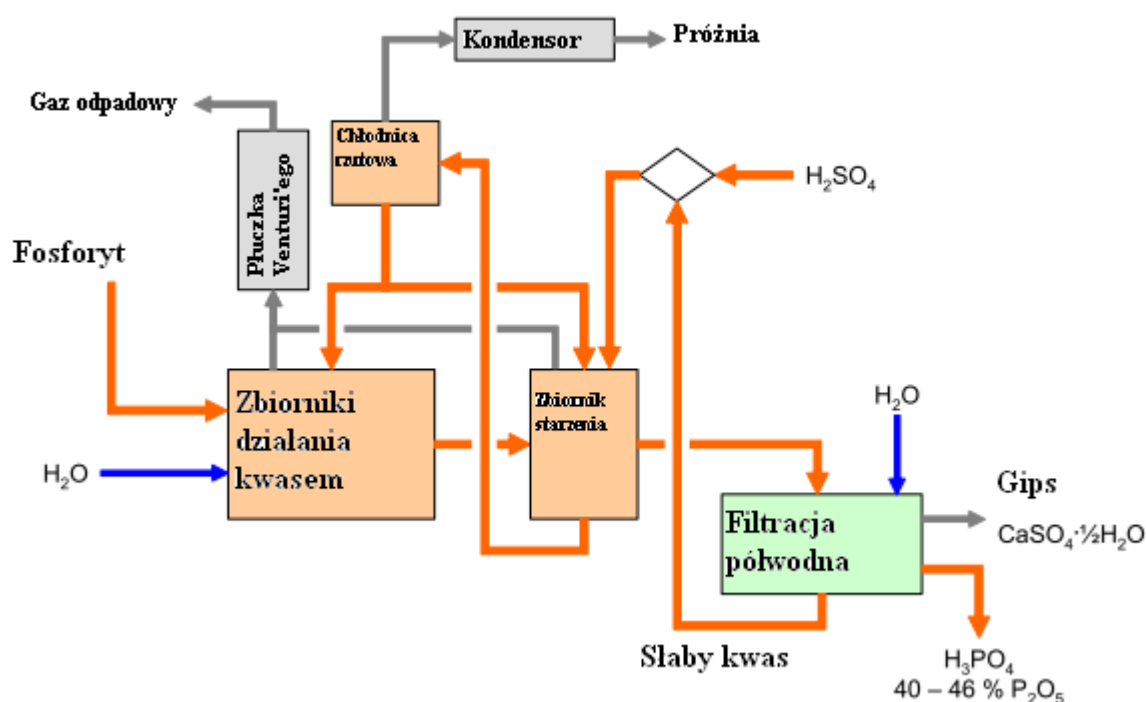


## 5.4.2 Proces półwodzianowy (HH)

### Opis

Warunki pracy w procesie wyznaczane są tak, aby siarczan wapnia strącił się pod postacią półwodną. Dzięki temu można bezpośrednio wyprodukować kwas 40 – 46 %  $P_2O_5$ , a tym samym zapewnić dużą oszczędność energii i kosztów. Rysunek 5.4 przedstawia schemat procesu półwodnego.

Kwas z procesu półwodzianowego zwykle zawiera dużo mniej wolnych siarczanów oraz zawieszonych zanieczyszczeń stałych, mniej glinu i fluoru niż w przypadku odparowanych kwasów o tym samym stężeniu z procesu dwuwodzianowego. Poza tym można uzyskać satysfakcjonującą szybkość reakcji przy stosunkowo niższym rozdrobnieniu minerału niż w przypadku procesu dwuwodzianowego, ze względu na dużo bardziej surowe warunki reakcji w przypadku procesu półwodzianowego.



Rysunek 40: Schemat procesu półwodnego [31, EFMA, 2000]

Kryształy półwodne zwykle są mniejsze i gorzej uformowane niż kryształy dwuwodne, dlatego też zawiesiny półwodne są zwykle trudniejsze do przefiltrowania niż zawiesiny dwuwodne, chyba, że zastosuje się środek modyfikujący kryształy, tak, aby zapobiec nadmiernemu powstawaniu zarodków krystalizacji. Jednak w przypadku dobrze przeprowadzonego procesu półwodnego zastosowanie modyfikatorów staje się zbędne.

Ilość wody płuczkowej, którą można zastosować ograniczona jest bilansem wodnym. Poza tym, w wyniku wyższego stężenia  $P_2O_5$  w filtrowanej zawieszynie, ilość rozpuszczalnego i nierozpuszczalnego tlenu fosforu pozostająca w placku filtracyjnym jest większa. Jednak pomimo tych strat, dzięki prostocie układu półwodnego oraz niewielkiej ilości kamienia fluorokrzemowego oraz czuchrowitowego (skrystalizowany związek mineralny) na filtrze półwodnym można wyrównać straty związane z tym, że  $P_2O_5$  nie rozpuszcza się w placku filtracyjnym.

Półwodny siarczan wapnia jest niestabilny, dlatego istnieje ryzyko, że zmieni się w gips zanim zostanie odfiltrowany kwas. Warunki sprzyjają uwodnieniu podczas mycia. W dobrze prowadzonym układzie półwodnym nie zachodzi konwersja w zespole reaktorów. W przypadku układu półwodnego wykorzystującego filtr może zaistnieć potrzeba wykorzystania odkamieniacza, aby ograniczyć gromadzenie kamienia. Placek filtracyjny ma kwaśniejszy odczyn niż w przypadku placka filtracyjnego gipsu z uwagi na dodatkowe straty  $P_2O_5$ . Zawiera on również więcej fluorku oraz kadmu.

W porównaniu z układem dwuwodnym, wymagania wobec podatnych na awarie elementów wyposażenia, a w szczególności wobec mieszalników oraz pomp zawieszinowych są większe z uwagi na wyższe temperatury (100 °C) oraz wyższą kwasowość (40 – 50 %  $P_2O_5$ ).

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- oszczędność energii wynikająca z obniżenia lub wyeliminowania parowania
- oszczędność energii wynikająca z niższego zapotrzebowania na rozdrabnianie minerałów (można wykorzystać fosforyt o mniejszym rozdrobnieniu).

### **Efekty cross-media**

- niska wydajność  $P_2O_5$ : 90 – 94 %
- produkt końcowy w postaci półhydratu zawiera zanieczyszczenia (1,1 %  $P_2O_5$ )

### **Dane operacyjne**

Patrz opis

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Ograniczona ilość minerałów poddawanych obróbce przemysłowej. Całkowita wydajność zależy od rodzaju minerału.

### **Ekonomia**

Proces wymaga stopów o wyższej jakości w porównaniu z procesami przebiegającymi w niższych temperaturach.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

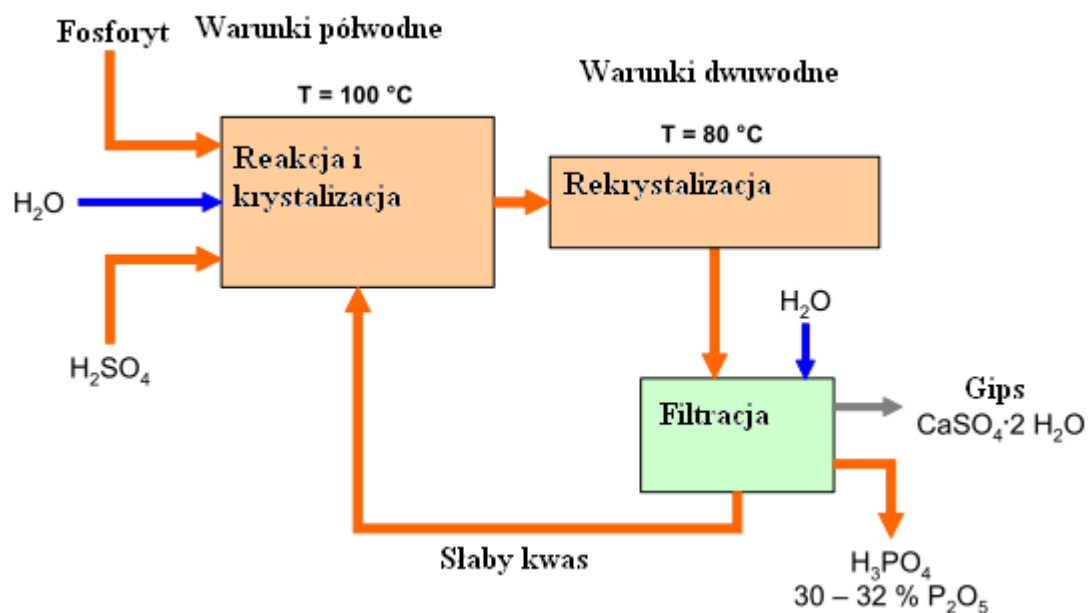
### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Chemicals Oy, Finlandia

### 5.4.3 Proces półwodniany z rekrytalizacją, filtracja jednoetapowa

#### Opis

Rysunek 5.5. przedstawia proces półwodniany z rekrytalizacją (HRC lub HDH-1). Reaktor rozpuszczania pracuje w warunkach półwodnych. Kolejne reaktory pracują w warunkach sprzyjających uwodnieniu półhydratu do gipsu. Dwuwodne kryształy zaszczipające rozpoczynają reakcję uwodnienia w zawieszynie zasilającej filtr. Stężenie gotowego kwasu jest zbliżone do tego, który powstaje w wyniku procesu dwuwodnego, ale gips jest o wiele bardziej czysty.



Rysunek 41: Schemat procesu rekrytalizacji półwodnej [29, RIZA, 2000]

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- produktem jest stosunkowo czysty dihydrat
- duża wydajność P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 97 %
- niższe zużycie kwasu siarkowego.

#### Efekty cross-media

- wymagane jest duże rozdrobnienie minerału
- wymagane jest rozcieńczenie kwasu siarkowego
- częściowe rozpuszczenie rozpuszczalnych zanieczyszczeń
- wymagane jest odparowanie kwasu.

#### Dane operacyjne

Patrz opis.

#### Zastosowanie

Technika ma zastosowanie w nowych zakładach [154, TWG on LVIC-AAF].

## **Ekonomia**

Wymagane są nietypowe materiały konstrukcyjne.

## **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

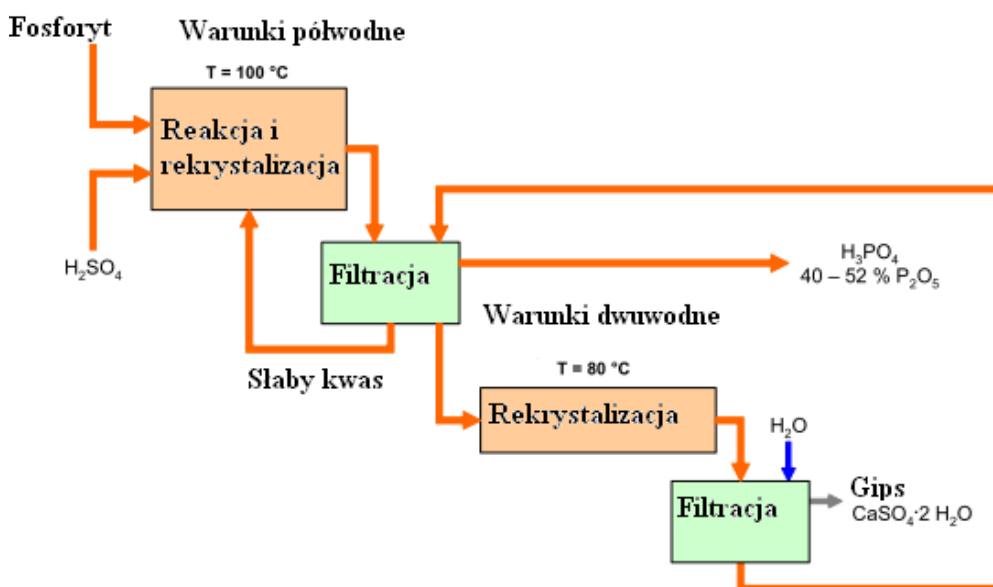
## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Kemira Pernis (Holandia, zamknięto), obecnie brak tego typu zakładów na terenie Unii Europejskiej.

## 5.4.4 Proces pół/dwuwodzianowy z rekrytalizacją, filtracja dwuetapowa

### Opis

Rysunek 5.6 przedstawia schemat procesu pół/dwuwodzianowy z rekrytalizacją z wykorzystaniem filtracji dwuetapowej (HDH-2). W tym procesie istnieje możliwość bezpośredniego uzyskania kwasu 40 – 52 %  $P_2O_5$  przy użyciu zakwaszania w warunkach półwodnych oraz odseparowania półhydratu przez rekrytalizację. Pomocniczy filtr oraz sprzęt składają się na dodatkowe koszty inwestycyjne, ale umożliwiają oszczędzanie na odparowywaniu.



Rysunek 42: Schemat procesu pół/dwuwodzianowego z rekrytalizacją z wykorzystaniem filtracji dwuetapowej [29, RIZA, 2000]

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- oszczędność energii związana z ograniczeniem lub wyeliminowaniem zapotrzebowania na sprzęt do odparowywania, jeśli do obróbki niższego szczebla potrzebny jest stężony kwas
- czystszy kwas gotowy (niska zawartość  $SO_4$ , Al, F)
- oszczędność energii wynikająca z wyeliminowania rozdrabniania minerału (można wykorzystać minerały o niskim rozdrobnieniu)
- niskie zużycie kwasu siarkowego
- najwyższa wydajność  $P_2O_5$ : 98,5 %
- produktem jest stosunkowo czysty dihydrat (0,19 %  $P_2O_5$ )

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Patrz opis.

### Ekonomia

Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

- najwyższa wydajność  $P_2O_5$
- oszczędności związane ze sprzętem do odparowywania
- filtracja dwuetapowa, niższe użycie
- wymagana jest wysoka objętość rekrystalizacji
- wysoki koszt inwestycyjny
- wymagane są nietypowe materiały konstrukcyjne.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

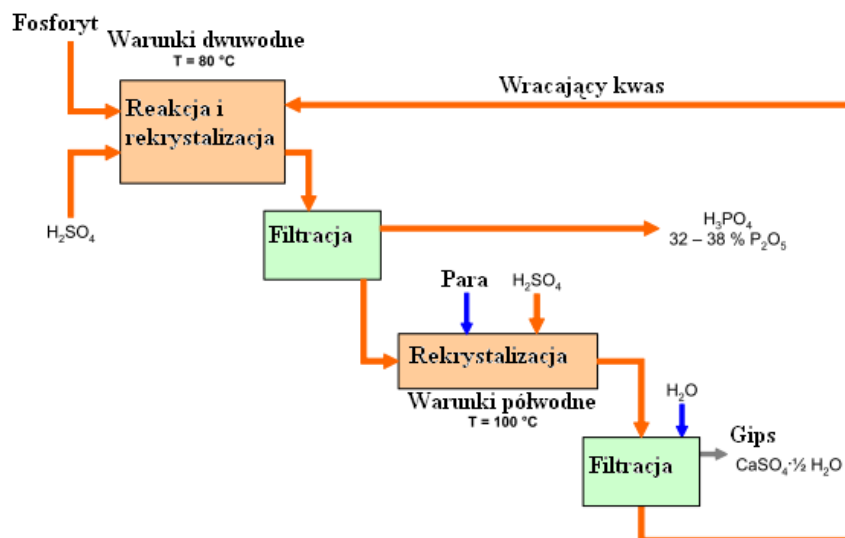
### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Hydro Agri Rotterdam (Holandia, zamknięto), obecnie brak tego typu zakładów na terenie Unii Europejskiej.

## 5.4.5 Proces dwu/półwodzianowy z rekryształizacją, filtracją dwuetapową

### Opis

Rysunek 5.7 przedstawia schemat procesu dwu/półwodzianowy z rekryształizacją z użyciem filtracji dwuetapowej (DH/HH lub DHH). W tym procesie, choć reakcja przebiega w warunkach dwuwodnych, konieczne jest osiągnięcie wyższego stopnia odzyskiwania  $P_2O_5$  podczas odseparowania kwasu od dwuhydratu. Następujące po tym odwadnianie przynosi około 20 – 30 %  $P_2O_5$  oraz 10 – 20 % kwas siarkowy. Moc gotowego kwasu wynosi 32 – 38 %  $P_2O_5$ .



Rysunek 43: Proces rekryształizacji dwu/półhydratu z użyciem filtracji dwuetapowej [29, RIZA, 2000, 154, TWG on LVIC-AAF]

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- w wyniku procesu powstaje stosunkowo czysty półhydrat
- gips może zostać wykorzystany bezpośrednio do produkcji okładzin gipsowych, gipsu lub opóźniaczy wiązania betonu – po dodaniu wapna oraz naturalnemu nawodnieniu w miejscu przechowywania.
- wysoka wydajność  $P_2O_5$ : 98 %

### Efekty cross-media

- choć w wyniku procesu powstaje kwas o wyższym stężeniu, potrzebne jest jego odparowanie
- potrzebna jest para do konwersji dwuhydratu do półhydratu
- zwykle potrzebne jest rozdrobnienie minerału

### Dane operacyjne

Patrz opis.

### Zastosowanie

Proces ma zastosowanie w nowych zakładach. Jest to proces elastyczny pod względem źródła minerałów. Patrz również Podstawa wdrażania.

## Ekonomia

- filtracja dwuetapowa, niższe użycie
- wyższe koszty inwestycyjne
- wymaga zastosowania nietypowych materiałów konstrukcyjnych

## Podstawa wdrażania

Oszczędności wynikające głównie z faktu, że produkt w postaci fosfogipsu, który można wprowadzić na rynek.

## Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

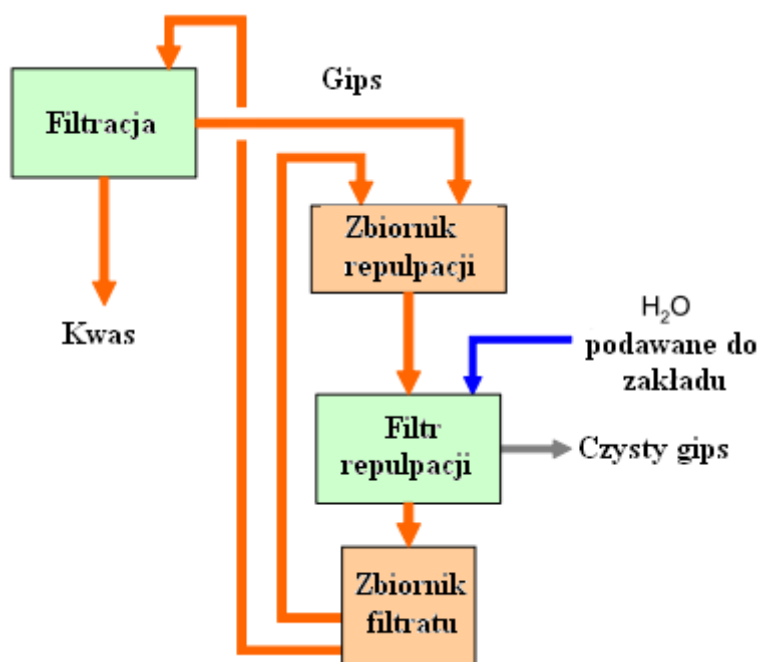
[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], Prayon S.A.

### 5.4.6 Repulpacja

#### Opis

Rysunek 5.8 przedstawia schemat procesu repulpacji. Jest to kolejny etap optymalizacji procesu rekrytalizacji półhydratu (HRC lub HDH-1), który można przeprowadzić poprzez ponowne przejście w stan zawiesiny oraz wypłukanie gipsu, po czym następuje drugi etap filtracji w „procesie repulpacji”. Większość wolnego kwasu, który nie zostanie usunięty w pierwszym etapie filtracji może zostać usunięta w tym procesie, a wydajność można poprawić o  $\leq 1$  % (w zależności od ilości wolnego kwasu).

Gips z pierwszego filtra ponownie przechodzi w stan zawiesiny w zbiorniku, po czym jest pompowany do drugiego filtra, gdzie gips poddawany jest odwodnieniu. Następnie jest on płukany wodą słodką wpływającą do zakładu. Płyn, który uzyskuje się z drugiego filtra jest wykorzystywany na pierwszym filtrze do płukania gipsu. Proces repulpacji jest właściwie dodatkowym etapem w procesie płukania przeciwwądownego gipsu wykorzystującym wodę, która wpływa do zakładu.



Rysunek 44: Schemat procesu repulpacji

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]



### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- czystszy gips
- wyższa wydajność.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media

### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji

### **Zastosowanie**

Proces ma zastosowanie w układach półwodnych.

### **Ekonomia**

Wysokie koszty inwestycyjne.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000], obecnie repulpacji nie stosuje się w Unii Europejskiej.

## 5.4.7 Odzyskiwanie i obniżanie zawartości fluorku

### Opis

Fluorki występują w większości fosforytów, a ich zawartość procentowa wynosi od 2 do 4 %, czyli 20 – 40 kg/t minerału lub w przybliżeniu 60 – 120 kg/t  $P_2O_5$ . W czasie obróbki fluorki rozkładają się między gotowym kwasem, gipsem, oparami powstającymi w reaktorze a układem stężania kwasu. Początkowo, fluorki uwalniane są w reakcji pod postacią fluorowodoru (HF), ale z uwagi na obecność krzemu, łatwo wchodzi w reakcję dając kwas fluorokrzemowy ( $H_2SiF_6$ ) oraz związki, takie jak  $MgSiF_6$  i  $H_3AlF_6$ . Kwas fluorokrzemowy może zostać rozłożony z uwolnieniem ciepła do lotnego czterofluorku krzemu oraz fluorowodoru.

W procesie dwuwodnym (DH) temperatura jest zwykle za niska, aby spowodować rozkład kwasu fluorokrzemowego. Większość związków fluoru zostanie przekształcona w zetknięciu z oparami parownika podczas stężania słabego kwasu fosforowego. W procesie półwodnym (HH) większość fluorku jest wydzielana podczas reakcji. fluorek opuszcza reaktor wraz z wodą kondensora chłodnicy próżniowej lub z powietrzem chłodniczym – w zależności od wykorzystywanego układu chłodzenia (chłodnica rzutowa lub chłodnica powietrzna). Aby zapobiegać emisji fluorku z wodą kondensora, można wziąć pod uwagę wykorzystanie układu kondensacji niebezpośredniej zamiast kondensora kontaktu bezpośredniego, co pozwoli uniknąć zanieczyszczenia fluorkiem wody kondensora. Typowy rozkład fluorku w procesie dwuwodnym oraz półwodnym został przedstawiony w Tabeli 5.9.

	Proces dwuwodny (%)	Proces półwodny (%)
Kwas	15	12
Gips	43	50
Gaz odlotowy reaktora	5	8
Opary chłodnicy rzutowej	3	30
Opary kondensora	35	x
x przy założeniu, że nie przeprowadzono stężania		

**Tabela 83: Typowy rozkład fluorku w procesie dwuwodnym oraz półwodnym [31, EFMA, 2000]**

Fluorek można usunąć przy pomocy różnych układów płuczkowych (patrz również Sekcja 6.4.6). Opary z rzutowej chłodnicy próżniowej oraz parowników próżniowych są zwykle kierowane przez separator celem usunięcia kropelek kwasu fosforowego, które dostają się tam wraz z oparami, tak, aby ograniczyć do minimum zanieczyszczenie kwasu fluorokrzemowego związkiem  $P_2O_5$  oraz aby ograniczyć zanieczyszczenie ścieków odprowadzanych z płuczki.

Jeśli fluor nie zostanie przechwycony, ścieki z płuczki są odprowadzane. Ścieki odprowadzane z płuczki poddaje się zobojętnianiu wapnem lub wapieniem, tak, aby przed odprowadzeniem fluor stracił się pod postacią fluorku wapnia (patrz również Sekcja 6.4.9).

Wiele firm odzyskuje fluor pod postacią kwasu fluorokrzemowego ( $H_2SiF_6$ ), który może zostać wykorzystany do produkcji fluorku glinu oraz innych związków fluoru, takich jak fluorokrzemian sodu oraz/lub potasu. W tym przypadku roztwór kwasu fluorokrzemowego wykorzystywany jest, jako ciecz płuczkowa. Reakcja kwasu fluorokrzemowego daje w rezultacie wolny krzem. Poprzez staranną kontrolę mocy

kwasu fluorokrzemowego można kontrolować wytrącanie się krzemu, który następnie usuwa się w procesie filtracji. Zwykle gotowy produkt zawierający 20 – 25 % kwas fluorokrzemowy jest odzyskiwany w układzie odzyskiwania fluorku.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- przy zastosowaniu dwóch lub więcej absorberów można uzyskać wydajność odzyskiwania rzędu 99 %. Według [31, EFMA, 2000] osiągalnym poziomem emisji fluorku w przypadku nowych zakładów jest 5 mg/Nm<sup>3</sup> (40 g/t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). W Holandii osiągnięto poziomy emisji w wysokości 1 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> [29, RIZA, 2000]
- odzyskiwanie kwasu fluorokrzemowego (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) z możliwością waloryzacji (patrz Sekcja 6.4.4), produkcja HF z kwasu fluorokrzemowego, patrz Sekcja 6.4.10.

### **Efekty cross-media**

Zużycie wody, energii oraz chemikaliów do płuczki.

### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogóle. Kwas fluorokrzemowy można poddać waloryzacji, jeśli dostępny jest rynek zbytu.

### **Ekonomia**

Kosztorisy, patrz Tabela 6.10.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżona emisja fluorków.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

## 5.4.8 Odzyskiwanie i obniżanie zawartości pyłu w procesie rozdrabniania

### Opis

Emisja pyłu dotyczy wyładowania, podania oraz rozdrobnienia fosforytu. Jest on transportowany na statku, wyładowywany przy pomocy dźwigów, po czym transportowany do składowiska oraz układów rozdrabniających na przenośnikach taśmowych lub w samochodach ciężarowych. Rozprzestrzenianie się pyłu fosforowego jest zwykle ograniczane przez okrywanie przenośników taśmowych oraz przez składowanie wewnątrz pomieszczeń. Dalsze czynności mające na celu ograniczenie rozprzestrzeniania się pyłu fosforowego (przez wiatr i deszcze) obejmują stosowne działania porządkowe, takie jak częste czyszczenie/zamiatanie podłóg zakładowych oraz nabrzeża. Powstający z rozdrabniania fosforytu pył można odzyskać poprzez przepuszczenie powietrza przez filtry tkaninowe, których zastosowanie zwykle pozwala ograniczyć emisję pyłu do 2 – 10 mg/Nm<sup>3</sup> [11, European Commission, 2003]. Jednak z uwagi na silne przywieranie cząsteczek tkanina filtra ulega szybkiemu zatkaniu, co ma negatywny wpływ na wydajność filtra w procesie odzyskiwania. Według [31, EFMA, 2000] osiągalny poziom emisji w przypadku filtrów tkaninowych w nowych zakładach produkcji kwasu fosforowego wynosi 50 mg/Nm<sup>3</sup>. Jednak w przypadku filtrów tkaninowych wykorzystywanych w Holandii udało się osiągnąć poziom emisji pyłu niższy niż 30 mg/Nm<sup>3</sup>. Zakłady SSP/TSP osiągają poziomy emisji poniżej 10 mg/m<sup>3</sup> wykorzystując w tym celu filtry tkaninowe. Obniżenie emisji pyłu w czasie rozdrabniania jest możliwe przy użyciu filtrów ceramicznych, które pozwalają uzyskać wynik <2,5 – 8 mg/Nm<sup>3</sup>.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- odzyskiwanie surowca
- emisja pyłu poniżej 10 mg/m<sup>3</sup> [17, 2nd TWG meeting, 2004].

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media

### Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne. Konieczność zastosowania rozdrabniania fosforytu zależy od jego rodzaju oraz wykorzystywanego procesu. [33, VITO, 2005] przedstawia informacje zebrane w zakładzie, gdzie fosforyt rozdrabniany jest tylko od czasu do czasu. W budynku zakładu nie ma wentylatora i występuje tylko emisja rozproszona.

### Ekonomia

Patrz [11, European Commission, 2003].

### Podstawa wdrażania

Obniżona emisja pyłu.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

---

[11, European Commission, 2003, 2nd TWG meeting, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

## 5.4.9 Wybór fosforytu (1)

### Opis

Idealny fosforyt zawierałby tylko ortofosforan wapniowy –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Występowanie zanieczyszczeń w fosforycie jest zjawiskiem naturalnym, ale niepożądanym ze względów ekonomicznych, technicznych i środowiskowych.

Fosforyt może być pochodzenia magmowego/wulkanicznego lub osadowego. Skały magmowe (Południowa Afryka, Rosja) zwykle zawierają więcej  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ale są rzadko spotykane. Z kolei minerały osadowe (USA, Maroko, Algieria) zawierają więcej związków wapnia, a tym samym mniej  $\text{P}_2\text{O}_5$ , co zwiększa stosunek  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ . Rudy osadowe są w wielu przypadkach wzbogacane w celu zwiększenia zawartości fosforanów i usunięcia zanieczyszczeń, takich jak nierozpuszczalny piach czy kamienie. Wzbogacając metodą flotacji zwykle dodaje się substancje organiczne, które częściowo pozostają w fosforycie. Liczba krajów dostarczających fosforyt jest ograniczona. Niektóre kraje, takie jak Stany Zjednoczone, zaprzęstały eksportu fosforytu, a inne robią to tylko w ograniczonym zakresie (Rosja). Wpływa to znacznie na cenę fosforytu. Przy wyborze źródła fosforytu oprócz dostępności znaczenie ma również logistyka, projekt przetwórci, rodzaj oraz ilości innych składników (Ca, Fe, Al, C,  $\text{SiO}_2$ , itd.) i inne czynniki lokalne, które wymieniono poniżej:

- zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$ , która definiuje wysokość kosztów logistycznych
- stosunek  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ , który określa ilość kwasu oraz produktów ubocznych (gipsu, węglanu wapnia)
- fizyczna jakość skały (powstawanie pyłu w procesie obróbki)
- obecność węgla organicznego, który wpływa negatywnie na rozpuszczalność oraz przebieg procesu i wytwarza na przykład nadmierne ilości  $\text{NO}_x$  oraz powoduje problem uciążliwej woni.
- obecność innych składników, takich jak F, Fe, Al, które zakłócają przebieg procesu i wytwarzają na przykład nadmierne ilości  $\text{NO}_x$ , fluorków oraz zawiesin tiksotropowych (z uwagi na obecność związków Fe oraz Al), które trudno poddać obróbce. Składniki te mogą powodować osiadanie kamienia na sprzęcie, w szczególności na wymiennikach ciepła oraz na rurach gazu odlotowego, przez co filtracja może zostać ograniczona. W niektórych przypadkach obecność tych składników może przynieść efekt pozytywny
- obecność innych składników, takich jak Si, As, Cd, które mogą być niepożądane z wielu względów. Niektóre pierwiastki śladowe mogą służyć za mikroelementy, a ich obecność jest pożądana
- możliwość przetwarzania fosforytów (lub ich kombinacji) nie może zostać oceniona tylko na podstawie analiz: najczęściej potrzebne są testy całości zakładu, a w każdym przypadku niezbędne jest długie doświadczenie w celu odpowiedniego połączenia i optymalizacji procesu, jego parametrów oraz wyboru skały o odpowiedniej jakości.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Wybór odpowiedniego rodzaju fosforytu dopasowanego do konkretnego układu pozwoli:

- ograniczyć do minimum ilość kwasu potrzebnego do produkcji
- zoptymalizować rodzaj oraz ilość półproduktów
- ograniczyć do minimum emisje do środowiska

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne, które może zostać ograniczone dostępnością fosforytu o odpowiednim stopniu czystości.

### **Ekonomia**

Można założyć, że koszt czystego fosforytu wzrośnie wraz z zapotrzebowaniem [49, ERM, 2001].

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędność kosztów wystąpi jeśli można zwiększyć wydajność procesu.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001]

## **5.4.10 Wybór fosforytu (2)**

### **Opis**

Produkcja czystego gipsu wymaga wykorzystania fosforytu o niskiej zawartości zanieczyszczeń. Tylko niewielkie ilości gipsu są wykorzystywane w budownictwie czy przy budowie dróg. Jednak, zważywszy na rozmiar oraz obecny stan gospodarki, materiały budowlane, a w szczególności produkty do wykańczania wnętrz, to dziedzina, w której produkt uboczny w postaci gipsu może znaleźć zastosowanie. Jednak, aby umożliwić zastosowanie gipsu w tym sektorze rynku trzeba zadbać o możliwie najniższą zawartość składników radioaktywnych.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- ułatwienie waloryzacji fosfogipsu
- mniejsze skażenie w przypadku rozproszenia w środowisku naturalnym.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

Wybór fosforytów o niskiej zawartości zanieczyszczeń jest poruszane w kontekście nagromadzenia kadmu w glebach rolniczych [49, ERM, 2001]. Jednak główną przeszkodą na drodze do waloryzacji fosfogipsu jest znalezienie dla niego rynku zbytu.

### **Ekonomia**

Można założyć, że koszt czystego fosforytu wzrośnie wraz z zapotrzebowaniem.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędność kosztów wystąpi jeśli fosfogips można poddać waloryzacji.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 49, ERM, 2001]



#### 5.4.11 Usuwanie kadmu z $H_3PO_4$ przy pomocy ekstrakcji z reakcją chemiczną

##### Opis

Proces usuwania kadmu został wprowadzony w danym zakładzie w 1973 roku i przeprowadzany był po rozkładzie metodą moką rud przy użyciu kwasu siarkowego. Wcześniejsza wersja tego procesu opierała się na kilku etapach ekstrakcji przeciwprądowej wykorzystującej izopropanol w roli rozpuszczalnika, a miała na celu usunięcie związków organicznych z surowego kwasu fosforowego. Na początku lat 90 standardy jakościowe odnośnie zawartości metali, a w szczególności kadmu, zostały zastrzeżone. Dlatego też dany zakład opracował proces, który stosowany był przed istniejącymi etapami ekstrakcji.

Usuwanie kadmu przedstawia się następująco:

- kadm usuwa się z surowego kwasu fosforowego na etapie ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym składającym się z mieszanki obojętnego rozpuszczalnika/amin oraz związków amoniaku z chlorokompleksem jako przeciwjonem
- faza organiczna jest odseparowana
- kadm usuwa się z fazy organicznej poprzez ponowną ekstrakcję fazą płynną (zawierającą kwas chlorowodorowy oraz chlorokompleks cynku lub żelaza). Mechanizm ten rozumieć należy jako wymianę chlorokompleksu oraz kadmu między dwiema fazami
- fazy oddzielane są od siebie
- kadm usuwany jest z fazy płynnej.

Idealna temperatura do przeprowadzenia procesu wynosi między 15 a 25 °C i można go przeprowadzić w sposób ciągły lub partiami. Warunkiem wstępnym przeprowadzenia tego procesu jest konieczność wytworzenia kwasu fosforowego z fosforytu przy użyciu kwasu siarkowego, a nie HCl albo  $HNO_3$ . Usuwanie kadmu stosowane w przypadku kwasu fosforowego o zawartości  $P_2O_5$  wynoszącej 28 – 58 % w/w pozwala ją obniżyć o 95 %.

Kadm jest ostatecznie usuwany z fazy płynnej na drodze strącania, która jest ostatnim etapem procesu usuwania kadmu i przebiega następująco:

- fizyczne odseparowanie fazy płynnej od organicznej
- destylacja rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego
- chłodzenie stężonego roztworu, w wyniku którego strącają się związki kadmu o budowie drobnokrystalicznej
- dekantacja strąconych związków kadmu.

Pozostały filtrat po usunięciu kwasu chlorowodorowego oraz kadmu zostaje podany do surowego kwasu fosforowego, a kwas chlorowodorowy zostaje ponownie włączony do obiegu na etapie ekstrakcji. Płyny są tym samym poddawane obróbce w zamkniętej pętli.

##### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- wydajność usuwania kadmu równa 95 %.

##### Efekty cross-media

- wysokie zużycie energii.

## **Dane operacyjne**

Patrz opis.

## **Zastosowanie**

Proces ten ma zastosowanie tylko w specyficznych przypadkach, np. przy produkcji fosforanów paszowych lub spożywczych oraz do celów farmaceutycznych [50, German UBA, 2002].

W celu usunięcia arsenu należy do surowego kwasu dodać roztwór  $\text{Na}_2\text{S}$ , a następnie w procesie filtracji usunąć strącający się siarczek arsenu.

Usuwanie kadmu przy użyciu czynnika kompleksującego, np. estrów kwasu dwutiofosforowego można również zaklasyfikować jako reakcję strącania, ponieważ strącony osad kadmowy jest odseparowany w stanie stałym albo bezpośrednio albo po dodaniu pomocniczego materiału filtracyjnego lub substancji absorbującej. Tego typu procesy przeprowadza się na skalę przemysłową w zakładzie Tessenderlo Chemie w Belgii.

Dalsze oczyszczanie kwasu fosforowego tworzonego metodą moką przy wykorzystaniu strącania zanieczyszczeń kationowych, w szczególności Fe, Al, Mg oraz Ca jest możliwe przy zastosowaniu neutralizacji kwasu sodą kaustyczną. Strącone fosforany metali zostają odfiltrowane pod ciśnieniem z roztworu siarczanu sodu, który zawiera 18 – 20 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W celu zminimalizowania strat  $\text{P}_2\text{O}_5$  w placku filtracyjnym z >10 % do <5 %, należy na niego zadziałać sodą kaustyczną w wyniku czego powstanie roztwór fosforanu trisodu oraz dające się strącić wodorotlenki metali. Ze względu na fakt, że kwas fosforowy poddawany jest zobojętnianiu, w wyniku którego przechodzi w roztwór soli siarczanowej, jego zastosowania są ograniczone. Na przykład kwas fosforowy tworzony metodą moką wykorzystywany jest w Unii Europejskiej do produkcji fosforanów detergentowych (trifosforan pentasodowy) [15, Ullmanns, 2001].

## **Ekonomia**

Wysokie koszty dodatkowe.

## **Podstawa wdrażania**

Standardy jakości odmienne od standardów produktów nawozowych.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[50, German UBA, 2002], Chemische Fabrik Buden Heim (CFB), obecnie procesu już się nie stosuje.

## 5.4.12 Wykorzystanie łapaczy kropeł

### Opis

W celu obniżenia zanieczyszczenia ścieków odprowadzanych z płuczki, opary  $P_2O_5$  z próżniowych chłodziń rzutowych oraz parowników próżniowych przeprowadzane są najpierw przez separator, w którym następuje usunięcie kropełek kwasu fosforowego porywanych wraz ze strumieniem oparów.

Pomimo zastosowania separatora, gaz płuczkowy oraz gazy odlotowe kondensora mogą zawierać niewielkie ilości kwasu fosforowego. Fosforany można usunąć stosując ortofosforan amonowo-magnezowy (struwit) lub strącanie fosforanu wapnia. Choć oddanych do użytku zostało kilka zakładów odzyskiwania fosforu to jego usuwanie jeszcze nie jest praktykowane w zakładach produkcji kwasu fosforowego.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zwiększona wydajność  $P_2O_5$  oraz obniżona emisja fosforanu do wody.

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne w zakładach wykorzystujących chłodzińce rzutowe oraz parowniki próżniowe.

Podobny efekt można uzyskać stosując pompy o pierścieniu cieczowym lub płuczkę z recyklingiem cieczy pierścieniowej lub płuczkowej.

### Ekonomia

Brak konkretnych informacji. Może zaistnieć potrzeba odzyskiwania kwasu fluorokrzemowego.

### Podstawa wdrażania

Zapobieganie emisji zanieczyszczeń.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

## 5.4.13 Możliwości unieszkodliwiania lub odzysku fosfogipsu

### Opis

W obecnych czasach wszystkie zakłady w Unii Europejskiej składują odpady na składowiskach [154, TWG on LVIC-AAF] ponieważ ich odprowadzanie do morza jest zabronione.

Wiele ważnych kwestii przy projektowaniu i budowie miejsc składowania odpadów gipsowych wynika z potrzeby utrzymania gipsu oraz kwaśnych odcieków w obrębie jednego zamkniętego układu. W celu uniknięcia zanieczyszczenia gleby oraz wód gruntowych kwasami oraz zanieczyszczonymi gipsem odpadami oraz odpływami (woda technologiczna oraz woda deszczowa) niezbędne jest zastosowanie surowych środków bezpieczeństwa, obejmujących rowy, w których zbierają się wycieki, studzienki, bariery naturalne oraz układy osłonowe. Ponadto w celu ograniczenia lub zapobiegania zanieczyszczeniom okolicznych terenów oraz zbiorników wodnych należy stworzyć przepisy na wypadek przekroczenia dopuszczalnego poziomu ścieków, które wymagają odpowiedniej obróbki, takiej jak unieruchomienie rozpuszczalnego tlenu fosforu oraz pierwiastków śladowych przy wykorzystaniu neutralizacji – zanim opuszczą one układ. Oprócz ścisłej kontroli podczas składowania gipsu, odpływy ze składowisk wymagają długiej obróbki, która potrwać może nawet kilka lat od chwili zakończenia produkcji w zakładzie.

Trzecim interesującym sposobem walki z problemem utylizacji gipsu jest poprawa jego jakości, tak aby mógł zostać wykorzystany jako surowiec – podobnie jak gips występujący w naturze oraz gips pochodzący z odsiarczenia gazów odpadowych. Można by wymienić wiele przykładów zastosowania fosfogipsu. W Tabeli 5.10 podano kilka z nich. Należy wziąć pod uwagę, że zastosowania przemysłowe opierają się na różnych rodzajach gipsu.

W przeszłości nie wszystkie działania mające na celu wykorzystanie gipsu kończyły się sukcesem, głównie z powodu kwestii jakościowych. W większości przypadków problemem była radioaktywność gipsu. Oprócz tego problem stanowił również kwasowy odczyn  $P_2O_5$ . W wyniku produkcji musi powstawać czysty gips tak, aby można było wykorzystać fosfogips.

	<b>Bezwodny <math>CaSO_4</math></b>	<b>Dwuwodzian <math>CaSO_4 \cdot 2 H_2O</math></b>	<b>Półwodzian <math>CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O</math></b>
Budownictwo	Wylewki podłogowe (regulator czasu wiązania)	Cement (regulator czasu wiązania)	Tynk (tynk szlachetny), okładziny gipsowe, płytki sufitowe, panele gipsowe, wylewki podłogowe
Rolnictwo	Odżywka do gleby jako źródło wapnia, nośnik siarki, wypełniacz w środkach owadobójczych oraz wypełniacz w produkcji nawozów	Odżywka do gleby, nośnik i wypełniacz w środkach owadobójczych, wypełniacz w produkcji nawozów	Źródło siarki i wapnia
Zastosowania przemysłowe oraz inne	Wypełniacz/pigment o wielu zastosowaniach	Wypełniacz/pigment o wielu zastosowaniach, produkcja siarczanu amonu oraz kwasu siarkowego	Wypełniacz /pigment o wielu zastosowaniach

**Tabela 84: Przegląd zastosowań fosfogipsu [29, RIZA, 2000]**

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- waloryzacja fosfogipsu byłaby rozwiązaniem pożądanym

#### **Efekty cross-media**

- usuwanie do morza: fosfogips często zawiera wiele zanieczyszczeń, a niektóre z nich uznawane są za potencjalnie szkodliwe dla środowiska oraz zdrowia publicznego.

### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji.

### **Zastosowanie**

Waloryzacja ma zastosowanie ogólne, przy założeniu że istnieje rynek zbytu. Obecnie w Europie tylko gips produkowany przez Prayon S.A. (Belgia) jest wykorzystywany na skalę przemysłową (80 % całości produkcji) – w postaci tynku. W Finlandii (Kemira) część fosfogipsu wykorzystywana jest w przemyśle papierniczym. W Holandii (Kemira) gips znajduje zastosowanie przy wielu wyrobach budowlanych (tynki, cegły, okładziny gipsowe) produkowanych na skalę doświadczalną, która przyniosła pozytywne efekty.

Według [33, VITO, 2005] główną przeszkodą przy waloryzacji fosfogipsu jest transport produktu o zbyt niskiej cenie rynkowej.

### **Ekonomia**

Oszczędności w przypadku waloryzacji fosfogipsu.

### **Podstawa wdrażania**

Konieczność utylizacji lub (w lepszym przypadku) waloryzacji dużej objętości produktu ubocznego w postaci fosfogipsu.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 33, VITO, 2005]

## 5.4.14 Wzbogacanie fosfogipsu

### Opis

Wydaje się, że wiele zanieczyszczeń obecnych w fosfogipsie skaża najmniejsze cząstki gipsu. Wśród tych zanieczyszczeń wymienić można rtęć, popularne metale ciężkie, nuklidy promieniotwórcze oraz lantanowce. Oddzielając frakcje najdrobniejszych cząstek można znacznie poprawić jakość pozostałego gipsu. Przepuszczając gips przez hydrocyklon można osiągnąć rzeczoną separację, co zostało udowodnione na skalę doświadczalną przez zakłady Kemira oraz Hydro Agri w Holandii [29, RIZA, 2000]. W ich przypadku tylko 4 % całości gipsu zostało odseparowane jako drobiny. Zastosowanie tej techniki na skalę przemysłową nie wymagałoby objętościowo większych hydrocyklonów niż te, które wykorzystano doświadczalnie, ale niezbędne byłoby zwiększenie ich ilości. Dlatego przeprowadzenie tego procesu na większą skalę nie sprawiłoby problemów.

Dodatkową korzyścią płynącą z odseparowania najmniejszych cząsteczek z zawiesiny gipsu może być poprawa późniejszego wymywania i filtracji gipsu. W testach pilotażowych przeprowadzonych w zakładach Kemira i Hydro Agri w Holandii udowodniono, że po wymywaniu i filtracji pozostałej po separacji w hydrocyklonie zawiesiny gipsu usunięto znaczną ilość  $P_2O_5$  pomimo tego, że zakład Kemira stosuje filtr repulpacyjny w codziennych procesach. Dlatego istnieje techniczna możliwość ponownego podania pozyskanego  $P_2O_5$  do procesu, zwiększając tym samym wydajność  $P_2O_5$ . Po przeprowadzeniu filtracji próżniowej wilgotność plaacka gipsowego wynosi mniej niż 10 %, a wartość ta jest wymagana w przemyśle gipsowym do dalszej obróbki gipsu i stworzenia z niego gotowych produktów.

Drobiny, które są odseparowywane w hydrocyklonie są usuwane pod postacią rozcieńczonej zawiesiny (0,5 – 1 wt-%). Ciężko jest jednak znaleźć zastosowanie dla tej frakcji z uwagi na stosunkowo wysoką zawartość zanieczyszczeń. Dlatego pozostają dwie możliwości utylizacji przedstawione powyżej, tzn. usuwanie do morza lub składowanie na lądzie. W drugim przypadku z zawiesiny należy najpierw odzyskać drobiny, np. w procesie filtracji.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- czystszy fosfogips gotowy do ponownego użycia lub utylizacji
- możliwość zwiększenia wydajności  $P_2O_5$  w procesie produkcyjnym

### Efekty cross-media

- zużycie energii
- otrzymywana frakcja zawiera wiele zanieczyszczeń, co należy wziąć pod uwagę.

### Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne. Brak wykorzystania na skalę przemysłową.

### Ekonomia

Oszczędności w przypadku waloryzacji fosfogipsu.

## **Podstawa wdrażania**

Korzyści środowiskowe oraz oszczędności.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000], Zakład Kemira Agro Pernis przeprowadził testy pilotażowe zanim został zamknięty. Głównym wyznacznikiem testów było dostosowanie jakości gipsu do celów budowlanych.

## 5.4.15 Proces termiczny

### Opis

Informacje na temat procesu termicznego, patrz również [155, European Commission, 2006].

Produkcja kwasu fosforowego metodą termiczną odbywa się w dwóch etapach. Najpierw z fosforytu produkuje się fosfor elementarny, który następnie utleniany jest w powietrzu do  $P_2O_5$ . Tlenek ten jest uwadniany, dając kwas fosforowy.

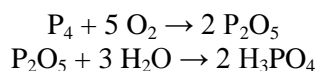
Fosfor elementarny otrzymuje się z fosforytu. Zakład przedstawiony w przykładzie wykorzystuje mieszanekę skały osadowej i wulkanicznej. Proces rozpoczyna się rozdrabnianiem skały, która następnie mieszana jest z zawiesiną zawierającą wodę, glinę oraz różne odpady zawierające fosfor. W rezultacie w granulatorze tworzone są pastylki, które poddaje się spiekaniu w piecu w temperaturze około 800 °C. Fosfor wydziela się ze spiekanych pastylek ogrzewanych do temperatury 1500 °C w elektrycznym oporowym w obecności koksu (zapewniającego warunki redukujące) oraz żwiru (tworzenie się żużłu). Wzór reakcji przedstawia się następująco:



W czasie procesu powstaje fosfor w stanie gazowym, tlenek węgla oraz płynny żużel. Faza gazowa przepuszczana jest przez elektrofiltr w celu usunięcia pyłu (pył Cottrella). Następnie fosfor gazowy jest odzyskiwany całkowicie w procesie kondensacji. Pozostała faza gazowa składa się głównie z tlenku węgla. Gaz ten wykorzystywany jest jako paliwo gazowe na miejscu w zakładzie (na przykład w piecach spiekających) i jest sprzedawany do pobliskiej elektrowni. Jeśli pozostanie gaz, przeprowadza się jego spalanie. Płynny żużel jest spuszcany z pieca partiami, dając żużel fosforowy (większa część) oraz produkt uboczny żelazowofosforowy (mniejsza część). Po dalszej obróbce żużel fosforowy wykorzystuje się jako materiał fundamentowy przy budowie dużych konstrukcji, a żużel zawierający żelazo i fosfor dodaje się do produktów w hutach stali i żelaza. Wydajność odzyskiwania fosforu wynosi około 94 %. Pozostały fosfor trafia do żużła piecowego (w postaci nieprzereagowanego fosforanu). Niewielkie ilości trafiają do żelazofosforu (w postaci stopu) oraz do pyłu Cottrella.

W celu wyprodukowania kwasu fosforowego z fosforu elementarnego należy najpierw wprowadzić fosfor do komory reaktora wraz z powietrzem, po czym utlenić go do  $P_2O_5$ . Ciepło wydzielane w tej reakcji wykorzystuje się przy tworzeniu pary o wysokim ciśnieniu. Następnie tlenek fosforu wchodzi w kontakt z rozcieńczonym kwasem fosforowym, reaguje z zawartą w nim wodą tworząc kwas fosforowy.

W procesie wykorzystuje się dwie konfiguracje. W jednym przypadku absorpcja  $P_2O_5$  rozcieńczonym kwasem fosforowym zachodzi w tej samej komorze, w której przeprowadza się utlenianie fosforu. W drugiej, częściej wybieranej konfiguracji, reakcja, w wyniku której z  $P_2O_5$  powstaje kwas fosforowy zachodzi w oddzielnej wieży absorpcyjnej, co pozwala odzyskać energię w postaci pary o wysokim ciśnieniu. Tworzenie kwasu fosforowego z elementarnego fosforu przedstawić można następującym wzorem reakcji:



### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- produkcja czystszeo kwasu



## Efekty cross-media

Tabela 5.11 przedstawia przykład emisji zanieczyszczeń oraz produktów ubocznych, a Tabela 5.12 zwykle poziomy zużycia przy produkcji  $H_3PO_4$  metodą termiczną. Głównymi źródłami emisji oraz odpadów w produkcji kwasu fosforowego z fosforu elementarnego są:

1. Spiekanie pastylek fosforytu oraz suszenie koksu w piecu do spiekania.

Gaz odpadowy z pieca do spiekania zawiera szeroką gamę zanieczyszczeń takich jak pył, fluorek, fosforany, metale ciężkie, nuklidy radioaktywne oraz tlenki siarki ( $SO_2$ ) i azotu ( $NO_x$ ). Gaz odpadowy z pieca, zanim zostanie wydany do powietrza, oczyszczany jest w układach płuczki dwustopniowej o zamkniętym obiegu wody. Aby zapobiec nagromadzeniu, zanieczyszczenia usuwane są ze strumienia wody obiegowej poprzez zubożenie, po której następuje flokulacja i separacja cząstek stałych, które wracają do procesu do zawiesiny lub pod postacią fosforytu (po przeprowadzeniu suszenia).

2. Kalcynowanie pyłu Cottrella, spalanie gazu paliwowego oraz drenaż płynnego żużla z pieca fosforowego.

Faza gazowa produkowana w piecu fosforowym zawiera znaczne ilości pyłu (tak zwanego pyłu Cottrella), który usuwa się przez specjalny elektrofiltr. W wyniku wykorzystania zamkniętej pętli (ponowne używanie strumieni odpadowych) w procesie, pył jest zanieczyszczony metalami ciężkimi (głównie cynkiem) oraz nuklidami radioaktywnymi (takimi jak  $^{210}Po$  oraz  $^{210}Pb$ ). Pył mieszany jest z wodą, po czym mieszkę tę poddaje się obróbce w układzie zawieszinowym. Z uwagi na wysoką zawartość cynku w pyłach, częściowo jest on usuwany, aby zapobiec nadmiernemu nagromadzeniu. Pył jest kalcynowany (emisja pyłu, fosforu oraz  $P_2O_5$  do powietrza) i składowany. W niedalekiej przyszłości pył jest przenoszony do specjalnego składowiska odpadów radioaktywnych.

Po odzyskaniu fosforu z gazu, jego pozostałości zawierają głównie tlenek węgla, który wykorzystuje się jako paliwo gazowe na miejscu (na przykład w piecach do spiekania) i sprzedaje do pobliskiej elektrowni. Jeśli pozostanie gaz, poddaje się go spalaniu, co zwiększa emisję  $SO_2$  i  $NO_x$  do powietrza. Opary uwalniane przy drenażu płynnego żużla z pieca fosforowego zostają usunięte i wymyte wodą w płuczce Venturiego zanim zostaną wydane do powietrza.

Ścieki, które miały kontakt z fosforem przekazywane są do układu wody odpadowej.

Po obróbce (sedymentacja, po której następuje neutralizacja, flokulacja i separacja wytworzonych zanieczyszczeń stałych), 70 – 90 % wody wraca do procesu. Pozostała woda poddawana jest obróbce wapnem przed dalszym odzyskiwaniem  $P_2O_5$ , po czym poddawana jest obróbce w oczyszczalni ścieków i odprowadzana do morza. Wszystkie cząstki stałe wracają do procesu.

3. Utlenianie fosforu w zakładzie produkcji kwasu oraz usuwanie arsenu z kwasu.

Gaz odpadowy z wież kwasowych zanieczyszczony jest śladowymi ilościami  $P_2O_5$  i kwasu fosforowego. W celu obniżenia emisji tych związków, gaz odpadowy zostaje ochłodzony i wymyty krążącym w obiegu kwasem i wodą, po czym poddawany jest obróbce w płuczce Venturiego (rozcieńczonym kwasem) i odmgławiaczu. Upust z układu odzyskiwania jest wykorzystywany w układzie oczyszczania przy produkcji kwasu fosforowego metodą moką lub w układzie obróbki zawiesiny. Emisja zanieczyszczeń z zakładu produkcji kwasu jest niższa w porównaniu z układem spiekania oraz układem wykorzystującym fosfor.

Z uwagi na specyficzne zastosowanie kwasu fosforowego (na przykład przy produkcji napojów lub jako dodatek spożywczy) należy z niego usunąć śladowe ilości arsenu. W tym celu do kwasu dodaje się wodorosiarczek sodu ( $NaHS$ ), po

czym arsen strącany jest w postaci siarczku arsenu ( $As_2S_3$ ). Po separacji oraz dalszej obróbce pozyskiwany jest on w postaci stężonej i składowany jako szkodliwy odpad chemiczny.

Emisja lub tworzenie się		Na każdą tonę $P_2O_5$		
		Poziom	Jednostka	
Do powietrza	Fosforan (P)	0,6	kg	
	Fluor (F)	0,1		
	Pył	0,4		
	Do wody	Kadm	1,0	g
		Ołów	6,0	
		Cynk	5,9	
	Do powietrza	Polon-210	3,5	MBq
Ołów-210		0,3		
Do wody	Fosforan (P)	0,7	kg	
	Fluor (F)	0,7		
	Kadm	0,2	g	
	Rtęć	<0,01		
	Arsen	<0,07		
	Metale ciężkie	14	MBq	
	Polon-210	0,05		
Ołów-210	0,06			
Produkt uboczny	Gaz paliwowy <sup>(1)</sup>	1500 - 1600	Nm <sup>3</sup>	
	Fosforowy żużel piecowy	3,2	t	
Odpad	Pył Cottrella	3,2	kg	
	Placek filtrowy siarczku arsenu	0,1		

<sup>(1)</sup> W 1998 roku około 20 % tego gazu została poddana spalaniu

Tabela 85: Emisja oraz produkty uboczne z produkcji kwasu  $H_3PO_4$  metodą termiczną [29, RIZA, 2000]

### Dane Operacyjne

Tabela 5.12 przedstawia zużycie typowe dla produkcji kwasu  $H_3PO_4$  metodą termiczną.

Zużycie	Na każdą tonę $P_2O_5$	
	Poziom	Jednostka
Fosforyt	3,0 - 3,4	t
Glina	0,2 - 0,3	
Koks	0,5 - 0,6	
Woda technologiczna	40	m <sup>3</sup>
Chłodzenie	120	
Energia elektryczna	5700 - 6000	kWh
Gaz ziemny	b.d.	

Para wodna	b.d.	
b.d. = brak danych		

**Tabela 86: Zużycie typowe dla produkcji kwasu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> metoda termiczną [29, RIZA, 2000]**

### **Zastosowanie**

Obecnie tylko około 20 % produkowanego fosforu jest wykorzystywana do produkcji kwasu fosforowego. W przeszłości znaczna ilość kwasu produkowanego metodą termiczną była wykorzystywana przy produkcji soli – fosforanu sodu. Jednak coraz częściej kwas produkowany metodą termiczną zostaje zastępowany (z uwagi na większą opłacalność) przez oczyszczony kwas fosforowy produkowany metodą moką. Kwas fosforowy tworzony metodą termiczną jest stosowany prawie wyłącznie przy procesach wymagających bardzo czystego kwasu, takich jak obróbka powierzchni metali w przemyśle mikroelektronicznym oraz zakwaszanie napojów.

### **Ekonomia**

Wyższe koszty produkcji tony H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> w porównaniu z produkcją na mokro.

### **Podstawa wdrażania**

Standardy czystości gotowego produktu.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000], Thermphos International, Vlissingen.

## 5.5 Najlepsze dostępne techniki przy produkcji kwasu fosforowego

W myśl BAT należy wprowadzać powszechnie dostępne najlepsze techniki podane w Sekcji 1.5.

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących magazynowania należy stosować najlepsze dostępne techniki podane w [5, European Commission, 2005].

W myśl najlepszych dostępnych technik odnośnie istniejących instalacji wykorzystujących proces na mokro należy osiągać wydajność  $P_2O_5$  rzędu 94,0 – 98,5%, np. wykorzystując jedną lub kombinację podanych poniżej technik:

- proces dwuwodnianowy lub ulepszony proces dwuwodnianowy (patrz Sekcja 5.4.1)
- zwiększenie czasu przebywania (patrz Sekcja 5.4.1)
- proces rekrytalizacji (patrz Sekcje 5.4.3, 5.4.4 oraz 5.4.5)
- repulpacja (patrz Sekcja 5.4.6)
- filtracja dwuetapowa (patrz Sekcja 5.4.4 oraz 5.4.5)
- recykling wody ze składowisk fosfogipsu (patrz Sekcja 5.4.1)
- wybór odpowiedniego fosforytu (patrz Sekcje 5.4.9 oraz 5.4.10).

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących nowych instalacji należy osiągać wydajność  $P_2O_5$  równą lub wyższą niż 98,0 %, na przykład stosując proces rekrytalizacji o filtracji dwuetapowej (patrz Sekcje 5.4.4 oraz 5.4.5).

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących procesów na mokro należy obniżyć emisję  $P_2O_5$  do minimum, stosując jedną lub kombinację znajdujących się poniżej technik (patrz Sekcja 5.4.12):

- separatory cząstek porywanych, tam gdzie stosuje się chłodnice rzutowe oraz/lub parowniki próżniowe
- pompy o pierścieniu cieczowym, w których ciecz pierścieniowa poddawana jest recyklingowi
- recyklingowi płukanie z zawracaniem cieczy płuczającej.

W myśl BAT należy obniżyć emisję pyłu powstającego w procesie rozdrabniania fosforytu, np. filtrami tkaninowymi lub ceramicznymi, tak aby uzyskać emisję wynoszącą 2,5 – 10 mg/Nm<sup>3</sup> (patrz Sekcja 5.4.8).

W myśl BAT należy zapobiegać rozprzestrzenianiu się pyłu fosforytowego wykorzystując kryte przenośniki taśmowe oraz magazyny wewnątrz pomieszczeń oraz częste czyszczenie/zamiatanie terenów zakładowych oraz nabrzeża (patrz Sekcja 5.4.8).

W myśl BAT należy obniżyć emisję fluorków poprzez stosowanie płuczki wykorzystującej odpowiedni płyn płuczkowy oraz osiąganie poziomów emisji fluorków równych 1 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> pod postacią HF (patrz Sekcja 5.4.7).

W myśl BAT procesy na mokro należy przeprowadzać tak, aby wytworzony fosfogips i kwas fluorokrzemowy znalazły rynek zbytu, a jeśli takowego nie ma, aby można je było zutylizować. Patrz Sekcja 5.4.13 dotycząca środków bezpieczeństwa odnośnie składowisk fosfogipsu oraz recyklingu wody z tych składowisk.

W myśl BAT procesy na mokro należy przeprowadzać w taki sposób, aby zapobiegać emisji fluorków do wody, np. stosując układ kondensacji niebezpośredniej lub płuczkę

z możliwością wykorzystania na nowo płynu płuczkowego lub jego sprzedaży (patrz Sekcja 5.4.7).

W myśl BAT należy poddawać obróbce wodę odpadową przy wykorzystaniu kombinacji poniższych technik (patrz Sekcja 5.4.7)

- neutralizacja wapnem
- filtracja oraz ewentualnie sedymentacja
- recykling odpadów stałych do składowiska fosfogipsu.

## 6. KWAS FLUOROWODOROWY

### 6.1 Informacje ogólne

Wydajność produkcji kwasu fluorowodorowego w Unii Europejskiej wynosi 300000 ton rocznie. Około 80 % produkcji to kwas bezwodny, pozostała część to jego wodny odpowiednik. Połowa gotowego produktu wykorzystywana jest na potrzeby wewnętrzne firm produkcyjnych, z kolei druga połowa sprzedawana jest na rynku otwartym. Kwas, poza wykorzystaniem go jako surowiec przy produkcji fluoropochodnych węglowodorów, znajduje zastosowanie w przemyśle stalowym, szklarskim oraz przy procesach alkilacji. Rynek w ostatnich latach nie wykazywał znacznych zmian. HF wykorzystuje się jako surowiec przy produkcji soli nieorganicznych, wodorochlorofluorowęglowodorów oraz tetrafluorowęgla, jak i polimerów fluorowych.

Na rynku potrzebny jest kwas fluorowodorowy o różnej jakości, dlatego często może on wymagać oczyszczenia – w zależności od potrzeb.

Przez ostatnie 25 lat producenci wspólnymi siłami przygotowywali wytyczne oraz zalecenia określające sposoby bezpiecznego obchodzenia się z kwasem HF oraz jego produkcji, biorąc pod uwagę jego właściwości toksyczne i korozyjne.

Zakłady na terenie Unii Europejskiej znajdują się w Republice Czeskiej, Wielkiej Brytanii, Francji, Hiszpanii oraz Grecji. Tabela 6.1 przedstawia zakłady produkujące HF w Europie. Większość zakładów powstała między 1917 a 1989 rokiem, ale wszystkie zostały poddane modernizacji w ostatnich dwunastu latach. Rozmiary zakładów różnią się i wynoszą od 5000 do 40000 t/rok. W Europie łącznie blisko 400 osób zatrudnionych jest przy produkcji kwasu HF.

Firma
Arkema SA, (dawniej Atofina SA), Pierre-Benite
Lanxess, (dawniej Bayer AG), Leverkusen
Derivados del Fluor SA, Ontón
Fluorchemie Dohna GmbH, Dohna
Fluorchemie Stulln GmbH, Stulln
Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH
INEOS Fluor Limited, Runcorn
Chemical Works Lubon S.A., Lubon
Phosphoric Fertilizers Industry SA, Saloniki
Solvay Fluor GmbH, Bad Wimpfen
Solvay Fluor Italy, Porto Marghera
Spolchemie AS, Uście nad Łabą

**Tabela 87: Zakłady produkcji HF w Europie**  
[6, German UBA, 2000, 22, CEFIC, 2000, 24, Drevetton, 2000]

### 6.2 Wykorzystywane procesy i techniki

#### 6.2.1 Przegląd

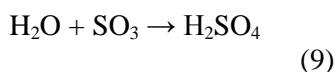
Fluorowódor oraz kwas fluorowodorowy produkowane są w reakcji suszonego fluorytu ze stężonym kwasem siarkowym w podwyższonej temperaturze według poniższego wzoru reakcji:



Ze względu na zanieczyszczenia zawarte w fluorycie należy przeprowadzić reakcje drugorzędne, które zachodzą jednocześnie z reakcją główną, dając, np. czterofluorek krzemu, tlenek siarki, siarczek wodoru, dwutlenek węgla, wodę oraz siarkę elementarną, według poniższych wzorów reakcji:



H<sub>2</sub>S powstający w reakcji (7) przechodzi w siarkę według wzoru reakcji (8). Woda wytwarzana w tych reakcjach zostaje usunięta z gazów reagujących poprzez absorpcję w kwasie siarkowym. Oleum dodaje się, aby zapewnić reaktywność SO<sub>3</sub> według równania reakcji (9), tak aby utrzymać stężenie kwasu siarkowego podawanego do reaktora na stałym poziomie.



Alternatywnym sposobem otrzymywania HF jest rozpoczęcie od H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (patrz Sekcja 6.4.10).

## 6.2.2 Fluoryt

[22, CEFIC, 2000]

Surowcem do produkcji HF jest fluoryt, który wydobywa się w postaci surowej rudy zawierającej między 30 a 60 % CaF<sub>2</sub>. Ruda poddawana jest rozdrabnianiu, a CaF<sub>2</sub> jest oddzielany od innych minerałów w procesie flotacji na miejscu wydobycia. Chemikalia wykorzystywane w czasie flotacji to głównie nasycone i nienasycone roślinne kwasy tłuszczowe. Pozostają one we fluorycie, który w idealnych warunkach powinien zawierać przynajmniej 97 % CaF<sub>2</sub>, aby wykorzystać „minerał kwasowy”.

Tabela 6.2 przedstawia skład minerału kwasowego, który nie powinien zawierać żadnych składników, których średnica przekracza 0,2 mm. Transportowany jest on do miejsca użycia w postaci materiału masowego o zawartości wody 10 % celem zminimalizowania tworzenia pyłu.

Fluoryt należy wysuszyć przez podaniem do zakładu produkcji fluorowodoru. Suszenie przeprowadza się w suszarkach ogrzewanych gazem spalinowym w temperaturze około 120 °C. Istnieją również zakłady, które nie posiadają sprzętu do suszenia fluorytu, które dokonują zakupu gotowego suchego minerału od dostawców zewnętrznych.

Składnik	Porcja (zawartość masowa w %) Maksymalne akceptowalne wartości
CaF <sub>2</sub>	>97,0
SiO <sub>2</sub>	<2,0
CaCO <sub>3</sub>	<2,0
Pozostałości tlenków (Fe oraz Al)	<2,0
MgCO <sub>3</sub>	<1,0
BaSO <sub>4</sub>	<1,0
Siarczany pod postacią S	<0,05
Fosforany pod postacią P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,2
Chemikalia wykorzystywane w procesie flotacji (nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe)	<0,3

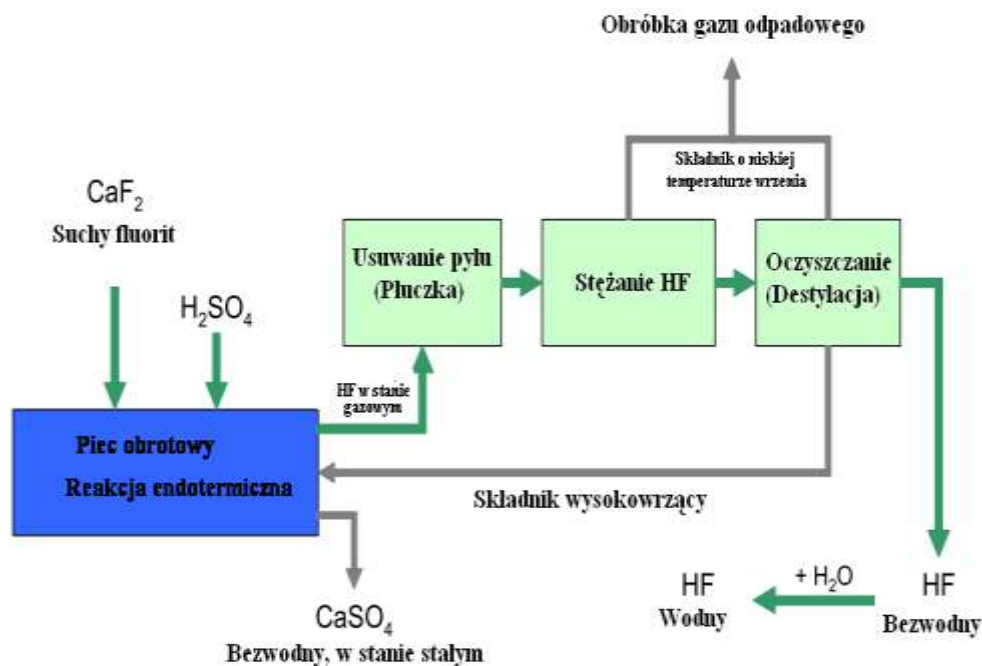
**Tabela 88: Składniki minerału kwasowego**  
[22, CEFIC, 2000]

### 6.2.3 Etap reakcji oraz możliwości zwiększania wydajności

Rysunek 6.1 przedstawia schemat produkcji HF. Procesy produkcji HF zwykle przebiegają ciągle w piecach obrotowych ogrzewanych gazami spalinowymi. SO<sub>3</sub> dostarcza się w postaci oleum, które jest mieszane ze świeżym stężonym kwasem siarkowym (95 – 99 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), wodą oraz odpadami stałymi zawierającymi kwas siarkowy, które są poddawane recyklingowi po wykorzystaniu ich jako czynnika płuczkowego i płuczce gazów procesowych oraz w części zakładu, w której przeprowadza się kondensację. Od tego momentu mikstura ta nazywana jest „surowcem kwasu siarkowego”, którego stężenie wynosi od 90 do 95 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Energia do reakcji endotermicznej dostarczana jest poprzez ogrzewanie stalowego płaszcza pieca do temperatury około 450 °C.

W całym zakładzie produkcji HF utrzymywane są warunki podciśnienia, dzięki czemu obniża się emisję HF. Reaktory muszą być starannie zamknięte, aby zapobiec dostawaniu się powietrza, a tym samym zwiększeniu objętości gazu odpadowego [22, CEFIC, 2000].





**Rysunek 45: Schemat produkcji kwasu HF**

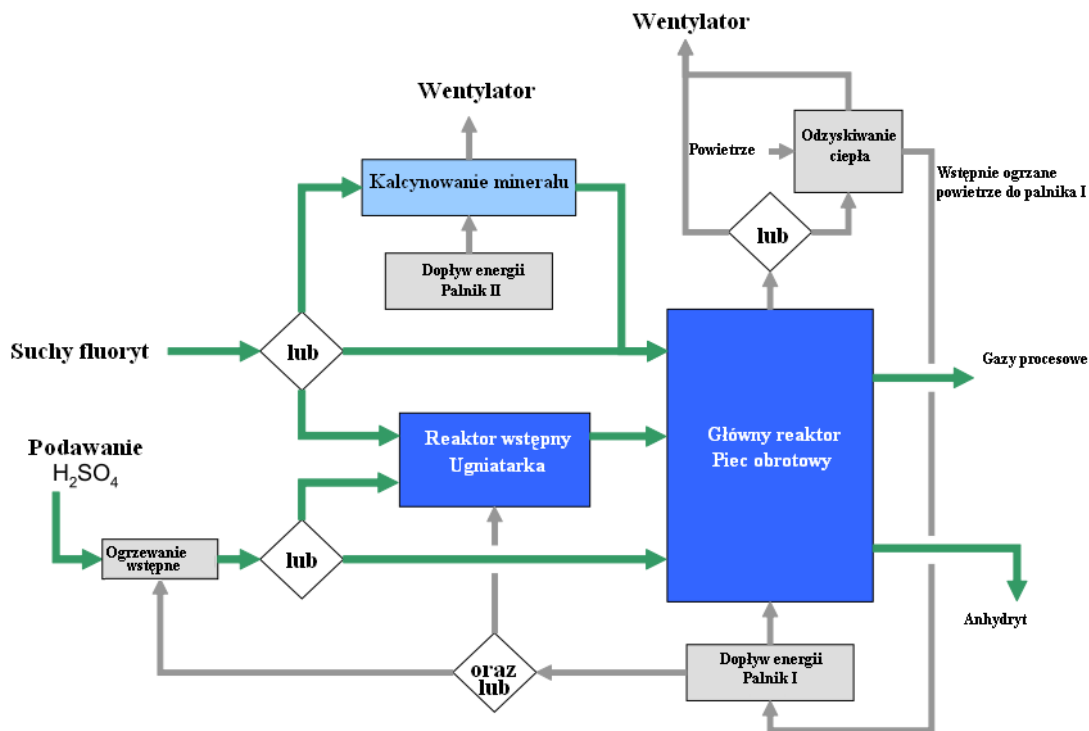
Rysunek powstał w oparciu o [22, CEFIC, 2000] oraz [20, Eurofluor, 2005].

Powierzchnia ogrzewana pieca potrzebna do produkcji 1 tony HF/dzień wynosi od 5 do 10 m<sup>2</sup> w powyższym ustawieniu. Suchy fluoryt trudno jest rozmieszać z kwasem siarkowym ze względu na chemikalia flotacyjne. Tabela 6.3 przedstawia możliwości uzyskania wyższej wydajności produkcji HF w piecu, a Rysunek 6.2 przedstawia inną możliwość obejmującą dostawę energii oraz odzyskiwanie ciepła. Zużycie energii zostaje obniżone przez odzyskiwanie ciepła w większości zakładów, przez ogrzewanie wstępne powietrza dostarczanego do głównego palnika w rekuperatorze przy wykorzystaniu gazów odlotowych z pieca obrotowego jako źródła ciepła. Produkcja roztworu HF powoduje wyższe zużycie paliwa, ponieważ w piecu obecna jest większa ilość wody.

<b>Ogrzewanie wstępne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
<b>Reaktor wstępny (ugniatarka)</b>	Mieszanie fluorytu oraz kwasu siarkowego w reaktorze wstępnym ogrzewanym przeponowo przed podaniem częściowo przereagowanej masy do pieca obrotowego. W reaktorze wstępnym mieszanina reakcyjna zmienia konsystencję z płynnej na gęstą i kleistą o właściwościach korozyjnych i ściernych. Ograniczenie korozji wymaga specjalnej wiedzy na temat materiałów konstrukcyjnych. Wykorzystanie reaktorów wstępnych może znacznie ograniczyć ogrzewaną powierzchnię pieca – zwykle o 30 %.
<b>Kalcynowanie</b>	Kalcynowanie wysuszonego fluorytu poprzez ogrzewanie bezpośrednie gazami odpadowymi zawierającymi tlen do temperatury 400 – 450 °C. Kalcynowany minerał nie zawiera związków organicznych: 95 % zostaje spalona, dając CO <sub>2</sub> oraz H <sub>2</sub> O, pozostałe 5 % wydalone jest w postaci produktów krakowych. Proces można łatwo zasilać kwasem siarkowym. Tworzenie się SO <sub>2</sub> nie występuje, a ogrzana powierzchnia pieca obrotowego potrzebna do wyprodukowania 1 tony HF/dzień wynosi tylko 2,5 – 3 m <sup>2</sup> .

**Tabela 89: Możliwości zwiększenia wydajności danego pieca**

Gazy procesowe mogą zostać wydalone koniec albo po stronie załadowniczej albo przez koniec, przez który wydalany jest anhydryt. W pierwszym przypadku temperatura gazów procesowych opuszczających reaktor wynosi w przybliżeniu 150 °C, a w drugim przypadku 220 °C, gdzie temperatura anhydrytu waha się od 200 do 220 °C.



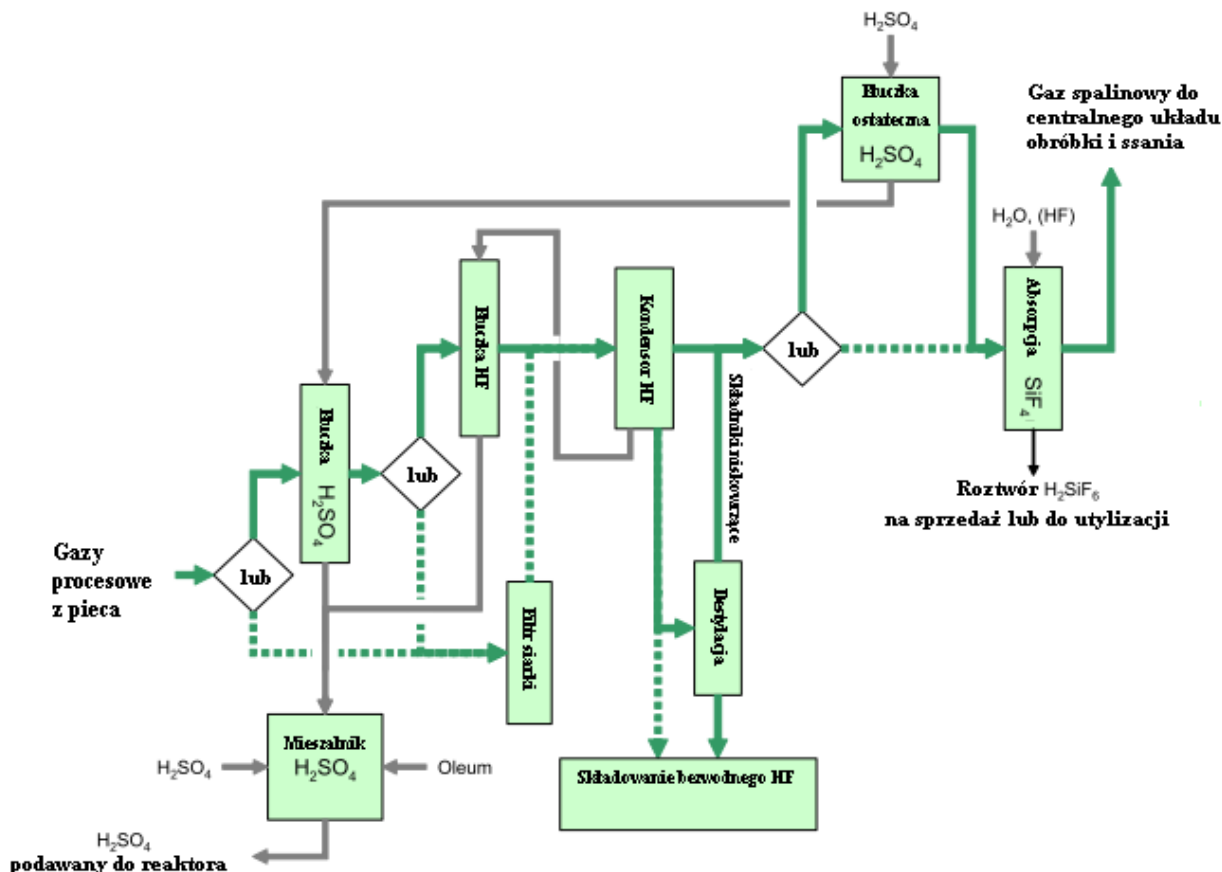
Rysunek 46: Zwiększanie wydajności danego pieca oraz dopływ/odzyskiwanie energii [22, CEFIC, 2000]

## 6.2.4 Obróbka gazów procesowych

Gazy procesowe opuszczające reaktor zawierają oprócz pyłu oraz powietrza wlotowego,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ , siarkę gazową,  $SiF_4$  oraz inne substancje, których ilość zależy od jakości wykorzystywanego fluorytu. Głównymi funkcjami tej części zakładu produkcji HF są:

- usuwanie pyłu zawierającego  $CaF_2$  oraz  $CaSO_4$
- zateżnianie HF oraz
- usuwanie zanieczyszczeń nisko- i wysokowrzących z surowego HF.

Istnieje wiele możliwości osiągnięcia tych celów, które zostały przedstawione na Rysunku 6.3.



Rysunek 47: Schemat obróbki gazów procesowych [22 CEFIC, 2000]

W większości zakładów produkcji HF, gazy procesowe są najpierw poddawane są płukaniu stężonym kwasem siarkowym w wieży oczyszczania wstępnego. Ma to na celu usunięcie pyłu i wody oraz ochłodzenie gazu do  $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Wtórne przemywanie oraz gwałtowne oziębianie przeprowadza się ciekłym HF, tak aby usunąć pozostałości pyłu,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz wody, poza tym aby ochłodzić gaz do około  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . W czasie płukania gazowa siarka zostaje częściowo resublimowana. Można również, zamiast dwukrotnej płuczki lub zamiast drugiej płuczki, przepuścić gazy przez chłodzony filtr siarki. Płuczka HF oraz filtr siarki muszą być poddawane regularnej konserwacji, która ma na celu usunięcie resublimowanej siarki; częstotliwość przeprowadzania konserwacji zależy od jakości surowców.

Ochłodzone oraz oczyszczone gazy następnie przepuszcza się przez kondensory wykorzystując przy tym chłodną wodę lub solankę jako czynnik chłodzący. Na tym etapie większość HF zostaje skroplona, część gotowego płynu podawana jest do płuczki HF, a druga część, stanowiąca produkcję właściwą HF, przekazywana jest do magazynowania lub do wieży destylacyjnej celem usunięcia rozpuszczonych w niej składników niskowrzących – głównie  $\text{SO}_2$  oraz  $\text{SiF}_4$ . Substancje niskowrzące opuszczając wieżę zbierane są razem z pozostałościami gazowymi i przepuszczane przez ostateczną płuczkę  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , w której odzyskiwana jest większość HF. Następnie pozostałości gazowe przepuszczane są przez absorber  $\text{SiF}_4$ , gdzie wytwarzany jest wodny roztwór  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . W zakładach, w których nie wykorzystuje się ostatecznej płuczki  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kwas  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ma stosunkowo wysoką zawartość HF.

Chłodny kwas siarkowy z ostatecznej płuczki, który zawiera rozpuszczony HF przechodzi do pierwszej płuczki  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (wieża oczyszczania wstępnego), gdzie jest ogrzewany w bliskim kontakcie z gazami procesowymi pieca. Kwas z płuczki

mieszany jest w komorze ze świeżym kwasem siarkowym oraz oleum, w wyniku czego otrzymywany jest  $H_2SO_4$  na potrzeby procesu reakcji.

W zależności od jakości HF po przeprowadzeniu destylacji składników niskowrzących oraz od zastosowania końcowego, może zająć potrzeba destylacji wtórnej, która usuwa wszelkie składniki wysokowrzące, głównie  $H_2O$  oraz  $H_2SO_4$ . Destylacja wtórna wymaga znacznego wkładu energetycznego – około 350 kg pary na każdą tonę HF (0,6 GJ/t, HF), ponieważ trzeba odparować cały HF. Poza tym należy wziąć pod uwagę odpowiednią ilość energii potrzebną na chłodzenie, które jest potrzebna w celu stężenia HF. Płynny HF opuszczający główny kondensator jest czystym kwasem. Część HF zostaje zmieszana z wodą w celu uzyskania różnych jego stężeń: 85, 73, 60 oraz 40 %. Mieszanie jest procesem silnie egzotermicznym, dlatego potrzebne są układy chłodzenia o wydajności wystarczającej by zapobiec stratom HF, czyli parowaniu. Produkcja bardzo czystego HF, znajdującego zastosowanie w elektronice, z kwasu o jakości przemysłowej wymaga specjalnych urządzeń oraz specjalistycznych technik laboratoryjnych.

### **6.2.5 Obróbka gazu resztkowego**

Ilość gazu resztkowego wymagającego obróbki zależy od składu fluorytu. W wyniku obróbki wodnej oraz/lub kaustycznej gazów resztkowych otrzymuje się obojętny roztwór wodny zawierający siarczany i fluorki, na przykład zanieczyszczenia krzemowe występujące we fluorycie zostaną pochłonięte przez anhydryt lub uwolnione pod postacią  $SiF_4$  w gazie resztkowym. Aby obniżyć zawartość  $SO_4^{2-}$  oraz F przeprowadza się strącanie w obecności związków wapnia oraz stosuje się techniki oddzielania cząstek stałych od płynnych. W rezultacie powstaje odpad stały ( $CaSO_4$ ,  $CaF_2$ ), który można połączyć z głównym strumieniem produktu ubocznego – anhydrytu. Absorpcja wodna  $SiF_4$  daje wodny roztwór  $H_2SiF_6$ , który w wielu przypadkach może zostać sprzedany lub wykorzystany jako surowiec do produkcji fluorków lub fluorków krzemu.  $H_2SiF_6$  można również poddać reakcji chemicznej, w wyniku której powstanie  $CaF_2$  oraz krzemionka.

### **6.2.6 Anhydryt jako produkt uboczny**

W procesie powstaje anhydryt –  $CaSO_4$ . Może on zostać wykorzystany jako produkt rynkowy w przemyśle cementowym lub jako spoiwo do wylewek podłogowych, ale po wcześniejszej obróbce (tzn. po zobojętnianiu) o różnym stopniu złożoności, przynoszącej różne efekty cross-media. Jego wykorzystanie obniża ilość odpadów, które należy utylizować [6, German UBA, 2000]. Jeśli anhydryt nie nadaje się na sprzedaż, należy poddać go utylizacji.

### **6.2.7 Magazynowanie oraz przeladunek gotowych produktów**

Bezwodny HF jest cieczą, której temperatura wrzenia wynosi 19,5 °C. Płynny HF można przechowywać w niskich temperaturach, najlepiej poniżej 15 °C, poddając go ciągłemu chłodzeniu lub instalując kondensory w rurach odpowietrzających, które skraplają parujący HF. Zwykle ciekły HF przechowuje się pod ciśnieniem atmosferycznym w zbiornikach ze stali węglowej. Zwykle wewnątrz zbiorników powstaje cienka warstwa  $FeF_2$ , która zapobiega dalszej korozji. Prędkość przepływu cieczy w rurach powinna wynosić <1 m/s, tak, aby nie uszkodzić warstwy  $FeF_2$ .

Kwas HF o stężeniu 70 % lub wyższym przechowywany jest w zbiornikach ze stali węglowej. Natomiast kwas o stężeniu niższym niż 70 % przechowywany jest w pokrytych stalą zbiornikach lub w zbiornikach polietylenowych.

## 6.3 Obecne poziomy zużycia i emisji

### 6.3.1 Poziomy zużycia

Tabela 6.4 przedstawia odnotowane poziomy zużycia przy produkcji HF.

Zużycie		na tonę HF	Uwagi	Odniesienia
Surowce	Fluoryt (CaF <sub>2</sub> )	2100-2200 kg	CaF <sub>2</sub>	[22, CEFIC, 2000]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2600 - 2700 kg	Równowartości 100 % kwasu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Chemikalia pomocnicze	NaOH		Do płuczki alkalicznej	
	Ca(OH) <sub>2</sub> , CaO		Do zobojętniania	
Media	Para	150 - 800 kg	Do destylacji, ogrzewania pieca, chłodzenia/kondensacji HF.  Zbiór danych dotyczących zużycia paliwa został zebrany w 1999 roku w 11 firmach i przedstawia się następująco:  - w 7 zakładach poziom zużycia wynosił między 4,5 a 6,5 GJ/t HF - w 2 zakładach poziom zużycia wynosił <4, 5 GJ/t HF - w 2 zakładach poziom zużycia wynosił >7 GJ/t HF	
	Woda technologiczna	0,5 - 25 m <sup>3</sup>		
	Woda chłodnicza	30 - 100 m <sup>3</sup>		
	Energia elektryczna	150 - 300 kWh		
	Chłodzenie	2-3 GJ		
	Paliwo	4 - 10 GJ		

**Tabela 90: Odnotowane poziomy zużycia przy produkcji kwasu HF**

### 6.3.2 Poziomy emisji do powietrza

Tabela 6.5. przedstawia odnotowane poziomy emisji pyłu przy produkcji HF. Tabela 6.6 przedstawia odnotowane poziomy emisji SO<sub>2</sub> oraz HF.

Emisja		kg/t HF	Uwagi	Odniesienia
Pył	CaF <sub>2</sub>	0,05-0,1	Średnia emisja z gazów spalinowych z suszarek ogrzewanych bezpośrednio oraz/lub z gazów wydzielanych przez przenośniki pneumatyczne, których zawartość została obniżona przy użyciu filtrów i odpylaczy cyklonowych. Maksymalne wartości średnie wynoszą 0,50 kg/t HF, w zależności od długości wykorzystania przenośników pneumatycznych oraz od liczby silosów do przechowywania (średnie roczne stężenie 24 – 45 mg/Nm <sup>3</sup> )	[22, CEFIC, 2000]
		0,01-0,05	Zakład bez układu osuszania, tzn. Zakład wykorzystujący fluoryt po suszeniu wstępnym. Wartość maksymalna wynosi 0,15 kg/t HF (średnie roczne stężenie 10 – 20 mg/Nm <sup>3</sup> )	
			Do wzrostu emisji pyłu (zwykle 0,005 kg/t HF) oraz emisji związków węgla organicznego (w przybliżeniu 0,1 kg/t HF) dochodzi w czasie kalcynowania, kiedy potrzeba dodatkowego wentylatora.	
		<0,07	Filtracja pyłu zawierającego CaF <sub>2</sub>	[6, German UBA, 2000]
	CaSO <sub>4</sub>	0,05-0,1	Z procesu zobojętniania anhydrytu oraz dodatkowej obróbki, której nie można pominąć jeśli odpady są składowane na wysypiskach lub wysypywane do rzek i mórz. Obniżanie zawartości zanieczyszczeń przeprowadza się przy pomocy odpylaczy cyklonowych, filtrów oraz/lub płuczek na mokro. Wartość maksymalna: 0,25 kg/t HF, w zależności od różnych rodzajów obróbki.	[22, CEFIC, 2000]
	CaO oraz/lub Ca(OH) <sub>2</sub>	<0,001	Sprzęt filtracyjny wykorzystuje się w celu obniżenia emisji pyłu, który powstaje podczas przenoszenia CaO oraz/lub Ca(OH) <sub>2</sub> potrzebnych w czasie zobojętniania anhydrytu.	
	CaF <sub>2</sub>		25,6 mg/Nm <sup>3</sup> (2000), 13 mg/Nm <sup>3</sup> (2004), uzyskane wartości średnie. 3,4 – 4,2 mg/Nm <sup>3</sup> (odnotowano podczas oficjalnego pobierania próbek w 2004 roku)	Solvay, Bad Wimpfen
			35 mg/Nm <sup>3</sup> (2001), 15 mg/Nm <sup>3</sup> (2004), wartości średnie	Fluorchemie, Stulln
			15,9 mg/Nm <sup>3</sup> (2000), 18,8 mg/Nm <sup>3</sup> (2003), wartości średnie	Fluorchemie, Dohna

**Tabela 91: Poziomy emisji pyłu odnotowane przy produkcji HF**

Emisja	kg/t HF	Uwagi	Odniesienia
SO <sub>2</sub>	0,010	Średnia roczna, płuczka alkaliczna, stężenie <20 mg/m <sup>3</sup> , inne parametry odnotowane w tym zakładzie: (na tonę HF) NO: 0,325 kg, NO <sub>2</sub> : 0,056 kg, CO: 0,054 kg	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
	0,007	Średnia roczna, płuczka alkaliczna, stężenie <20 mg/m <sup>3</sup> Bardziej aktualne dane: <0,020 kg SO <sub>2</sub> /t HF przy stężeniu <10 mg/m <sup>3</sup>	
	0,017		
	0,3-0,5	Płuczka wodna, wartość maksymalna: 1 kg/t HF	[22, CEFIC, 2000]
	0,001-0,01	Płuczka alkaliczna, wartość maksymalna: 0,065 kg/t HF	
Fluorki pod postacią HF	0,002	Średnia roczna, płuczka alkaliczna, stężenie <5 mg/m <sup>3</sup> Bardziej aktualne dane: <0,002 kg HF/t HF przy stężeniu <0,6 mg/m <sup>3</sup>	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
	0,005		
	0,002		
	0,005-0,015	Wartość maksymalna: 0,1 kg/t HF. Poziomy emisji zależą od absorpcji oraz wydajności i stopnia złożoności obróbki anhydrytu	[22, CEFIC, 2000]

**Tabela 92: Odnotowane poziomy emisji SO<sub>2</sub> oraz fluorków**

### 6.3.3 Odpady ciekłe i stałe

Tabela 6.7 przedstawia poziomy emisji odpadów ciekłych odnotowane w czasie produkcji HF. Tabela 6.8 przedstawia odnotowane poziomy odpadów stałych.

Parametr	kg/t HF	Uwagi	Odniesienia
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,7-20	Ilość gazu resztkowego, który wymaga obróbki zależy od składu fluorytu.	[22, CEFIC, 2000]
Fluorek	0,07 - 1	W wyniku absorpcji wodnej oraz/lub kaustycznej gazu resztkowego powstaje obojętny odpad ciekły.	
S	0,1 - 1	Zobojętnienie wapnem w obecności czynników koagulacyjnych, sedymentacja, filtracja [6, German UBA, 2000]	

**Tabela 93: Poziomy emisji odpadów ciekłych odnotowane w czasie produkcji HF**

Parametr	kg/t HF	Uwagi	Odniesienia
CaSO <sub>4</sub>	około 3700	Jeśli CaSO <sub>4</sub> nie nadaje się na sprzedaż jako sposób utylizacji produktów ubocznych. CaSO <sub>4</sub> zawiera nieprzereagowany H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[22, CEFIC, 2000]
	5 - 50	Odpady stałe powstałe podczas strącania SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> oraz F <sup>-</sup> ze ścieków płuczkowych. Wartość tę można połączyć z głównym strumieniem anhydrytu.	
CaF <sub>2</sub>	6 - 70		

**Tabela 94: Poziomy emisji odpadów stałych odnotowane w czasie produkcji HF**



## 6.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT

### 6.4.1 Układ przekazywania ciepła

#### Opis

Jeden z głównych problemów z przekazywaniem ciepła w czasie produkcji kwasu HF wynika z ograniczonej dostawy energii na potrzeby głównego reaktora. Ograniczenie to wynika z:

- właściwości produktów proszkowych, które są lepkie i łatwo przywierają oraz z właściwości korozyjnych produktów, co ogranicza wybór materiałów
- dużej powierzchni sprzętu, która wpływa na wzrost strat ciepła oraz na ograniczenie temperatury ścian wynikające z korozji oraz odporności mechanicznej sprzętu.

Tabela 6.9 przedstawia cztery możliwości poprawy przekazywania energii. Patrz również Rysunek 6.2.

Proces	Opis
0 Proces podstawowy	W procesie podstawowym wysuszony fluoryt oraz kwas siarkowy podawane są w odpowiednim stosunku bezpośrednio do pieca obrotowego. Cała energia potrzebna do przeprowadzenia reakcji endotermicznej dostarczana jest poprzez ogrzewanie płaszczu pieca. Metoda niebezpośrednia ogrzewania prowadzi do uzyskania wyższej temperatury ogrzewania gazu, która wynika z wymagań produkcyjnych wyrażonych jako stosunek ton HF do powierzchni pieca wyrażonej w m <sup>2</sup> . W efekcie w niektórych przypadkach może wystąpić wyższy poziom korozji pieca oraz słabsza jakość anhydrytu i surowego HF.
1 Podwójny płaszcz oraz zoptymalizowana kontrola temperatury	Pierwsze ulepszenie procesu podstawowego polega na zainstalowaniu kilku podwójnych płaszczu wokół pieca domowego oraz podawaniu gazów grzewczych o zmniejszającej się temperaturze do wewnątrz (z wlotu do wylotu pieca), tym samym umożliwiając lepszą kontrolę rozkładu temperatury w głąb pieca oraz poprawiając zużycie energii. Rozwiązanie to jest jednak opłacalne tylko w przypadku nowych zakładów, ponieważ koszty inwestycyjne związane z modernizacją płaszczu oraz sprzężonych z nim rur w istniejącej jednostce uniemożliwiają jej przeprowadzenie.
2 Ogrzewanie wstępne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Drugie ulepszenie można osiągnąć poprzez ogrzewanie wstępne kwasu siarkowego przed podaniem do pieca. Ogrzewanie wstępne kwasu siarkowego nie sprawia problemów, ale potrzebne są specjalne materiały konstrukcyjne, jeśli zawiera on HF.
3 Ogrzewanie wstępne fluorytu	Do ogrzewania wstępnego sproszkowanego fluorytu potrzebny jest bardziej złożony sprzęt. Porywanie pyłu (z podgrzewacza wstępnego lub z pieca) wzrasta znacznie wraz ze wzrostem temperatury fluorytu, która, z uwagi na wyższą reaktywność gorących substratów reakcji, prowadzi do ograniczenia temperatury maksymalnej. Bezpośrednie ogrzewanie wstępne można uzyskać poprzez kalcynację fluorytu ogrzewanego bezpośrednio gazami zawierającymi tlen do temperatury 400 – 450 °C. Zasadniczą korzyścią wynikającą z zastosowania tego ulepszenia jest usunięcie chemikaliów flotacyjnych, w wyniku czego gotowy produkt łatwiej miesza się z kwasem siarkowym, a tym samym zwiększa się szybkość reakcji. W efekcie piec obrotowy zostaje odciążony. Wadą takiego rozwiązania jest koszt inwestycyjny związany z wprowadzeniem sprzętu do kalcynacji fluorytu.

<b>4 Reaktor wstępny</b>	<p>Kolejne ulepszenie polega na podawaniu surowców do reaktora wstępnego zanim zostaną podane do pieca. Sprzęt obrotowy, który opracowany jest, aby mieszać i podgrzewać substraty reakcji dając mniej więcej 50 % stopień konwersji <math>\text{CaF}_2</math>, jest sprzętem drogim z uwagi na swoją złożoność oraz specjalne odporne na korozję stopy metali, z których jest wykonany. Z uwagi na kleiste i korozyjne właściwości substratów, piec narażony jest na silne działanie korozyjne. Znaczna konwersja <math>\text{CaF}_2</math> w reaktorze wstępnym przynosi dwie ważne korzyści. Po pierwsze odciąża piec obrotowy. Po drugie ogranicza kleistość substratów praktycznie do zera, dzięki czemu ciepło przekazywane jest skuteczniej i nie występują problemy z nadmiarem kamienia. Wykorzystanie reaktora wstępnego prowadzi do obniżenia temperatury gazu, a tym samym do obniżenia ryzyka korozji w piecu i do ustabilizowania reakcji.</p>
--------------------------	--

**Tabela 95: Możliwości poprawy przekazywania energii do reakcji głównej**

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Wyższa wydajność.

### **Efekty cross-media**

Poniższa numeracja odpowiada numeracji z Tabeli 6.9.

3) minusem tego procesu jest emisja do powietrza chemikaliów flotacyjnych, węgla organicznego pod postacią produktów krakingu wynosząca 2 – 5 %.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji

### **Zastosowanie**

Poniższa lista odpowiada numeracji z Tabeli 6.9.

- 1) technika ma zastosowanie w nowych i istniejących zakładach
- 2) zastosowanie ogólne
- 3) zastosowanie ogólne
- 4) zastosowanie ogólne.

### **Ekonomia**

Poniższa lista odpowiada numeracji z Tabeli 6.9.

- 1) bardzo wysokie koszty inwestycyjne w przypadku istniejących zakładów
- 2) stosunkowo niskie koszty inwestycyjne
- 3) wysokie koszty inwestycyjne
- 4) znaczna inwestycja, wysokie koszty utrzymania.

### **Podstawa wdrażania**

Optimalizacja procesu oraz zwiększenie wydajności istniejącego pieca. Niższe ryzyko wystąpienia korozji oraz ustabilizowanie reakcji.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[22, CEFIC, 2000], Lanxess (ogrzewanie wstępne fluorytu), Arkema (ugniatanie, jeden piec), Derivados del Fluor SA (ogrzewanie wstępne  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

## **6.4.2 Odzyskiwanie energii z ogrzewania pieca**

### **Opis**

Temperatura gazu opuszczającego płaszcz pieca osiąga 400 °C w zależności od tempa produkcji HF (wyrażonego w tonach HF/m<sup>2</sup> powierzchni płaszcza pieca). Kilka układów odzyskiwania ciepła usuwa jego nadmiar obniżając temperaturę gazu do 200 / 250 °C. Odzyskane ciepło można wykorzystać do ogrzewania wstępnego substratów, powietrza spalania lub innych cieczy wykorzystywanych w jednostce produkcyjnej.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Oszczędność energii. Szacuje się, że odzyskana energia wynosi 20 % całości wykorzystywanej energii.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne w nowych instalacjach.

Wprowadzenie układu odzyskiwania ciepła w przypadku istniejących zakładów może w niektórych przypadkach być trudne z technicznego punktu widzenia. Jeśli istnieje możliwość instalacji układu odzyskiwania ciepła, powiązane z tym koszty oraz modyfikacje są niewielkie w porównaniu z oszczędnościami, jakie można uzyskać.

### **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędność energii i kosztów.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[22, CEFIC, 2000]

### **6.4.3 Wykorzystanie anhydrytu**

#### **Opis**

Znaczna ilość siarczanu wapnia powstaje w produkcji fluorowodoru w postaci bezwodnej ( $\text{CaSO}_4$  bez wody krystalizacyjnej). Produkt ten najczęściej wykorzystuje się jako surowiec. Syntetyczny anhydryt ma wiele zastosowań, takich jak gips, spoiwo do wylewek podłogowych, dodatek przy produkcji cementu, wypełniacze plastiku, cegły porowate oraz zastosowania rolnicze. Anhydryt jest częściej wybieranym materiałem w niektórych z wymienionych przypadków, ale z wielu powodów, takich jak rywalizacja na rynku surowców, lęk przed zmianami oraz obawa o jakość gotowego produktu, ilości wyprodukowanego anhydrytu są większe od zapotrzebowania. Nadmiar produkcji trafia na składowiska i tylko trzy zakłady produkcyjne w Europie stosują rozpraszanie w wodach powierzchniowych oraz w morzu.

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Wykorzystanie anhydrytu jako surowca obniża konieczność odprowadzania go do środowiska naturalnego.

#### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

#### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji

#### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Produkty uboczne przy wytwarzaniu siarczanu wapnia muszą rywalizować na wolnym rynku z naturalnym oraz syntetycznym anhydrytem oraz cementem, dlatego odzyskiwanie jest oczywiście bardziej popularne w krajach, w których naturalny anhydryt oraz gips dostępne są tylko w ograniczonym stopniu. Anhydryt często nie jest równie dobrej jakości co inne produkty. Warunkiem jego ponownego użycia jako surowca jest dobra jakość fizyczna oraz dobry rozkład zawartych w nim zanieczyszczeń. W wielu przypadkach podniesienie jakości anhydrytu jest nieodzowne, co wpływa na zwiększenie kosztów. Anhydryt musi rywalizować na rynku z materiałami naturalnymi. Choć wykorzystanie go, na przykład, jako spoiwa do wylewek podłogowych ma oczywiste zalety, w porównaniu z tradycyjnie stosowanym cementem, to rozwój rynku w tym względzie jest trudny ze względu na przyzwyczajenia i zwyczaje konsumentów.

#### **Ekonomia**

Oszczędności.

#### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

#### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[22, CEFIC, 2000]

## 6.4.4 Wykorzystanie kwasu fluorokrzemowego

### Opis

Absorpcja  $\text{SiF}_4$  w roztworach kwasu fluorowodorowego pozwala uzyskać 25 – 35 % roztwór kwasu fluorokrzemowego o jakości technicznej. Kwas ten znajduje zastosowanie w:

- fluoryzacji wody pitnej
- produkcji heksafluorokrzemianów sodu, potasu, magnezu, ołowiu, miedzi, cynku oraz amonu
- produkcji fluorku sodu
- produkcji kriolitu (heksafluoroglinianu sodu), heksafluoroglinianu potasu oraz fluorku glinu do produkcji aluminium
- produkcji HF, w zależności od zamierzonej skali.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Ograniczenie do minimum konieczności usuwania produktu ubocznego do środowiska.

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji

### Zastosowanie

Produkcja ta musi rywalizować z produktami ubocznymi przy wytrawianiu szkła związkami HF oraz przy produkcji kwasu fosforowego, a z uwagi na ograniczone zapotrzebowanie, nadmiar produkcji zostaje przed składowaniem zobojętniony wapnem do  $\text{CaF}_2$  oraz  $\text{SiO}_2$ .

Produkcja HF z kwasu fluorokrzemowego, patrz Sekcja 6.4.10.

### Ekonomia

Oszczędności.

### Podstawa wdrażania

Oszczędności.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[22, CEFIC, 2000, 24, Drevton, 2000, 25, Davy, 2005]

## **6.4.5 Kalcynowanie minerału**

### **Opis**

Okolo 25 % calosci paliwa jest wykorzystywane w oddzielnym palniku sluzacym do kalcynowania fluorytu. Mineral ten zostaje podgrzany do blisko 400 °C w przeciwwpradowym strumieniu gazow spalinowych o temperaturze blisko 900 °C. Gazy opuszczaja piec do kalcynacji w temperaturze okolo 110 °C. Z uwagi na duzy naklad energii zwiazany z surowcem podawanym do pieca obrotowego, niepotrzebny jest piec o duzych wymiarach.

### **Osiagniete korzyści srodowiskowe**

W reakcji chemikaliow flotacyjnych z kwasem siarkowym nie powstaje SO<sub>2</sub>.

### **Efekty cross-media**

Emisja do powietrza chemikaliow flotacyjnych, wegla organicznego pod postacią produktow krakingu wynoszaca 2 – 5 %.

### **Dane operacyjne**

Brak dostepnych informacji

### **Zastosowanie**

Ze wzgledu na duza reaktywnosc goracego minerału, substraty reakcji podawane sa bezposrednio do pieca z pominięciem reaktora wstepnego. Nie wykorzystuje sie przez to zalet reaktora wstepnego, dlatego przebieg procesu moze zostac zaklony przez zmienność surowcow oraz stezeń kwasu, które mogą spowodowac, ze na piecu osadzi sie warstwa kamienia.

### **Ekonomia**

Koszty inwestycyjne kalcynacji minerału sa w przyblizeniu o 50 – 100 % wyzsze niz w przypadku zastosowania reaktora wstepnego. Można je jednak częściowo odzyskac dzięki nizszemu zużyciu paliwa oraz dzięki nizszemu kosztowi utrzymania w porównaniu z rektorem wstepnym.

### **Podstawa wdrazania**

Zwiekszenie wydajności zakladu przy zastosowaniu istniejacego pieca.

### **Odniesienia do literatury oraz przykladowe zaklady**

[22, CEFIC, 2000]

## 6.4.6 Płuczka gazu resztkowego: fluorki

### Opis

HF w stanie gazowym jest łatwo absorbowany przez wodę i roztwory zasadowe, a proces ten przebiega w sposób egzotermiczny. W reakcji z czystą wodą powstaje roztwór kwasu, który można wykorzystać na miejscu w zakładzie. Płukanie gazu wylotowego zawierającego HF można przeprowadzić przy pomocy jednoprzepływowego wodnego absorbera przeciwprądowego. Zwykle przepływ oraz stężenie gazu wylotowego będzie zmienne, dlatego sprzęt do absorpcji (często jest to kolumna z wypełnieniem) musi być zaprojektowany z myślą o maksymalnym przepływie gazu z minimalnym przepływem płynu tak, aby zapewnić wysoką wydajność zraszania wypełnienia. W efekcie osiąga się duże strumienie ścieków bez możliwości waloryzacji absorbowanego HF.

Istnieje również możliwość zwiększenia strumienia cieczy poprzez recyrkulację części rozpylanej cieczy, co pozwala na zwiększenie stężenia HF w cieczy oraz na częściowe odzyskanie produktu. W takim przypadku stężenie HF w gazie na wylocie nie wynosi zero, ponieważ stężenie HF w gazie wylotowym zależy od równowagi termodynamicznej podyktowanej składem płynu oraz temperaturą. Oprócz stężenia HF odpowiadającego równowadze termodynamicznej również inne źródła emisji kwasu mogą powstać w wyniku mieszania gazu z gazem opuszczającym kolumnę absorpcyjną oraz porywania kropelek kwasu przez strumień gazu. Powyższe problemy nie mają miejsca, jeśli do absorpcji wykorzystuje się roztwór zasadowy, ale odzyskiwanie gazu absorbowanego nie jest wykonalne. Do absorpcji po przeprowadzeniu płuczki wykorzystać można również odmgławiacz. Zawsze gdy należy odzyskać roztwory HF oraz zapewnić niską emisję gazu zaleca się układ absorpcyjny dwustopniowy.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Patrz Tabela 6.10, która przedstawia osiągalne poziomy emisji przy różnych ustawieniach płuczki.

Płuczka alkaliczna drastycznie obniża również emisję SO<sub>2</sub> [6, German UBA, 2000].

Ustawienie płuczki	Emisja fluorków pod postacią HF w mg/Nm <sup>3</sup>	Szacunkowe koszty
Absorpcja jednoetapowa, jednoprzepływowa z zastosowaniem dużych ilości wody lub wielostopniowych spryskiwaczy wodnych	5 - 10	Sprzęt ten jest nieskomplikowany (nie potrzeba recyrkulacji ani kontroli temperatury). Koszty inwestycyjne są również ograniczone.
Wodna, jednoetapowa, zamknięta pętla z produkcją roztworu HF	Stężenie HF w gazie wylotowym zależy od stężenia kwasu w pętli, dlatego zazwyczaj potrzebna jest druga płuczka oczyszczająca gaz.	Otrzymywany kwas jest wyplukiwany i może zostać ponownie wykorzystany do innych celów, jego stężenie wynosi <20 %. Może zająć konieczność kontroli temperatury poprzez chłodzenie poddawanego recyrkulacji roztworu
Absorpcja wodna dwuetapowa	Niskie poziomy emisji	
Absorpcja alkaliczna fazy płynnej (jednoetapowa)	Zwykle od 1 do 5	
Połączenie absorpcji wodnej z alkaliczną	Zwykle od 1 do 5	Wysokie koszty inwestycyjne (rozwiązanie dwa razy droższe od absorpcji wodnej ze względu na konieczność instalacji układu kontrolnego)
Absorpcja alkaliczna cząstek stałych	<5 mg	Oszczędne rozwiązanie odpowiednie dla niewielkich strumieni

**Tabela 96: Osiągalne poziomy emisji fluorków przy różnych ustawieniach płuczki**

---

[22, CEFIC, 2000]



## **Efekty cross-media**

Zużycie energii, wody oraz, w przypadku płuczki alkalicznej, chemikaliów.

## **Dane operacyjne**

Sprzęt niezbędny do absorpcji HF zwykle wykonany jest ze stali gumowanej lub ciężkiego PCV, polipropylenu lub polietylenu (często może być wzmacniany włóknami szklanymi).

## **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Płuczka wodna lub roztworem alkalicznym jest dobrze rozwiniętą i pewną techniką.

*Absorpcja alkaliczna fazy płynnej* (jednoetapowa) jest wystarczająca w przypadku ograniczonych lub przerywanych strumieni HF. Opcja ta nie uwzględnia odzyskiwania HF oraz alkaliów, a duże ilości NaF w wodzie odpadowej mogą sprawiać problem, dlatego rozwiązanie to nie jest zalecane w przypadku objętościowo dużych i ciągłych strumieni HF. W takim przypadku zaleca się zastosowanie połączenia absorpcji wodnej i alkalicznej.

*Absorpcja alkaliczna cząstek stałych* na złożu stałym jest oszczędnym rozwiązaniem dla małych strumieni wilgotnych gazów zawierających HF.

## **Ekonomia**

Patrz również Tabela 6.10.

Inwestycja obejmująca przepływ gazu 100 m<sup>3</sup>/h przez absorpcję jednoetapową waha się między EUR 50000 – 80000 (dane dotyczą nowych zakładów).

W przypadku dwustopniowej obróbki gazu koszty inwestycyjne wahają się między EUR 150000 a 200000 (nowe zakłady) lub EUR 2000 – 4000 za każde 1000 m<sup>3</sup>/h.

Dodatkowe koszty inwestycyjne mogą pojawić się jeśli na miejscu nie ma dostępnego roztworu zasadowego. W takim przypadku instalacja zbiornika, linii przesyłkowej oraz stacji opróżniania to absolutna konieczność. Koszty operacyjne głównie obejmują zużycie alkaliów (jeśli takie występuje), zużycie energii, zobojętnianie ścieków oraz koszty utrzymania. W przypadku odzyskiwania roztworu HF używany jest odpowiadający mu objętością strumień alkaliów na etapie absorpcji lub zobojętniania. Inaczej jest jeśli zużyte alkalia przekazywane są do innej jednostki produkcyjnej mieszającej oba strumienie we wspólnej obróbce. W takim przypadku zużycie energii ogranicza się do pompowania wody i zwykle nie osiąga wysokich poziomów.

Koszty utrzymania wynoszą zwykle około 5 % kosztów inwestycyjnych za każdy rok pracy.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000] trzy przykłady zakładów przedstawione w tym źródle.

## 6.4.7 Płuczka gazu resztkowego: fluorki oraz SO<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>

### Opis

Absorpcja SO<sub>2</sub> w wodzie jest ograniczona, a w niskim pH wynikającym z absorpcji HF, absorpcja SO<sub>2</sub> jest praktycznie niemożliwa. Można jednak podwyższyć wydajność absorpcji wykorzystując duże ilości wody z buforem alkalicznym w procesie jednoprzepływowym. Ma to zastosowanie szczególnie w przypadku wody morskiej wykorzystywanej do płuczki. Dwutlenek węgla nie jest absorbowany jeśli pH spada poniżej 8. W niektórych okolicznościach należy przeprowadzić obróbkę wody odpadowej mającą na celu utlenienie SO<sub>2</sub> do siarczanów (tlenem lub nadtlenkiem wodoru). Patrz Sekcja 6.4.6, w której mowa o absorpcji HF.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

SO<sub>2</sub> konwertowany jest do siarczków, po czym jest naturalnie utleniany do siarczanów po absorpcji. Wszelkie problemy z wysokim chemicznym zapotrzebowaniem tlenu w wodach powierzchniowych mogą zostać rozwiązane dzięki konwersji do obojętnych siarczanów. Tabela 6.11 przedstawia osiągalne poziomy emisji.

Poziomy SO<sub>2</sub> <20mg/Nm<sup>3</sup> można osiągnąć łącząc płuczki wodne z alkalicznymi [6, German UBA, 2000].

Poziomy SO<sub>2</sub> <40 mg/Nm<sup>3</sup> są możliwe do osiągnięcia [11, European Commission, 2003] – w zależności od zastosowanego wariantu oraz płynu płuczkowego, jedno- lub dwuetapowego.

[28, Comments on D2, 2004] podaje poziomy przedstawione w Tabeli 6.12, które odnoszą się do pewnego niemieckiego zakładu.

Ustawienie płuczki	Emisja SO <sub>2</sub>	Szacunkowe koszty
Absorpcja jednoetapowa, jednoprzepływowa z zastosowaniem dużych ilości wody lub wielostopniowych spryskiwaczy wodnych	Wydajność usuwania SO <sub>2</sub> od 20 do prawie 100 % w zależności od ilości i alkaliczności użytej wody	Sprzęt ten jest nieskomplikowany (nie potrzeba recyrkulacji ani kontroli temperatury). Koszty inwestycyjne są również ograniczone.
Wodna, jednoetapowa, zamknięta pętla z produkcją roztworu HF	SO <sub>2</sub> praktycznie nie jest absorbowany (niska wartość pH)	Otrzymywany kwas jest wyplukiwany i może zostać ponownie wykorzystany do innych celów, jego stężenie wynosi <20 %. Może zająć konieczność kontroli temperatury poprzez chłodzenie poddawanego recyrkulacji roztworu
Absorpcja wodna dwuetapowa		
Absorpcja alkaliczna fazy płynnej (jednoetapowa)	Stężenie SO <sub>2</sub> zwykle waha się między 5 a 100 mg/m <sup>3</sup>	
Połączenie absorpcji wodnej z alkaliczną	1 - 100 mg/m <sup>3</sup> w zależności od pH oraz projektu	Wysokie koszty inwestycyjne (rozwiązanie dwa razy droższe od absorpcji wodnej ze względu na konieczność instalacji układu kontrolnego)
Absorpcja alkaliczna cząstek stałych		

**Tabela 97: Osiągalne poziomy emisji SO<sub>2</sub> przy różnych ustawieniach płuczki [22, CEFIC, 2000]**

	kg/t HF	mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	0,02	<10
HF	0,002	<0,6

**Tabela 98: Osiągnięte poziomy emisji HF oraz SO<sub>2</sub>**  
[28, Comments on D2, 2004]

### **Efekty cross-media**

Dodatkowe zużycie wody oraz chemikaliów

### **Dane operacyjne**

Absorpcja alkaliczna: pH 7 – 9.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Płuczka wodna lub roztworem alkalicznym jest dobrze rozwiniętą i pewną techniką.

### **Ekonomia**

Patrz Sekcja 6.4.6.

### **Podstawa wdrażania**

Redukcja emisji.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[22, CEFIC, 2000, [6, German UBA, 2000] trzy przykłady zakładów przedstawione w tym źródle.

## **6.4.8 Obniżenie emisji pyłu z suszenia, przenoszenia oraz składowania**

### **Opis**

W czasie produkcji HF głównymi źródłami emisji pyłu są:

- emisja pyłu CaF<sub>2</sub> pochodzącego z suszenia (suszarki ogrzewane bezpośrednio), przenoszenia (przenośniki pneumatyczne) oraz składowania fluorytu
- emisja pyłu CaSO<sub>4</sub> pochodzącego z obróbki anhydrytu
- emisja pyłu CaO oraz/lub Ca(OH)<sub>2</sub> z przenoszenia i składowania.

Techniki obniżania zawartości pyłu obejmują odpylacze cyklonowe, filtry oraz płuczki na mokro.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Obniżenie emisji pyłu.

Poziomy emisji związane z BAT podane w [11, European Commission, 2003] przedstawiono w Tabeli 6.13.

<b>Technika</b>	<b>Poziom emisji</b>	<b>Usunięto</b>
	<b>mg/Nm<sup>3</sup></b>	<b>%</b>
Filtr tkaninowy	2 - 10	99 – 99,9
Suchy lub mokry odpyłacz cyklonowy		20 - 99
Płuczka na mokro		50 - 99

**Tabela 99: Wybrane techniki obniżania zawartości pyłu oraz odpowiadające im poziomy emisji pyłu**  
[11, European Commission, 2003]

#### **Efekty cross-media**

W wyniku płuczki na mokro powstaje dodatkowy strumień wody odpadowej.

#### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych. Patrz również [11, European Commission, 2003].

#### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

#### **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji.

#### **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji pyłu.

#### **Odwołania do literatury oraz przykładowe zakłady**

[6, German UBA, 2000, 11, European Commission, 2003, 22, CEFIC, 2000].

## 6.4.9 Obróbka wody odpadowej

### Opis

Woda odpadowa powstaje na różnych etapach obróbki gazu odpadowego (płuczka na mokro). Woda odpadowa zawiera związki nieorganiczne, które zwykle poddaje się:

- zubożeniu wapnem
- działaniu czynników koagulujących
- sedymentacji
- filtracji.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Obniżenie emisji do wody.

### Efekty cross-media

Zużycie chemikaliów pomocniczych.

### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne.

### Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

### Podstawa wdrażania

Obniżenie emisji do wody.

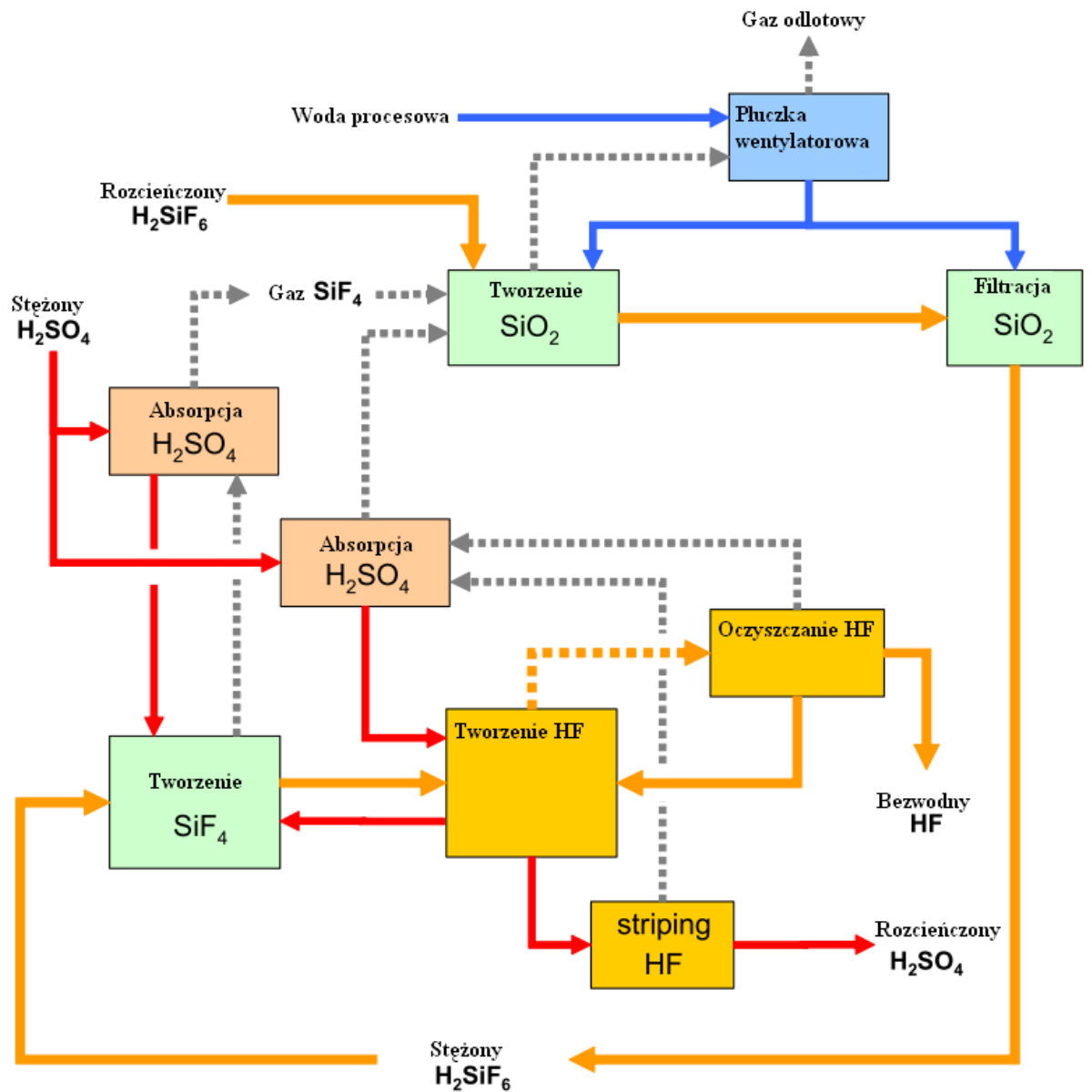
### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[6, German UBA, 2000, 28, Comments on D2, 2004].

## 6.4.10 Proces obróbki kwasu fluorokrzemowego

### Opis

Fluorowodór produkowany jest w reakcji rozkładu wodnego roztworu  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  w obecności mocnego kwasu siarkowego w reaktorze. Produktami rozkładu są  $\text{SiF}_4$  oraz HF, który opuszcza reaktor w roztworze kwasu siarkowego, po czym jest odparowywany i oczyszczany aż do osiągnięcia pożądanej jakości. Następnie, gazowy  $\text{SiF}_4$  opuszczający reaktor jest absorbowany w roztworze  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  dając dodatkowy  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  oraz krzem. Rysunek 6.4 przedstawia schemat tego procesu.



Rysunek 48: Schemat procesu obróbki kwasu fluorokrzemowego [25, Davy, 2005]

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- recykling  $H_2SiF_6$  – produktu ubocznego o dużej objętości – zamiast zużycia surowców naturalnych
- jeśli proces ten przeprowadzi się w zakładzie zintegrowanym z produkcją kwasu fosforowego, możliwe jest odzyskanie rozcieńczonego kwasu siarkowego  $H_2SO_4$

### Efekty cross-media

- od 5 do 6 razy większe zużycie energii w porównaniu z procesem fluorytowym

### Dane operacyjne

Wartości wejściowe

- kwas fluorokrzemowy, F pod postacią  $H_2SiF_6$  18 – 25 % wt.
- kwas siarkowy 96 – 98 %.

Wartości wyjściowe

- $H_2SiF_6$  99,98 %
- kwas siarkowy 70 – 75 %
- krzem 1,35 – 1,8 t/t HF  
(recykling w zakładzie produkcji kwasu fosforowego)

Zużycie na każdą tonę bezwodnego HF:

- $H_2SiF_6$  1,5 t
- kwas siarkowy 28 – 30 t (recykling w zakładzie produkcji kwasu fosforowego)
- para pod wysokim ciśnieniem 5,5 t
- para pod niskim ciśnieniem 0,43 t
- woda procesowa 4,5 t
- energia elektryczna 220 kWh.

### Zastosowanie

Technika znajduje zastosowanie tylko w zakładach produkcji połączonych z produkcją kwasu fosforowego.

### Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

### Podstawa wdrażania

Oszczędności.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[24, Dreveton, 2000, 25, Davy, 2005], Chemical Works Lubon S.A., Oswal (w fazie planowania)

## 6.5 Najlepsze dostępne techniki dotyczące kwasu fluorowodorowego

W myśl BAT należy wprowadzać powszechnie dostępne najlepsze techniki podane w Sekcji 1.5.

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących magazynowania należy stosować najlepsze dostępne techniki podane w [5, European Commission, 2005].

W myśl najlepszych dostępnych technik odnośnie procesu fluorytowego należy wdrażać kombinację poniższych technik oraz osiągać poziomy zużycia paliwa mieszczące się w zakresach podanych w Tabeli 6.14:

- ogrzewanie wstępne  $H_2SO_4$  (patrz Rysunek 6.2 oraz Sekcja 6.4.1)
- optymalizacja budowy pieca oraz kontroli rozkładu temperatury pieca obrotowego (patrz Sekcja 6.4.1)
- wykorzystanie układu reaktora wstępnego (patrz Rysunek 6.2 oraz Sekcja 6.4.1)
- odzyskiwanie energii z ogrzewania pieca (patrz Sekcja 6.4.2)

- kalcynowanie minerałów (patrz Rysunek 6.2 oraz Sekcje 6.4.1 oraz 6.4.5).

	<b>GJ/t HF</b>	<b>Uwagi</b>
Paliwo do ogrzewania pieca	4 - 6, 8	Istniejące układy
	4 - 5	Nowe układy, produkcja bezwodnego HF
	4,5 - 6	Nowe układy, produkcja bezwodnego HF oraz roztworów HF

**Tabela 100: Osiągalne poziomy emisji powiązane z BAT dotyczące produkcji HF**

W myśl BAT należy obniżyć emisję pyłu z suszenia, przenoszenia oraz składowania fluorytu oraz osiągać poziomy emisji pyłu od 3 do 19 mg/Nm<sup>3</sup> (patrz Sekcja 6.4.8).

**Odmienne zdanie:** Część przedstawicieli przemysłu twierdzi, że poziomy emisji pyłu są niemożliwe do osiągnięcia ponieważ wymiana worków stosowanych w filtrach tkaninowych częściej niż raz w roku byłaby nieopłacalna.

W myśl BAT wodę odpadową z płuczki na mokro należy poddawać obróbce wykorzystującej połączenie następujących technik (patrz Sekcja 6.4.9):

- zubożnianie wapnem
- dodawanie czynników koagulujących
- filtracja oraz ewentualnie sedymentacja.

BAT odnośnie procesu fluorytowego opiera się na wprowadzaniu na rynek wytwarzanego anhydrytu oraz kwasu fluorokrzemowego oraz, jeśli nie ma takiej możliwości, utylizacji anhydrytu, na przykład składowania na wysypisku.



## 7 NAWOZY NPK ORAZ AZOTAN WAPNIA (AN)

### 7.1 Informacje ogólne

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Aby zdefiniować nawozy złożone należy wziąć pod uwagę dużą liczbę różnych stosunków N/P/K oraz wiele procesów stosowanych przy ich produkcji. Rodzaje produktów obejmują nawozy PK, NP (np. DAP), NK oraz NPK. Produkty te mogą zawierać:

- azot wyrażony w procentach N, pod postacią mocznika, amoniaku oraz/lub azotanu
- fosfor zwykle wyrażony w procentach  $P_2O_5$  pod postacią rozpuszczalnych w wodzie oraz/lub obojętnym roztworze cytrynianu amonu oraz/lub kwasy mineralne
- potas, zwykle wyrażony w procentach  $K_2O$  pod postacią związków rozpuszczalnych w wodzie
- substancje odżywcze wtórne, takie jak wapń (CaO), magnez (MgO), sód ( $Na_2O$ ) oraz/lub siarka ( $SO_3$ )
- mikroelementy (cynk, miedź, bor, itd.)
- inne pierwiastki.

Na przykład NPK (Mg-S) z borem 20-6-12(3-20) 0,1B wskazuje, że ten konkretny nawóz zawiera 20 % azotu (N), 6 % fosforu ( $P_2O_5$ ), 12 % potasu ( $K_2O$ ), 3 % magnezu (MgO), 20 % siarki ( $SO_3$ ) oraz 0,1 % boru (B). Typowa zawartość składników odżywczych (N +  $P_2O_5$  +  $K_2O$ ) wahać się będzie zwykle między 30 a 60 %. Tabela 7.1 przedstawia poziomy zużycia najczęściej wykorzystywanych nawozów złożonych.

Zapotrzebowanie na nawozy NPK o różnych składach wynika z dwóch rodzajów zakładów produkcyjnych: wykorzystujących połączenie kwasów oraz łączenie azotu z fosforem. Choć metoda wykorzystująca azot z fosforem wymaga większych inwestycji oraz zintegrowania z innym zakładem produkującym nawozy to stwarza ona możliwość zwiększenia zawartości P w gotowym produkcie bez potrzeby wykorzystania kwasu fosforowego. W Europie produkcją wykorzystującą ten proces zajmuje się pięć zakładów (BASF, Antwerp, AMI, Linz, Lovochemie, Lovosice, YARA, Porsgrunn, YARA, Glomfjord).

Rozmiary produkcji zakładów wahają się od kilkuset do >3000 ton dziennie. Zakład o średniej wielkości produkuje około 50 ton na godzinę (1200 ton dziennie / 350000 ton rocznie).

	Wyrażone w 1000 ton składników odżywczych		
	N	$P_2O_5$	$K_2O$
NPK	2171	1739	2253
NP	461	807	0
PK	0	498	525

**Tabela 101: Zużycie najczęściej spotykanych rodzajów złożonych nawozów w Europie Zachodniej**

[9, Austrian UBA, 2002]

Kraj	Firma	Lokalizacja	Gotowy produkt w przybliżeniu w kilotonach
Austria	AMI	Linz	400
	Donauchemie	Pischelsdorf	150
Belgia	BASF	Antwerp	1200
	Rosier	Moustier	300
Republika Czeska	Lovochemie	Lovosice	160
Finlandia	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	500
		Uusikaupunki	525
			425
Francja	Roullier Group	CFPR St Malo	250
		CFPR Tonnay-Charente	200
	Grande Paroisse	Grand-Quevilly/Rouen	400
			200
	CEDEST	Mont Notre Dame	150
	Yara France	Montoir	500
	Pec-Rhin	Ottmarsheim	200
	S.Engrais Chim.Orga.	Seco Ribecourt	300
	Roullier Group	Sete	200
Niemcy	Compo	Krefeld	250
Grecja	PFI	Kavala	270
Węgry	Kemira GrowHow Kft	Veszprem	200
Włochy	Yara Italy	Ravenna	480
	Roullier Group	Ripalta	200
Litwa	Kemira GrowHow/Lifosa	Kedainiai	240
	Eurochem/Lifoa	Kedainiai	800
	Arvi & CO JSC	Marijampole	160
Holandia	Amfert	Amsterdam	200
	DSM Agro	IJmuiden	230
	Zuid Chemie	Sas van Gent	260
			200
Polska	Fabryka Nawozów Fosforów	Gdańsk	150
	Zakłady Police	Police	580
			550
Portugalia	Adubos	Setubal/Lizbona	250
			200
Słowacja	Duslo	Sala Nad Vahom	290
Hiszpania	Fertiberia	Aviles	200
		Huelva	200
	Roullier Group	Lodosa	270
	Sader	Luchana	150
	Mirat SA	Salamanca	150
	Agrimartin	Teruel	200
Szwecja	Yara Sweden	Koeping	330
Wielka Brytania	Kemira GrowHow	Ince	630

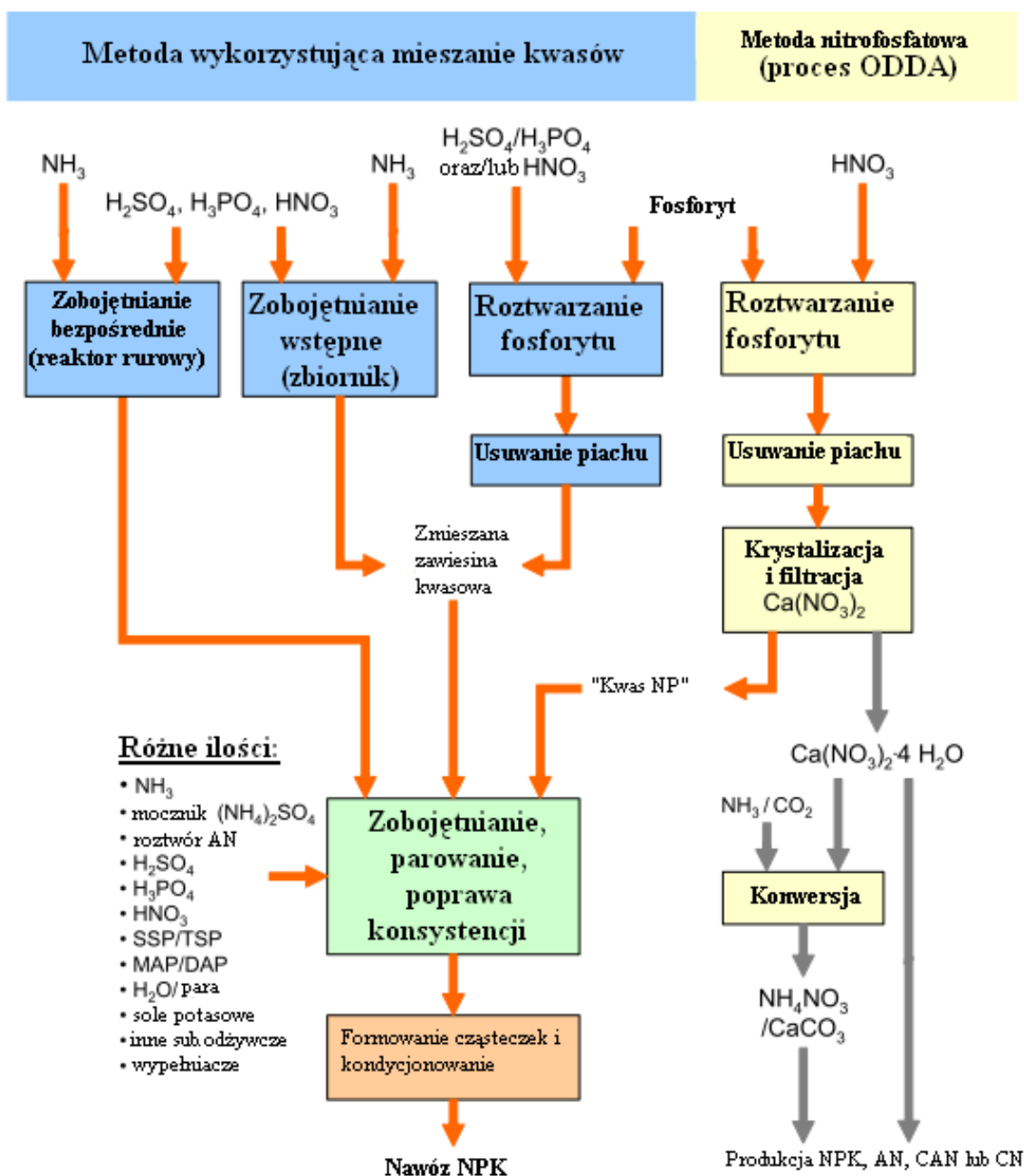
**Tabela 102: Przegląd głównych zakładów produkcji NPK w UE-25, których wydajność przekracza 150000 ton rocznie, dane z lutego 2006 roku**

## 7.2 Stosowane procesy i techniki

### 7.2.1

Rysunek 7.1 przedstawia schemat produkcji nawozów NPK. Nawozy złożone można produkować na cztery różne sposoby:

- produkcja wykorzystująca połączenie kwasów, bez roztwarzania fosforytu
- produkcja wykorzystująca połączenie kwasów, z roztwarzaniem fosforytu
- produkcja metodą nitrofosfatową (proces ODDA)
- mechaniczne mieszanie oraz zagęszczanie substancji odżywczych jedno- i wieloskładnikowych (proces nie został przedstawiony na rysunku)



Rysunek 49: Schemat produkcji nawozów NPK z fosforytu lub SSP/TSP [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

## 7.2.2 Roztwarzanie fosforytu

Roztwarzanie fosforytu przeprowadza się kwasem azotowym (metoda nitrofosfatowa) lub mieszkanką kwasów azotowego, siarkowego oraz/lub fosforowego (metoda wykorzystująca połączenie kwasów).

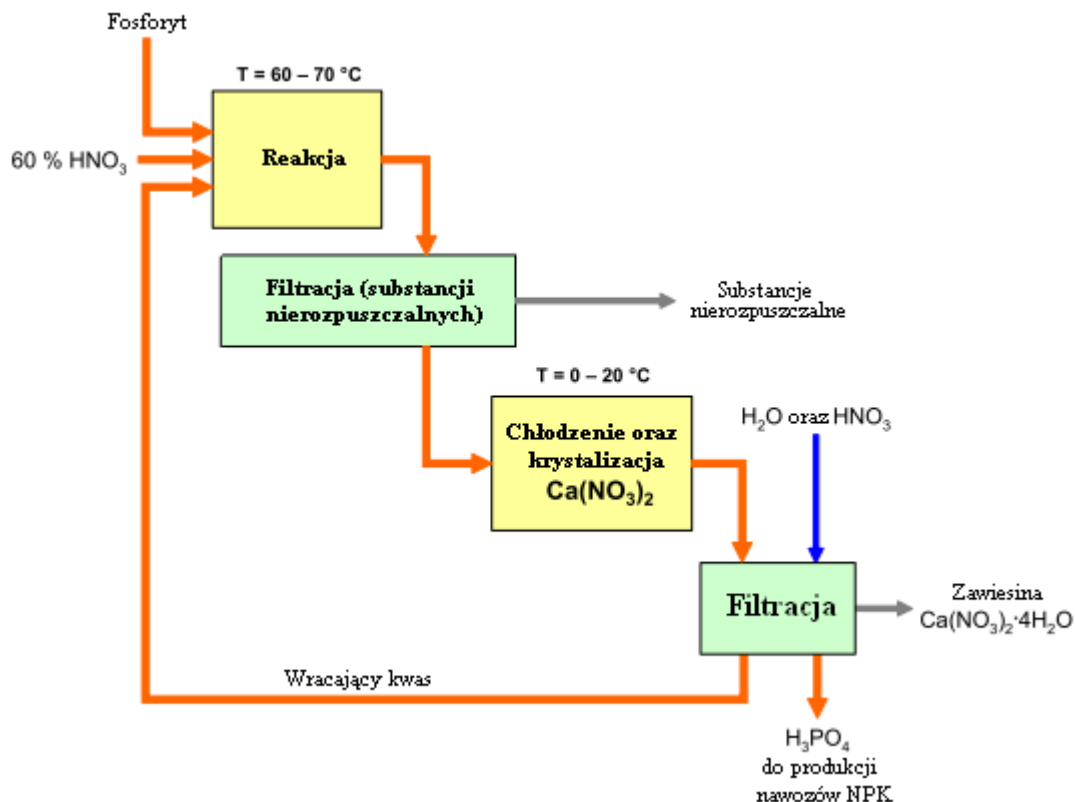
Opis roztwarzania fosforytu, patrz:

- produkcja kwasu fosforowego, Sekcja 5.2.2 „Proces przeprowadzany na mokro”
- Sekcja 7.2.2.1 „Metoda nitrofosfatowa”
- produkcja SSP/TSP, Sekcja 10.2 „Stosowane procesy i techniki”.

Z uwagi na potrzebne materiały początkowe oraz tworzenie się produktów ubocznych metoda nitrofosfatowa (zwana również procesem „ODDA”) jest zwykle wykorzystywana w połączeniu z produkcją amoniaku,  $\text{HNO}_3$  oraz CAN. Poza tym płynny amoniak można wykorzystać do chłodzenia układu kwasu azotowo-fosforowego (krystalizacja CNTH).

### 7.2.2.1 Metoda nitrofosfatowa

Rysunek 7.2 przedstawia schemat metody nitrofosfatowej. Proces nitrofosfatowy wykorzystywany do produkcji nawozów NPK opiera się na wykorzystaniu kwasu azotowego do roztwarzania fosforytu oraz następującego po nim chłodzenia otrzymanego roztworu mającego na celu strącenie większości jonów wapnia pod postacią kryształów azotanu wapnia. Główna różnica w porównaniu z procesem na bazie kwasu siarkowego polega na tym, że nie powstaje w nim gips. Po przeprowadzeniu filtracji azotanu wapnia, pozostały roztwór NP wykorzystywany jest w zubożeniu oraz formowaniu cząsteczek podobnie jak w innych procesach NPK. Ostateczna temperatura chłodzenia wpływa na ilość preparatów NPK, które można uzyskać w tym procesie. Produkt uboczny, azotan wapnia, przekształcany jest w azotan amonu oraz węglan wapnia do produkcji CAN lub, po przeprowadzeniu oczyszczania, przeznaczany jest na sprzedaż jako nawóz CN. Ze względu na potrzebne materiały początkowe, metoda nitrofosfatowa wykorzystywana jest w połączeniu z produkcją amoniaku, kwasu azotowego oraz CAN.



Rysunek 50: Schemat procesu wykorzystującego kwas azotowo-fosforowy W oparciu o [29, RIZA, 2000].

### 7.2.3 Zobojętnianie bezpośrednie (reaktor rurowy)

Różne ilości  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz  $\text{HNO}_3$  poddawane są zobojętnianiu  $\text{NH}_3$  w stanie ciekłym lub gazowym. Reaktor rurowy jest zwykle wyposażony w granulator bębnowy. Kolejny reaktor rurowy można wykorzystać w suszarce.

Produkować można szeroki wachlarz nawozów wliczając fosforany amonowe (DAP/MAP). Ciepło z reakcji wykorzystywane jest do odparowywania wody zawartej w kwasie fosforowym tak, aby proces można było przeprowadzać przy niskim współczynniku powrotu, a tym samym przy niskim zużyciu mediów.

### 7.2.4 Zobojętnianie wstępne

Tradycyjny proces zawiesinowy przeprowadza się w szeregu zbiorników/reaktorów przy użyciu czynnika zobojętniającego. Różne ilości  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz  $\text{HNO}_3$  poddawane są zobojętnianiu  $\text{NH}_3$ , a powstająca w wyniku tego procesu zawiesina może zostać częściowo odparowana, pozwalając odzyskać wodę niezbędną do następnego procesu formowania cząsteczek. W procesie tym powstają nawozy NPK oraz fosforany amonu (DAP/MAP) o wysokiej jakości. Jednak otrzymana zawiesina ma wysoką zawartość wody, stąd wysoki jest również jej współczynnik powrotu oraz zużycie energii.

### 7.2.5 Granulacja bębnowa z wysycaniem amoniakiem

W procesie tym wykorzystuje się głównie surowce w stanie stałym. Część  $\text{NH}_3$  reaguje z  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3$  w złożu materiałów stałych i powracających w granulatorze bębnowym. Proces ten jest bardzo elastyczny, a w jego wyniku powstaje może szeroki wachlarz nawozów, w tym produkty o niskiej zawartości azotu.

## 7.2.6 Formowanie cząsteczek oraz kondycjonowanie (doprowadzenie wyrobu do pożądanego stanu)

Możliwości formowania cząsteczek obejmują:

- sferoidyzację, patrz Sekcja 7.4.2
- granulator bębnowy, patrz Sekcja 7.4.3
- kolumnę granulacji, patrz Sekcja 7.4.4
- mieszalnik granulujący
- granulator talerzowy (patrz Sekcja 7.4.8, która przedstawia jego zastosowanie przy produkcji CN)
- zagęszczanie.

Temperatury wymagane do tworzenia cząsteczek oraz suszenia w procesie sferoidyzacji lub granulacji bębnowej zależą również od składu gotowego NPK. Na przykład w przypadku NPK 15-15-15 temperatura przy wlocie do suszarki wynosi około 320 °C, a w przypadku NPK 20-8-8 stosuje się temperaturę <200 °C. Zależą one od rodzaju produktu (np. produkty o wysokiej zawartości AN mają tendencję do rozpuszczania się w wysokich temperaturach. Poza tym niższa temperatura powietrza może okazać się niezbędna, choć całościowy wkład ciepła może być podobny, w wyniku czego w jednym zakładzie produkcja przebiegać może każdego dnia w innym tempie.

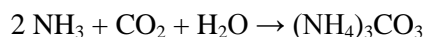
Po formowaniu cząsteczek gotowy produkt poddawany jest suszeniu i przesiewaniu. Materiał drobny oraz niewymiarowy powraca do procesu. Produkt gotowy na sprzedaż zostaje ochłodzony przed składowaniem, tak aby ograniczyć do minimum zlepianie się granulek. Patrz również:

- chłodzenie gotowego produktu, Sekcja 7.4.5
- recykling ciepłego powietrza, Sekcje 7.4.6 oraz 7.4.2
- ponowna granulacja, Sekcja 7.4.7.

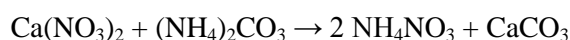
## 7.2.7 Konwersja $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ do AN i wapna

Produktem ubocznym w produkcji nawozów NPK przez roztwarzanie fosforytu kwasem  $\text{HNO}_3$  w procesie ODDA jest czterowodny azotan wapnia (CNTH,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ). W wyniku konwersji CNTH  $\text{NH}_3$  oraz  $\text{CO}_2$  powstaje azotan amonu (AN) oraz wapno, które można wykorzystać do produkcji CAN (patrz również Sekcja 9.2.1).

$\text{NH}_3$  oraz  $\text{CO}_2$  rozpuszczane są w czasie konwersji w roztworze  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , który krąży w kolumnie karbonizacyjnej, tworząc węglan amonu według poniższego wzoru reakcji:



Reakcja przebiega egzotermicznie, a ciepło usuwane jest przez chłodzenie. W roztworze  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  rozpuszczony jest CNTH, a oba roztwory wchodzi w następującą reakcję:



Nadmiar  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  poddawany jest zobojętnianiu  $\text{HNO}_3$  pod koniec reakcji, a około 65 % roztwór  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (AN) jest oddzielany (filtr taśmowy) od  $\text{CaCO}_3$  (wapno) i stężony w parowniku dwuetapowym (np. z powierzchnią zraszana) przy użyciu pary.

Rozwiązaniem alternatywnym jest przekształcenie CNTH w nawóz zawierający azotan wapnia.

## 7.2.8 Produkcja fosforanów amonu

Fosforan amonu (DAP/MAP) jest specjalnym produktem w procesie wykorzystującym połączenie kwasów (fosforan amonu nie może powstać przy użyciu metody nitrofosfatowej). Jego produkcja przebiega w dużym, poświęconym temu procesowi zakładzie. Duże ilości rozcieńczonego kwasu fosforowego zostają zobojętnione amoniakiem w instalacji zobojętniania wstępnego, w reaktorze rurowym lub w obu tych układach. Otrzymywana zawiesina jest później poddawana granulacji, suszeniu oraz kondycjonowaniu w normalnej pętli granulacyjnej. Obróbkę gazu spalinowego przeprowadza się przy użyciu odpylaczy cyklonowych o wysokiej wydajności oraz intensywnej płuczki na mokro kwasem fosforowym lub wodą o kwaśnym odczynie.

## 7.2.9 Źródła emisji zanieczyszczeń do powietrza oraz obróbka gazu odpadowego

Gazy odpadowe mają kilka źródeł. Głównymi substancjami zanieczyszczającymi są:

**$\text{NO}_x$  (głównie  $\text{NO}$  oraz  $\text{NO}_2$ )** z niewielką ilością kwasu azotowego. Głównym źródłem  $\text{NO}_x$  jest rozpuszczanie fosforytu w kwasie azotowym. Ilość  $\text{NO}_x$  tworzona w czasie formowania cząstek zależy od produkowanego nawozu (temperatura reakcji, stopień wysuszenia, itd.) oraz od procesu produkcyjnego (ilość wykorzystanego  $\text{HNO}_3$ ). Cechy minerału, na przykład zawartość materii organicznej oraz zawartość żelaza i temperatura reakcji, również mają wpływ na ilość  $\text{NO}_x$ .

**$\text{NH}_3$**  tworzony w czasie procesu zobojętniania (w reaktorze rurowym, zbiorniku zobojętniania wstępnego, granulatorze bębnowym wysycania amoniakiem lub w zbiornikach wysycania amoniakiem). Jego ilość zależy głównie od rodzaju produkowanego nawozu (ilości amoniaku, która ma wejść w reakcję, pH, temperatury oraz lepkości zawiesiny, stopnia osuszenia) oraz od procesu produkcyjnego (również ilość amoniaku, która ma wejść w reakcję, dostępność kwasowych płynów płuczkowych, itd.). Pewna część amoniaku również paruje w procesie sferoidyzacji (jeśli taki ma miejsce) lub w bębnie osuszania z uwagi na stosowaną temperaturę.

Metoda nitrofosfatowa również pociąga za sobą pewną emisję amoniaku powstającą w układzie konwersji CNTH oraz w układzie odparowywania AN.

**Związki fluoru** pochodzące z fosforytu. Większość związków fluoru trafia w procesie do nawozu, a pozostała część uwalniana jest w stanie gazowym.

Głównymi źródłami pyłu nawozowego są bębny suszące oraz granulujące, sferoidyzacja oraz/lub kolumny granulacji. Pył powstaje również w bębnie chłodzącym, na sitach, w zgniatarkach i na przenośnikach.

Optymalna obróbka gazu odpadowego zależy głównie od źródła emisji, stężenia zanieczyszczeń przy wlocie, dostępności optymalnych płynów płuczkowych oraz od wykorzystywanego procesu produkcyjnego i rodzaju nawozu.

**Obróbka gazu odpadowego może obejmować:**

- płuczkę na mokro gazów odpadowych z roztwarzania fosforytu, patrz Sekcja 7.4.9
- stężanie oparów pochodzących ze zobojętniania/odparowywania
- połączenie płuczki gazów odpadowych pochodzących ze zobojętniania/odparowywania oraz formowania cząstek i kondycjonowania, patrz Sekcja 7.4.10
- odpyłacze cyklonowe oraz filtry tkaninowe zapewniające odpylanie na sucho.



### 7.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Tabela 7.3 przedstawia odnotowane poziomy emisji przy produkcji nawozów NPK, Tabela 7.4 przedstawia odnotowane poziomy zużycia, Tabela 7.5 przedstawia odnotowane poziomy emisji do powietrza, a Tabela 7.6 odnotowane poziomy emisji do wody.

	Na każdą tonę produktu			Uwagi	Odniesienia	
	kWh	Nm <sup>3</sup>	kg			
Całkowita energia zużyta przy suszeniu	89			Na poziomie produkcji 50 t/h (1200 t/dzień lub 350000 t/rok)	[77, EFMA, 2000]	
	125					Granulacja w reaktorze rurowym
	83					Połączenie kwasów połączone z roztwarzaniem minerału Granulacja bębnowa z wysycaniem amoniakiem
Energia elektryczna	34			Nawozy NPK	Donauchemie	
	28			Nawozy PK		
	109			Nawozy NP oraz NPK	Metoda nitrofosfatowa	AMI, Linz
	25-80			Nawozy NPK	Połączenie kwasów	Compo, Krefeld
	30			Granulacja parowa / wodna	Połączenie kwasów	[52, infoMil, 2001]
	50			Granulacja chemiczna	Metoda nitrofosfatowa	
	33			Na poziomie produkcji 50 t/h (1200 t/dzień lub 350000 t/rok)	Granulacja bębnowa z wysycaniem amoniakiem	[77, EFMA, 2000]
	50				Połączenie kwasów połączone z roztwarzaniem minerału	
	30				Granulacja w reaktorze rurowym	

	Na każdą tonę produktu			Uwagi	Odniesienia	
	kWh	Nm <sup>3</sup>	kg			
Gaz ziemny	80,7	8		Nawozy NPK, suszenie	Połączenie kwasów, począwszy od SSP/TSP	Donauchemie
	100,8	10		Nawozy PK, suszenie		
		23		Nawozy NP oraz NPK	Metoda nitrofosfatowa	AMI, Linz
	209			Granulacja parowa / wodna	Połączenie kwasów	[52, infoMil, 2001]
	116			Granulacja chemiczna	Metoda nitrofosfatowa	
Olej ciężki			10-35	Ogrzewanie w procesie sferoidyzacji	50 % zawartości siarki (1,8 %) pozostaje w gotowym produkcie, reszta jest emitowana	Compo, Krefeld
Para			80	Nawozy NPK, granulacja	Połączenie kwasów, począwszy od SSP/TSP	Donauchemie
			60	Nawozy PK, granulacja		
			170	Nawozy NP oraz NPK	Metoda nitrofosfatowa	AMI, Linz
				20000 t/rok	Połączenie kwasów	BASF, Ludwigshafen
			60	Granulacja parowa / wodna	Połączenie kwasów	[52, infoMil, 2001]
			310	Granulacja chemiczna	Metoda nitrofosfatowa	
Sprężone powietrze		38		Nawozy NP oraz NPK	Metoda nitrofosfatowa	AMI, Linz

**Tabela 103: Poziomy zużycia energii przy produkcji nawozów NPK**

	<b>m<sup>3</sup>/t produktu</b>	<b>Uwagi</b>		
Woda chłodnicza	17		Metoda nitrofosfatowa	AMI, Linz
Granulacja oraz płuczka gazu odpadowego	1,4	NPK	Reaktor rurowy, połączenie kwasów począwszy od SSP/TSP	Donauchemie
	0,9	PK		

**Tabela 104: Zużycie wody przy produkcji nawozów NPK  
[9, Austrian UBA, 2002]**

	Poziom emisji			Uwagi	Odniesienia
	mg/Nm <sup>3</sup>	ppm	kg/h		
NO <sub>x</sub> pod postacią NO <sub>2</sub>	100		0,8-1,2	8000 - 12000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z części procesu przeprowadzanego na mokro (roztwarzanie fosforytu), płuczka na mokro	Compo, Krefeld
	<100		1,9	19000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z roztwarzania fosforytu (Kola), płuczka na mokro	BASF, Ludwigshafen
	425		8,1	19000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z roztwarzania fosforytu (Floryda), płuczka na mokro	BASF, Ludwigshafen
	50		4,5	90000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z części procesu przeprowadzanego na sucho, tylko odpylacze cyklonowe	Compo, Krefeld
	206		5,15	25000 m <sup>3</sup> /h, poziomy odnotowane w 2001 roku, roztwarzanie fosforytu, płuczka wieloetapowa (patrz Sekcja 7.4.9)	AMI, Linz
	245		6,12	25000 m <sup>3</sup> /h, poziomy odnotowane w 2000 roku, roztwarzanie fosforytu, płuczka wieloetapowa (patrz Sekcja 7.4.9)	AMI, Linz
	22		5,6	250000 m <sup>3</sup> /h, połączona płuczka gazu odpadowego ze zobojętniania/parowania oraz granulacji (patrz Sekcja 7.4.10)	AMI, Linz
	500	250		Połączenie kwasów, poziomy charakterystyczne	[77, EFMA, 2000]
	500			Metoda nitrofosfatowa	[77, EFMA, 2000]
NH <sub>3</sub>	16		1,4	90000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z części procesu przeprowadzanego na sucho, tylko odpylacze cyklonowe	Compo, Krefeld
	6		0,05	8000 - 12000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z części procesu przeprowadzanego na mokro (roztwarzanie fosforytu), płuczka na mokro	Compo, Krefeld
		21-34		Połączenie kwasów, reaktor rurowy, płuczka trójstopniowa	CFL, Indie [79, Carillo, 2002]
	0-10		0-3,4	340000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe ze zobojętniania, granulacji, suszenia, odpylaczy cyklonowych oraz płuczki	BASF, Ludwigshafen
	4,6		0,74	160000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe granulacji/reaktora rurowego, suszenia, chłodzenia, przesiewania oraz odpylaczy cyklonowych i trójstopniowej płuczki	Donauchemie
	7,4		1,9	250000 m <sup>3</sup> /h, połączona płuczka gazu odpadowego ze zobojętniania/parowania oraz granulacji (patrz Sekcja 7.4.10)	AMI, Linz
	60	100		Połączenie kwasów, poziomy charakterystyczne	[77, EFMA, 2000]
	60			Metoda nitrofosfatowa, w tym układy konwersji	[76, EFMA, 2000]

fluorki pod postacią HF	6		0,05-0,07	8000 - 12000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z części procesu przeprowadzanego na mokro (roztwarzanie fosforytu), płuczka na mokro	Compo, Krefeld
	1-3		0,02-0,06	19000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z roztwarzania fosforytu (Floryda), płuczka na mokro	BASF, Ludwigshafen
	1-2,7		0,34-0,92	340000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe ze zobojętniania, granulacji, suszenia, kondycjonowania, odpylaczy cyklonowych oraz płuczki	BASF, Ludwigshafen
	3,2		0,51	160000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe granulacji/reaktora rurowego, suszenia, chłodzenia, przesiewania oraz odpylaczy cyklonowych i trójstopniowej płuczki	Donauchemie
	1,65		0,4	250000 m <sup>3</sup> /h, połączona płuczka gazu odpadowego ze zobojętniania/parowania oraz granulacji (patrz Sekcja 7.4.10)	AMI, Linz
	0,34		0,008	25000 m <sup>3</sup> /h, poziomy odnotowane w 2001 roku, roztwarzanie fosforytu, płuczka wielostopniowa (patrz Sekcja 7.4.9)	AMI, Linz
	0,30		0,008	25000 m <sup>3</sup> /h, poziomy odnotowane w 2000 roku, roztwarzanie fosforytu, płuczka wielostopniowa (patrz Sekcja 7.4.9)	AMI, Linz
		1,4-2,0		Połączenie kwasów, reaktor rurowy, płuczka trójstopniowa	CFL, Indie [79, Carillo, 2002]
	5	6		Połączenie kwasów, poziomy charakterystyczne	[77, EFMA, 2000]
	5			Metoda nitrofosfatowa oraz układy konwersji	[76, EFMA, 2000]
Pył	40-75		3,6-6,8	90000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z części procesu przeprowadzanego na sucho, tylko odpylacze cyklonowe	Compo, Krefeld
	16,8			Granulator bębnowy, bęben suszący, odpylacze cyklonowe oraz płuczka	AMFERT, Amsterdam
	10-35		3,4-11,9	340000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe ze zobojętniania, granulacji, suszenia, kondycjonowania, odpylaczy cyklonowych oraz płuczki	BASF, Ludwigshafen
	26,6		6,7	250000 m <sup>3</sup> /h, połączona płuczka gazu odpadowego ze zobojętniania/parowania oraz granulacji (patrz Sekcja 7.4.10)	AMI, Linz
	70		11,2	160000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe z granulacji/reaktora rurowego, suszenia, chłodzenia i przesiewania, odpylaczy cyklonowych oraz płuczki trójstopniowej	Donauchemie
	30-40			Połączenie kwasów, reaktor rurowy, płuczka trójstopniowa	CFL, Indie [79, Carillo, 2002]
	5		2,5	500000 m <sup>3</sup> /h, metoda nitrofosfatowa, emisja z kolumny granulacji, brak obniżania emisji	[76, EFMA, 2000]
	20		7,4	370000 m <sup>3</sup> /h, produkcja CN, emisja z kolumny granulacji, brak obniżania emisji	

	50			Mokry pył w postaci substancji suchej, połączenie kwasów	
HCl	23		3,7	160000 m <sup>3</sup> /h, gazy odpadowe granulacji/reaktora rurowego, suszenia, chłodzenia, przesiewania oraz odpylaczy cyklonowych i trójstopniowej płuczki	Donauchemie
	3,7			Gaz odpadowy z bębna suszenia, odpylaczy cyklonowych oraz płuczki	AMFERT
	15			Gaz odpadowy z granulatora bębnowego oraz suszenia	Zuid-Chemie
	<30			Odpylanie podłóg zakładowych, transport, sita, dwa filtry tkaninowe	
	<30			Gaz odpadowy z granulatora bębnowego, odpylaczy cyklonowych oraz dwóch płuczek	
	19,1			Produkcja nawozu PK, płuczka	Amfert Ludwigshafen

**Tabela 105: Emisja zanieczyszczeń do powietrza w procesie produkcji nawozów NPK**

m <sup>3</sup> /dzień	Parametr	kg/dzień	kg/t P	kg/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Uwagi	Odniesienia
2400 - 4000	P	237		1,12	Woda odpadowa z płuczki gazu odpadowego (roztwarzanie minerału kwasem HNO <sub>3</sub> ), wypłukiwanie piachu, produkcja około 210 ton P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /dzień. Obróbka ścieków biologicznych	BASF, Ludwigshafen [78, German UBA, 2001]
	F	282		1,33		
	NO <sub>3</sub> -N = Ncałość	901		4,26		
3450	pH = 6,8	--	--	--	Woda odpadowa z zakładu ODDA, którego wydajność produkcyjna wynosi 1200 ton nawozu NPK, wydalanie po przeprowadzeniu zobojętniania, w tym woda odpadowa z konwersji CNTH	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	FS	215	1,47			
	PO <sub>4</sub>	77	0,53			
	NH <sub>4</sub> -N	100	0,68			
	NO <sub>3</sub> -N	124	0,85			
	NO <sub>2</sub> -N	2	0,01			
	Fluorek	43	0,29			
Cd	0,0014	0,00001				
	N <sub>całość</sub>			1,2	Metoda nitrofosfatowa, roztwarzanie minerału oraz konwersja CNTH	[76, EFMA, 2000]
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0,4		
	Fluorek			0,7		
	N <sub>całość</sub>			0,2 <sup>x</sup>	Metoda nitrofosfatowa, zobojętnianie, granulacja, suszenie, powlekanie	[76, EFMA, 2000]
	Fluorek			0,03 <sup>x</sup>		
	N <sub>całość</sub>			0,2 <sup>x</sup>	Połączenie kwasów	[77, EFMA, 2000]
	Fluorek			0,03 <sup>x</sup>		
<sup>x</sup> kg/t NPK						

Tabela 106: Emisja zanieczyszczeń do wody z produkcji nawozów NPK

## **7.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT**

### **7.4.1 Obniżenie do minimum tworzenia się NO<sub>x</sub>**

Zawartość NO<sub>x</sub> w gazach odlotowych z roztwarzania fosforytu można obniżyć do minimum wybierając odpowiednie warunki pracy, np. kontrolę temperatury oraz odpowiedni stosunek fosforytu do kwasu. Jeśli temperatura roztwarzania jest zbyt wysoka, wtedy nasila się tworzenie NO<sub>x</sub>. Można je skutecznie również obniżyć wykorzystując fosforyt o niskiej zawartości związków organicznych oraz soli żelaza.

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Obniżenie tworzenia się NO<sub>x</sub>. Przykład odnotowano w [78, German UBA, 2001]:

Emisja NO <sub>x</sub> przy wykorzystaniu minerału z Florydy (IMC):	około	425
mg/m <sup>3</sup>		
Emisja NO <sub>x</sub> przy wykorzystaniu rosyjskiego minerału (Kola):		<100 mg/m <sup>3</sup> .

#### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

#### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji.

#### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne, które może zostać ograniczone przez dostępność wysokiej jakości fosforytu. Minerał pochodzący z Florydy jest na rynku europejskim mniej rozpowszechniony.

[52, infoMil, 2001]: Ilość składników organicznych w fosforycie może również powodować problemy z przykrą wonią.

Patrz również Sekcje 5.4.9 oraz 5.4.10, które dotyczą wyboru fosforytu.

#### **Ekonomia**

Można przyjąć, że ceny za skały o niskiej zawartości zanieczyszczeń będą rosły.

#### **Podstawa wdrażania**

Brak dostępnych informacji.

#### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001]

### **7.4.2 Formowanie cząstek (1): sferoidyzacja**

#### **Opis**

Granulacja zawiesin powstających w procesie roztwarzania fosforytu jest często przeprowadzana w instalacji sferoidyzacji. Proces ten łączy w sobie granulację oraz



suszenie przeprowadzane w jednym etapie. Instalacja składa się z pochylonego bębna obrotowego podzielonego na strefę granulacyjną i suszącą.

Niewymiarowy oraz rozdrobniony materiał wraca do strefy granulacyjnej (pętli granulacyjnej). Cząstki wracające tworzą wewnątrz bębna ruchome złożę, na które rozpyla się zawiesinę zawierającą od 10 do 25 % wody. Powietrze zostaje wstępnie ogrzane przez palniki gazowe do temperatury 400 °C, po czym przepływa współprądowo przez instalację sferoidyzacji, odparowując wodę i tworząc suche granulki o zawartości wody wynoszącej <1,5 %.

Część powietrza granulującego może zostać pobrana z ciepłego gazu odpadowego z późniejszego procesu chłodzenia (patrz również Sekcja 7.4.6, która dotyczy „recyklingu ciepłego powietrza”) oraz z procesu odpylania (strumienie z przenośników oraz podnośników).

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Tabela 7.7 przedstawia właściwości gazu surowego po sferoidyzacji.

	Gaz surowy			
	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/h	Nm <sup>3</sup> /h	
Pył	150	37	Okolo 245000	Produkcja nawozów NPK metodą nitrofosfatową, gaz surowy jest poddawany obróbce razem z gazami odpadowymi z procesu zubożniania/parowania (patrz Sekcja 7.4.10)
NH <sub>3</sub>	150	37		
NO <sub>x</sub>	25	6		

**Tabela 107: Właściwości gazu surowego po sferoidyzacji**  
[9, Austrian UBA, 2002]

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media

### Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji.

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne.

### Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

### Podstawa wdrażania

Brak dostępnych informacji.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (metoda nitrofosfatowa), Compo, Krefeld (połączenie kwasów)

### 7.4.3 Formowanie cząstek (2): granulacja bębnowa

#### Opis

Płynny NP uzyskany w procesie zobojętniania w temperaturze 135 °C oraz przy zawartości wody równej 4 – 12 % mieszany jest z odpowiednimi solami oraz produktami wracającymi, po czym jest przepompowywany i rozpylany na bębnowy granulador obrotowy. Woda odparowywana w bębnie zostaje porwana przez współprądowy strumień powietrza. Tworzące się granulki zostają osuszone gorącym powietrzem w obrotowym bębnie suszącym. Zawartość wody granulek wynosi zwykle <1,5 %. Powietrze opuszczające bębny (około 100000 Nm<sup>3</sup>/h przy produkcji 55 ton NPK 15-15-15 na godzinę) zawiera parę wodną, pył, amoniak oraz spaliny. Powietrze bębnowych granulujących oraz suszących poddawane jest obróbce odpylaczami cyklonowymi o wysokiej wydajności, dzięki czemu poziom pyłu spada do <50 mg/Nm<sup>3</sup>. Ilość amoniaku traconego w bębnach granulujących oraz osuszających w przypadku kolumny granulacji zależy od temperatury pracy oraz odczynu pH zobojętnionej zawiesiny. Średnia zawartość amoniaku wynosi mniej niż 150 mg/Nm<sup>3</sup> w normalnych warunkach, jeśli ostateczne pH utrzymywane jest na poziomie około 5. Gotowy nawóz NPK, po przeprowadzeniu suszenia, jest przesiewany, a gorący produkt, który spełnia standardy rozmiaru podawany jest do układu kondycjonowania. Zbyt duże granulki po rozkruszeniu oraz za małe granulki powracają do granulatora. Sita, kruszarki oraz miejsca, gdzie granulki są rozładowywane z przenośników, są odpylane przy użyciu powietrza zmierzającego do bębnów.

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- niski poziom pyłu w gazach odpadowych po obróbce w odpylaczach cyklonowych: <50 mg/Nm<sup>3</sup> albo <75 mg/Nm<sup>3</sup> w przypadku metody nitrofosfatowej
- średnia zawartość amoniaku w gazach odpadowych przy pH 5 wynosząca <150 mg/Nm<sup>3</sup> (metoda nitrofosfatowa)
- zakład AMFERT z Amsterdamu osiąga poziomy emisji pyłu równe 16,8 mg/Nm<sup>3</sup> przy zastosowaniu obróbki odpylaczami cyklonowymi oraz płuczkami gazów odpadowych z granulatora bębnowego oraz bębna suszącego. AMFERT jest zakładem uniwersalnym (połączenia kwasów)
- zakład Zwid Chemie osiąga poziomy emisji NH<sub>3</sub> <100 mg/Nm<sup>3</sup> przy zastosowaniu obróbki gazów odpadowych z 1 uniwersalnej linii produkcyjnej przy użyciu odpylaczy cyklonowych oraz dwóch następujących po sobie płuczek (kwasowej/wodnej)
- zakład Zwid Chemie osiąga poziomy emisji NH<sub>3</sub> <30 mg/Nm<sup>3</sup> przy zastosowaniu obróbki gazów odpadowych z 2 uniwersalnej linii produkcyjnej przy użyciu odpylaczy cyklonowych oraz dwóch następujących po sobie płuczek (kwasowej/wodnej)

#### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media

#### Dane operacyjne

Objętość gazu odpadowego z produkcji 55 ton NPK 15-15-15 wynosi około 10000000 Nm<sup>3</sup>/h (metoda nitrofosfatowa).

#### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne.

---

## **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji.

## **Podstawa wdrażania**

Brak dostępnych informacji.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[76, EFMA, 2000]

## 7.4.4 Formowanie cząstek (3): kolumna granulacyjna

### Opis

Płynny NP uzyskany w procesie zobojętniania jest mieszany z odpowiednimi solami oraz produktami wracającymi. Ostateczna zawartość wody wynosi w przybliżeniu 0,5 %. Mieszanka przelewa się do obrotowego wiadra granulacyjnego, z którego zawieszina rozprasza się w wieży granulującej. Wiatraki na spodzie wieży wprawiają powietrze w ruch przeciwwądowy względem krzepnących kropli. Bryłki w stanie stałym spadają na obrotowe dno wieży, zostają wygładzone i podane do układu obróbki na sucho. Gotowy produkt opuszczający kolumnę granulacji jest przesiewany, aby odpowiadać standardom. Niewymiarowy materiał zostaje cofnięty do procesu, a gotowy nawóz NPK przekazywany jest do układu kondycjonującego.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Tabela 7.8 przedstawia poziomy emisji z kolumn granulujących podczas produkcji nawozów NPK oraz CN.

	Emisja			
	mg/m <sup>3</sup>	kg/h	m <sup>3</sup> /h	
Pył	5	2,5	500000	Produkcja nawozów NPK metodą nitrofosfatową, przedstawione poziomy nie obejmują układu obniżania zawartości zanieczyszczeń (emisja pyłu zależy od zawartości AN, emisja NH <sub>3</sub> powiązana jest z pH, temperaturą oraz ze stosunkiem NH <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kwasu NP)
NH <sub>3</sub>	10 - 15	5 – 7,5		
Pył CN	20	7,4	370000	Produkcja nawozu CN, przedstawione poziomy dotyczą zakładu produkującego 40 t/h.

**Tabela 108: Poziomy emisji z kolumn granulujących podczas produkcji nawozów NPK oraz CN**  
[76, EFMA, 2000]

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media

### Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne. Obecnie w Europie zachodniej funkcjonuje tylko jedna wieża granulacyjna. Granulacja tą metodą, jeśli nie jest przeprowadzona w sprzyjających warunkach klimatycznych, pociąga za sobą wysokie koszty inwestycyjne.

### Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

### Podstawa wdrażania

Brak dostępnych informacji.

## Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[76, EFMA, 2000], YARA, Porsgrunn

### 7.4.5 Chłodnica płytowa

#### Opis

Po przeprowadzeniu suszenia oraz przesiewu, większość nawozów należy dodatkowo ochłodzić, aby uniknąć zlepienia w czasie składowania. Główne rodzaje chłodnic, które bierze się pod uwagę, obejmują:

- bębny obrotowe
- złoża fluidalne
- płytowe (lub konwekcyjne) wymienniki ciepła.

Czynnikiem chłodzącym w bębnie obrotowym jest powietrze otoczenia lub chłodzone powietrze. Rozwiązanie to jest najczęściej spotykanym w przemyśle. Choć koszt inwestycyjny jest wysoki, podobnie jak koszt operacyjny, to bębny obrotowe dowiodły swojej niezawodności. Chłodnice wykorzystujące złoża fluidalne również wykorzystują powietrze jako czynnik chłodzący i są często wykorzystywane po drugiej stronie oceanu. Koszt operacyjny jest znacznie wyższy ze względu na większy przepływ powietrza oraz większe spadki ciśnienia.

Płytowy wymiennik ciepła jest rozwiązaniem dodatkowym, którego zalety inwestycyjne jak i operacyjne są bezdyskusyjne. Stosowany jest on z powodzeniem w wielu przypadkach. Idea wykorzystania płytowego wymiennika ciepła do chłodzenia ciała stałego jest bardzo prosta. Urządzenie składa się z zespołu pustych, nierdzewnych płytek stalowych. Ciała stałe wpadają do kosza podajnikowego, po czym powoli przesuwają się między płytkami, które wypełnia woda. Odstępy między płytkami są niezwykle istotne, aby osiągnąć wysoką wydajność chłodzenia bez ryzyka zawieszania się cząstek materiału stałego. Ochłodzony materiał zostaje wyrzucony przez mechanizm zaporowy zlokalizowany na dnie wymiennika. Projekt wymiennika przewiduje pracę na najwyższych obrotach, w czasie której otwarcie lub zamknięcie wylotu kontrolowane jest przez poziom surowca w koszu. Do wymywania jednostki z wilgoci oraz do zapobiegania zbrylaniu wykorzystuje się niewielką ilość suchego powietrza. Rysunek 7.3 przedstawia schemat działania tego urządzenia.



Drobiny zawarte w gotowym produkcie nie zostają usunięte w chłodnicy płytowej w przeciwieństwie do bębna suszącego oraz chłodnicy o złożu fluidalnym [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

### **Dane operacyjne**

[52, infoMil, 2001]:

Typowa wydajność:	5 – 60 t/h
Wydajność grzewcza:	209300 – 3140000 kJ/h
Powietrze sterujące:	10 l/min.

Woda chłodząca przy wlocie powinna mieć o 10 °C niższą temperaturę niż zamierzona temperatura chłodzonego materiału.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogóle. Chłodnica płytowa jest rozwiązaniem kompaktowym: wymiary jednostki o wydajności 100 t/h wynoszą 1,8 m<sup>2</sup> / 9 m wysokości. Duża wysokość jednostki wynika z faktu, że umieszczono w niej dwa zespoły płytek, jeden bezpośrednio nad drugim. Poza tym tego typu chłodnica nie potrzebuje rozległego oprzyrządowania dodatkowego. Gotowy produkt przekazywany jest delikatnie – powoli przesypuje się przez urządzenie, w wyniku czego nie powstaje żadna mierzalna emisja pyłu, a jakość produktu nie ulega pogorszeniu. [52, infomil, 2001] opisuje wykorzystanie techniki przy produkcji mocznika, ale podaje również przykłady zakładów wykorzystujących ją do produkcji innych nawozów.

Chłodnice wykorzystujące zespoły płytowe wykorzystuje się do chłodzenia pełnego zakresu nawozów: granulek i bryłek mocznika, azotanu amonu oraz nawozów CAN, NPK, MAP, DAP, TSP i siarczanu amonu [55, Piché and Eng, 2005].

Chłodnice wykorzystujące zespoły płytowe nie mają zastosowania jako układy chłodzenia pierwotnego przy produkcji nawozów NPK na bazie mocznika oraz przy nawozach AN/CAN. Chłodnice tego rodzaju mogą nie mieć zastosowania przy produkcji nawozów SSP/TSP [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

### **Ekonomia**

Niższe koszty operacyjne.

Niższe koszty instalacji – układ przepływu konwekcyjnego potrzebuje następujących elementów [54, Synder, 2003]:

- płytowa węzownica chłodząca
- pompa wody chłodniczej
- układ powietrza przepłukiwania (dmuchawa oraz suszarka)
- chłodzenie wewnętrzne, np. mała kolumna chłodząca (nie jest konieczna)
- potrzebny może się okazać dodatkowy układ podnośników [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]
- całkowity koszt instalacji układu, którego wydajność wynosi 100 ton na godzinę ocenia się na blisko USD 1400000 – 1800000. Jest to niewiele mniej niż w przypadku chłodnicy wykorzystującej złożo fluidalne oraz dużo mniej w porównaniu z układem chłodnicy obrotowej, nawet jeśli pod uwagę nie weźmie się kosztów instalacji płuczki, która w przypadku chłodnic obrotowych jest

niezbędna. Porównanie kosztów chłodziń konwekcyjnych jest bardziej wyraziste w przypadku mniejszych rozmiarów.

- niższe koszty operacyjne – układ chłodzenia konwekcyjnego zużywa znacznie mniej energii elektrycznej niż układy chłodziń obrotowych i złożeń fluidalnych. Oszczędności netto związane z chłodzińcami płytowymi (w porównaniu z innymi rodzajami chłodziń) waha się od USD 0,12 do 0,22 za tonę.

Rozwiązanie to ma uzasadnienie ekonomiczne zwłaszcza jeśli konieczna jest naprawa, modernizacja lub wymiana istniejącej chłodzińcy. Jak wspomniano powyżej, w jednym z badanych przypadków, gdzie zastosowano chłodzińcę konwekcyjną, zmniejszony przepływ powietrza pozwolił ograniczyć emisję, a dzięki temu nie było konieczności instalacji płuczki.

W przypadku konieczności zastosowania zwiększonych objętości wysuszonego powietrza przepłukiwania można spodziewać się wyższych kosztów [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]. Patrz również Efekty cross-media.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[52, infoMil, 2001, 54, Synder, 2003], BASF, Antwerp, AMI Linz, Yara, Porsgrunn, P.F.i., Kawała



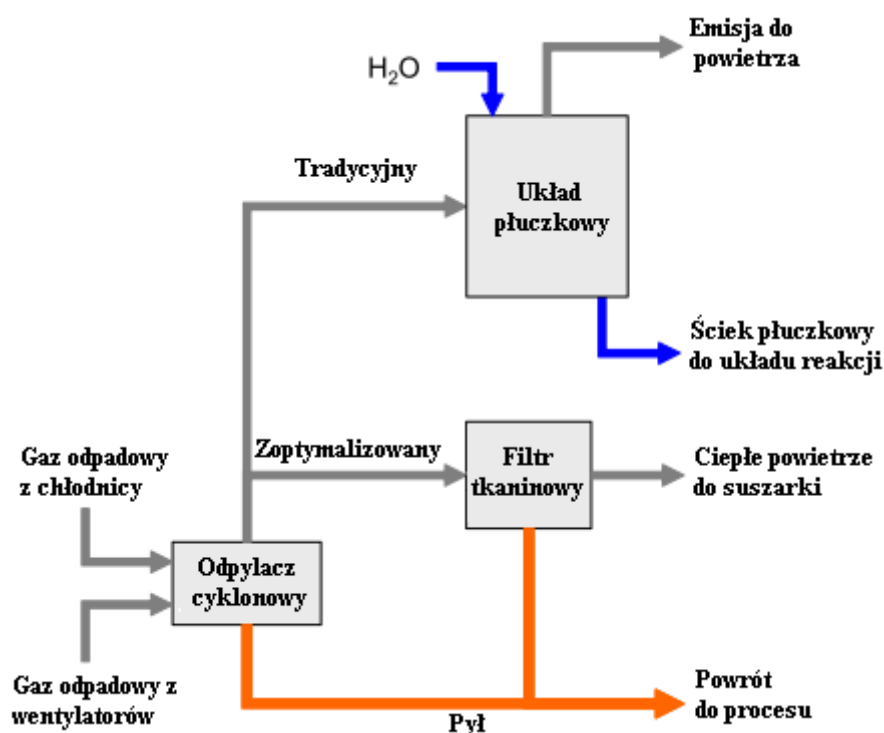
## 7.4.6 Recykling ciepłego powietrza

### Opis

Normalnym działaniem w przypadku obróbki powietrza odpadowego z chłodnicy gotowego produktu (oraz z wentylatorów) było przesyłanie go do układu płuczkowego. Jednak wykorzystanie układu odzyskiwania na mokro nie jest ani konieczne, ani wydajne. Bardziej odpowiednim rozwiązaniem jest przepuszczenie ciepłego powietrza (o temperaturze około 60 – 65 °C i objętości 40000 m<sup>3</sup>/h) przez filtr tkaninowy oraz odpylacze cyklonowe o wysokiej wydajności w celu usunięcia pyłu. Po przeprowadzeniu odpylania ciepłe powietrze wraca jako powietrze rozcieńczające do układu spalania suszarki, zastępując powietrze otoczenia. Wiele zakładów, które zdecydowały się na wykorzystanie tego systemu donosi o jego zaletach. Jest to układ, który znajduje zastosowanie zarówno w suchym (zachodnie Stany Zjednoczone) jak i wilgotnym (Stany na wybrzeżu Zatoki Meksykańskiej) klimacie, ale zawartość wilgoci we wracającym powietrzu jest czynnikiem, na który trzeba zwrócić szczególną uwagę.

Rysunek 7.4 przedstawia zmianę z tradycyjnego ustawienia na ustawienie optymalne. Główne składniki poprawionej konfiguracji obejmują:

- usunięcie starego sprzętu i przewodów
- instalację nowego filtra tkaninowego
- instalację wiatraka „powietrza wracającego” (jeśli istniejący wiatrak jest niedostępny lub niewystarczający)
- poprawę przewodów.



Rysunek 52: Schemat recykling ciepłego powietrza [54, Synder, 2003]

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Układ odzyskiwania na sucho powinien być łatwiejszą w obsłudze, bardziej wydajną instalacją o obniżonym współczynniku zatykania i korozji oraz wynikających z tego Przemysłu Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

kosztów utrzymania. Konkretnie korzyści płynące z zastosowania układu recyklingu powietrza ciepłego są następujące:

- odzyskanie ciepła z gorącego powietrza pozwala zaoszczędzić paliwo w suszarce
- wiele korzyści wynikających z obniżonej objętości strumieni przepływających przez układ płuczkowy, obejmujących:
  - ❖ obniżoną moc wentylatorów (niższy spadek ciśnienia związany z filtrami tkaninowymi i odpylaczami cyklonowymi)
  - ❖ obniżoną moc pompy płuczkowego
  - ❖ obniżenie ilości wody uzupełniającej straty (oraz wynikającego z tego odparowywania)
  - ❖ obniżenie emisji fluorków związanych z redukcją ilości mokrego gazu wydalanego do atmosfery.

Całkowitą oszczędność paliwa suszarki szacuje się na 6 – 12 %, które przekładają się na USD 0,1 – 0,2 na każdą tonę. Całkowitą oszczędność energii szacuje się na 2 kWh na każdą tonę lub USD 0,1 na każdą tonę.

### **Efekty cross-media**

Technika wymaga zastosowania odpowiednich palników, w wyniku czego może wystąpić większa emisja NO<sub>x</sub> (poniżej 200mg/Nm<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> przy 3 % zawartości O<sub>2</sub> [52, infoMil, 2001]).

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych danych.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne przy wszystkich rodzajach nawozów. W wyniku problemów z wprowadzeniem/używaniem tej techniki zakłady Fertiberia (Huelva) oraz BASF (Ludwigshafen) postanowiły powrócić do pierwotnej konfiguracji. Głównymi powodami takiej decyzji było wzmożone zapychanie się przewodów oraz wysokie koszty utrzymania [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Przy recyklingu ciepłego powietrza podczas produkcji AN/CAN należy wziąć pod uwagę względy bezpieczeństwa [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

### **Ekonomia**

Całkowity koszt instalacji układu recyklingu ciepłego powietrza w zakładzie o wydajność 100 t/h szacuje się na USD 600000 – 1000000. Rozwiązanie to ma uzasadnienie ekonomiczne zwłaszcza jeśli konieczna jest naprawa, modernizacja lub wymiana istniejącej płuczki.

Zakład opisany w przykładzie oszczędza EUR 61000 rocznie na paliwie (przy cenie gazu ziemnego równej 0,14 EUR/m<sup>3</sup>).

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędność wynikająca z mniejszego zużycia paliwa.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[52, infoMil, 2001, 54, Synder, 2003], AMFERT, Amsterdam, AMI Linz

## **7.4.7 Optymalizacja współczynnika powrotu (recyklingu) do granulacji**

### **Opis**

Kolejną metodą zwiększania wydajności zakładu jest kontrola oraz minimalizowanie ilości materiały wracającego z sit oraz młynów do granulatora oraz suszarki. W tym celu można przeprowadzić działania obejmujące:

- wybranie odpowiedniej konfiguracji sit i młynów
- kontrolę składu granulometrycznego gotowego produktu prowadzoną na bieżąco
- zastosowanie młynów (np. walcowych lub łańcuchowych)
- zastosowanie zbiorników wyrównawczych.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Główną korzyścią jest obniżenie stopnia powrotu, co może pomóc zwiększyć wydajność zakładu oraz obniżyć zużycie energii.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media

### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

### **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji, ale można założyć oszczędność kosztów.

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[54, Synder, 2003, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

## 7.4.8 Konwersja $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ do CN (azotan wapnia)

### Opis

Przegląd konwersji CNTH do CN znajduje się w Tabeli 7.10.

Proces	Opis
Zobojętnianie oraz odparowywanie	Kryształy CNTH z układu kwasu azotowo-fosforowego są podgrzewane do stopienia, po czym roztopiona masa jest przepompowywana do dwustopniowego układu reaktorów, gdzie przeprowadzane jest zobojętnianie amoniakiem w stanie gazowym. Reakcja zachodząca między amoniakiem a pozostałymi w roztopionym CNTH kwasami jest egzotermiczna. Gazy wentylacyjne z obu reaktorów płukane są wodą przed odprowadzeniem do atmosfery. Całkowity wypływ gazu z płuczki wynosi <0,3 kg/h ( $\text{NO}_3\text{-N}$ oraz $\text{NH}_4\text{-N}$ ) w zakładzie produkującym 100 t/h, a stężenie <35mg N/ $\text{Nm}^3$ gazu odpadowego. Około 60 % stopionego CNTH zawierające niewielkie ilości azotanu amonu zostaje odparowane na jednym z dwóch etapów, tak aby ostateczne stężenie wyniosło 85 %, po czym stężony roztwór zostaje przekazany do granulacji wieżowej lub talerzowej. Para procesowa zawierająca amoniak poddawana jest płuczce kondensatem i kompresowana w celu odzyskania energii, którą wykorzystuje się w parownikach. Część kondensatu zostaje wlana do wody, a pozostała część powraca do procesu. W zakładzie produkującym nawóz CN o wydajności 100 t/h ilość $\text{NO}_3$ oraz $\text{NH}_4$ , która trafia do wody wynosi około 30 kg/h, jeśli zainstalowany jest układ wylapywania wycieków. Zebrana substancja wyciekająca wraca do procesu.
Granulacja talerzowa	Stopiny koncentrat z układu odparowywania zostaje rozproszony na granulatorze talerzowym wraz z odzyskanymi drobinami. Granulki poddawane są wygładzaniu w bębnie wygładzającym oraz chłodzeniu powietrzem na złożu fluidalnym. Ochłodzony produkt zostaje przesiany dwukrotnie, a gotowa substancja o odpowiednich wymiarach zostaje przekazana do bębna powlekającego, po czym jest składowana. Niewymiarowy produkt zostaje rozgnieciony, zmieszany z drobinami, po czym wraca do granulatora. Gazy wentylacyjne z granulacji oraz z części procesu przeprowadzanej na sucho w separatorze płytowym przed wydaleniem do atmosfery zostają poddane płuczce wodą oraz kondensatem z części procesu przeprowadzanej na mokro,. Emisja aerosoli zawierających CN do atmosfery wynosi zwykle <4 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{Nm}^3$ gazu odpadowego. Objętość powietrza wentylacyjnego z granulatora talerzowego produkującego 50 ton nawozu CN na godzinę wynosi 170000 $\text{Nm}^3/\text{h}$ . Kondensat z separatora płytowego, zawierający azotan wapnia, zostaje zmieszany z zebranymi wyciekami z części procesu przeprowadzanej na sucho i przekazany do układu zobojętniania. W części suchej procesu nie występuje wypływ $\text{NO}_3\text{-N}$ do wody.
Granulacja wieżowa	Patrz Sekcja 7.4.4

Tabela 110: Konwersja CNTH do CN

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Patrz Tabela 7.10, w której przedstawiono osiągalne poziomy emisji.

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media

## **Dane operacyjne**

Objętość powietrza wentylacyjnego z granuladora talerzowego produkującego 50 ton nawozu CN na godzinę wynosi 170000 Nm<sup>3</sup>/h.

## **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne przy produkcji metodą nitrofosfatową.

## **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji.

## **Podstawa wdrażania**

Brak konkretnych informacji.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[76, EFMA, 2000]

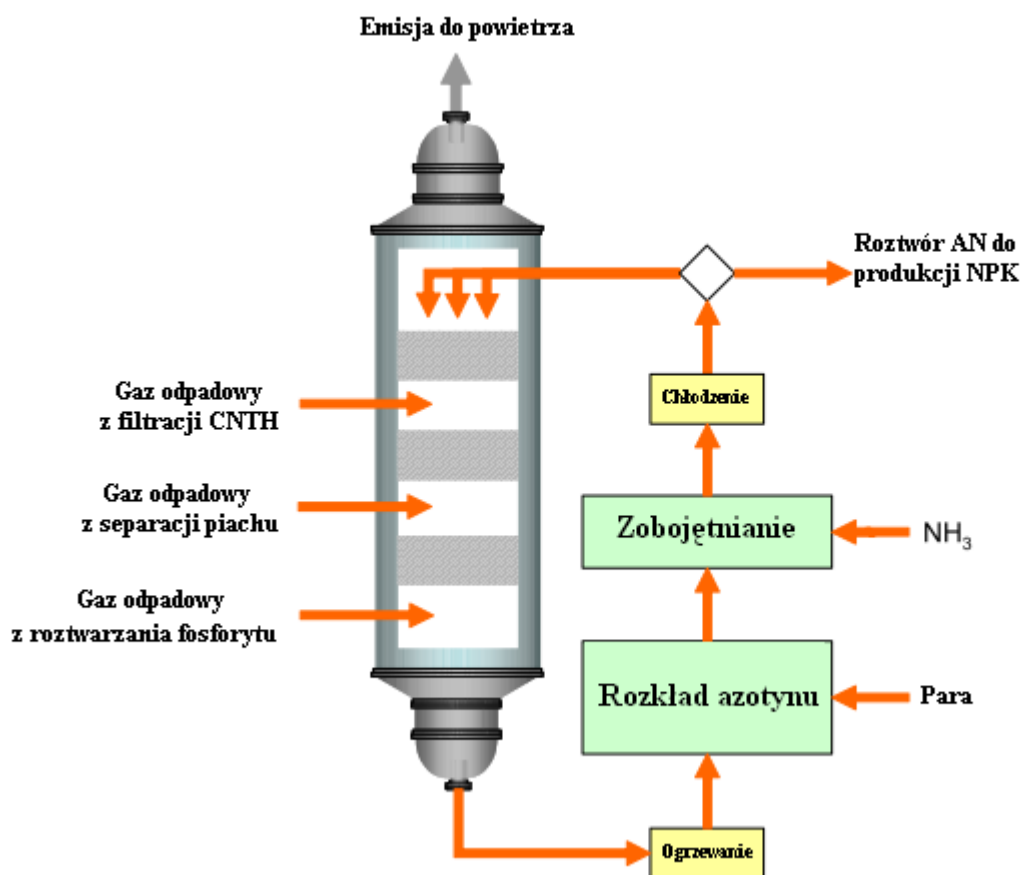
## **7.4.9 Wielostopniowa płuczka gazów odlotowych zawierających NO<sub>x</sub>**

### **Opis**

W czasie produkcji nawozu NPK gazy odlotowe gromadzi się z następujących źródeł:

- roztwarzanie fosforytu
- separacja/wymywanie piachu
- filtracja/wymywanie Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 4 H<sub>2</sub>O (CNTH).

Czynnikiem płuczkowym wykorzystywanym w procesie jest 20 % roztwór AN, który powraca do produkcji NPK w odpowiednim stężeniu. Właściwa sekwencja podawania gazów odlotowych do płuczki zapewnia, że gazy podane wyżej przejdą przez więcej etapów płuczki.



Rysunek 53: Wielostopniowa płuczka gazów odłotowych zawierających NOx  
Rysunek powstał w oparciu o [9, Austrian UBA, 2002]

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Technika umożliwia wielostopniową płuczki przy jednoczesnym recyklingu substancji odżywczych. Tabela 7.11 przedstawia osiągnięte poziomy emisji.

	Gaz surowy		Poziom emisji		Wydajność	Odniesienie
	mg/Nm <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /h	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/h	%	
NO <sub>x</sub>		25000	160 - 288 <sup>x</sup>	5,2 - 6,1		AMI, Linz
HF			0,30 - 1,40	0,035		

<sup>x</sup> przy wykorzystaniu fosforytu z Maroka, wyższe poziomy emisji spowodowane były pracą na pełnej wydajności

Tabela 111: Średnie wartości osiągniętych poziomów emisji oraz wydajności przy zastosowaniu płuczki wielostopniowej  
[9, Austrian UBA, 2002]

### Efekty cross-media

Zużycie energii oraz chemikaliów.

### Dane operacyjne

Brak dostępnych informacji

### **Zastosowanie**

Zastosowanie przy produkcji nawozów NPK na bazie AN..

### **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji NO<sub>x</sub>.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz

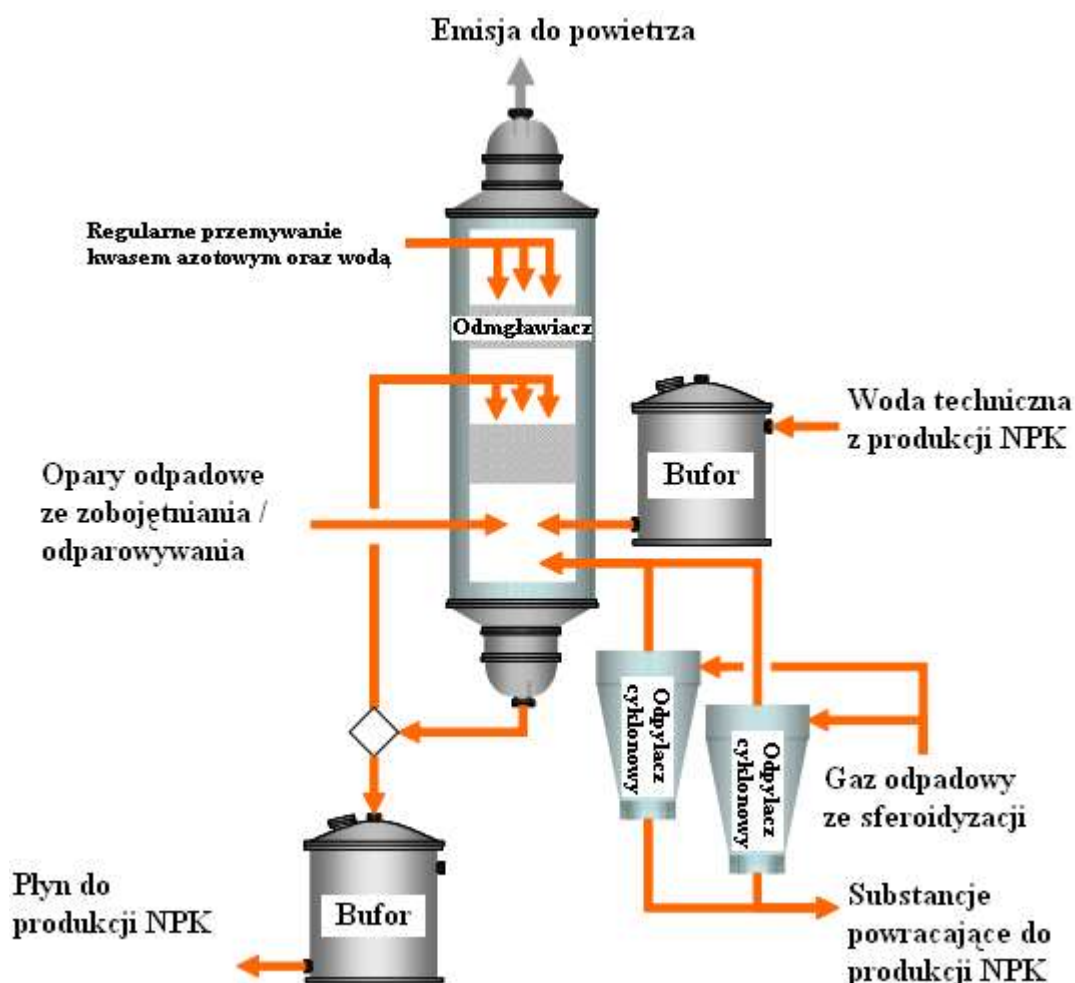
#### 7.4.10 Połączona obróbka gazów odpadowych ze zobojętniania, odparowywania oraz granulacji

##### Opis

Zakład opisywany w przykładzie odnowił produkcję nawozu NPK i zainstalował nową płuczkę połączonych gazów odpadowych do obróbki gazów odlotowych/oparów ze zobojętniania/odparowywania oraz gazów odpadowych ze sferoidyzacji. Wcześniejszy układ (obejmujący płuczkę Venturiego oraz kondensację wspólną oparów ze zobojętniania/odparowywania, płuczkę gazów nasyconych  $\text{NH}_3$ ) został zastąpiony. Rysunek 7.6 przedstawia schemat obróbki połączonej.

Zamiast kondensować opary ze zobojętniania/odparowywania łączy się je z gorącym gazem odpadowym ze sferoidyzacji (około  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , nienasycony wodą), a ciepło dodane prowadzi do dodatkowego parowania wody w płuczce. Dodatkowe usuwanie  $\text{H}_2\text{O}$  pozwala na powrót wszystkich płynów płuczkowych (oraz zawartych w nich składników odżywczych) do procesu produkcji.

W przykładzie całkowita objętość strumienia gazu wynosi około  $250000\text{ Nm}^3/\text{h}$ , a płynu płuczkowego  $1800\text{ m}^3/\text{h}$ . Około  $1\text{ m}^3/\text{h}$  płynu płuczkowego zawierającego około 25 % w/w AN powraca do procesu produkcji NPK. Do płuczki trafiają płynne odpady z produkcji NPK. Płuczka wyposażona jest w odmgławiacz znajdujący się powyżej wypełnienia kolumny, który wymaga regularnego czyszczenia ponieważ związki nierozpuszczalne obecne w gazach odpadowych, np. dolomit,  $\text{CaSO}_4$  oraz  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , mogą go zapychać.



Rysunek 54: Połączona obróbka gazów odpadowych z produkcji nawozów NPK



---

Rysunek powstał w oparciu o [9, Austrian UBA, 2002]

## Osiągnięte korzyści środowiskowe

Wykorzystując obróbkę połączoną można ograniczyć ilość wody odpadowej z płuczki oraz gazów odlotowych ze zobojętniania/odparowywania i sferoidyzacji, a roztwór AN może powrócić do procesu.

Tabela 7.12 przedstawia osiągnięte poziomy emisji przy wykorzystaniu obróbki połączonej gazów/oparów ze zobojętniania/odparowywania oraz sferoidyzacji.

	Gaz surowy		Poziom emisji		Wydajność	Odniesienia
	mg/Nm <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /h	mg/Nm <sup>3</sup>	kg/h	%	
Pył	150	Okolo 250000	11,1 - 26,6	6,7	82	AMI, Linz  (metoda nitrofosfatowa)
NH <sub>3</sub>	200		7,4 - 11,2	1,9	96	
NO <sub>x</sub>	25,3		4 - 22,4	5,6	12	
HF			0,2 - 1,7	0,4		
Pył		Okolo 340000	20	6,8		BASF, Ludwigshafen  (metoda kwasów połączonych z HNO <sub>3</sub> )
NH <sub>3</sub>			0-10	0 - 3,4		
HF			1,4	0,5		

**Tabela 112: Średnie osiągnięte poziomy emisji oraz wydajność w płuczce połączonej [9, Austrian UBA, 2002, 78, German UBA, 2001]**

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]: w przypadku produkcji DAP z wieloetapową płuczką kwasem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, można spodziewać się poziomów HF sięgających 10 mg/Nm<sup>3</sup>.

## Efekty cross-media

Zużycie energii.

## Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji

## Zastosowanie

Technika ma zastosowanie tylko przy produkcji nawozów NPK na bazie AN.

## Ekonomia

[9, Austrian UBA, 2002] podaje następujące koszty:

- inwestycja: EUR 5600000
- utrzymanie (4 % inwestycji): EUR 225000 rocznie.

## Podstawa wdrażania

Modernizacja zakładu.

## Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (metoda nitrofosfatowa), BASF, Ludwigshafen (metoda połączenia kwasów)

### 7.4.11 Recykling płynów płuczkowych i wymywających

#### Opis

Wprowadzenie poniższych rozwiązań przynosi znaczną redukcję objętości wody odpadowej z produkcji nawozu NPK:

- recykling płynów płuczkowych nasyconych  $\text{NO}_x$  z obróbki gazów odpadowych z roztwarzania fosforytu
- recykling płynów wymywających z procesu wymywania piachu
- unikanie kondensacji oparów z odparowywania
- recykling płynów płuczkowych z płuczki gazów odpadowych ze zobojętniania
- połączona obróbka gazów odpadowych z układów zobojętniania/odparowywania oraz granulacji (patrz Sekcja 7.4.10)
- wykorzystanie ścieków jako płynów płuczkowych.

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

Tabela 7.13 przedstawia możliwe do osiągnięcia poziomy emisji.

	Recykling		
	przed	po	
Recykling płynów płuczkowych $\text{NO}_x$	1,2	0,6	kg N/t $\text{P}_2\text{O}_5$
	0,7	0,02	kg F/t $\text{P}_2\text{O}_5$
Recykling płynu wymywającego piach	0,4	0,02	kg $\text{P}_2\text{O}_5$ /t $\text{P}_2\text{O}_5$

**Tabela 113: Możliwe do osiągnięcia poziomy emisji z recyklingu płynów płuczkowych/wymywania**

#### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

#### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji

#### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne. Jednak ilość wody powracającej do procesu zależy będzie od bilansu wodnego danej produkcji NPK. Przykładowe bilanse wodne znajdują się w [9, Austrian UBA, 2002].

W zakładzie Compo, Krefeld całość wód płuczkowych i wymywania zostaje poddana recyklingowi i nie wytwarza się wód odpadowych [78, German UBA, 2001].

W zakładzie Donauchemie w produkcji nawozów NPK nie wytwarza się wody odpadowej. Całość płynu płuczkowego wraca do procesu. Zwykle wody płuczające i czyszczące są zbierane i wykorzystywane jako płyn płuczkowy na kolejnym etapie

produkcji jeśli prowadzona jest ona w warunkach kwasowych (PK) czy zasadowych (NPK). Woda odpadowa zostaje wydalona tylko jeśli na dwóch kolejnych etapach produkcji wytwarza się ten sam typ nawozu [9, Austrian UBA, 2002].

[79, Carillon, 2002] opisuje techniki wykorzystywania sprzyjających warunków atmosferycznych do poprawy bilansu wodnego produkcji nawozu NPK przez odparowanie. Technika przewiduje wykorzystanie tylko energii wiatru i słonecznej lub pomocniczo wentylacji lub ciepła odpadowego z innych procesów.

### **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji

### **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji do wody.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[9, Austrian UBA, 2002, 76, EFMA, 2000, 77, EFMA, 2000, 78, German UBA, 2001], Compo, Krefeld, AMI, Linz

## **7.4.12 Obróbka wody odpadowej**

### **Opis**

Jeśli nie da się uniknąć powstania wody odpadowej należy przeprowadzić odpowiednią jej obróbkę, np. usuwanie substancji biologicznych połączone z nitrifikacją/denitryfikacją oraz strącanie związków fosforu.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Niższa emisja zanieczyszczeń do wody.

### **Efekty cross-media**

Zużycie energii i chemikaliów.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne

### **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji.

### **Podstawa wdrażania**

Niższy poziom emisji zanieczyszczeń do wody.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[9, Austrian UBA, 2002] AMI, Linz, BASF, Ludwigshafen.



## 7.5 Najlepsze dostępne techniki przy produkcji nawozów NPK

W myśl BAT należy wprowadzać powszechnie dostępne najlepsze techniki podane w Sekcji 1.5.

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących magazynowania należy stosować najlepsze dostępne techniki podane w [5, European Commission, 2005].

W myśl BAT należy obniżać emisję pyłu z rozdrabniania minerałów, na przykład wprowadzając filtry tkaninowe lub ceramiczne, tak aby osiągnąć poziomy emisji od 2,5 do 10 mg/Nm<sup>3</sup> (patrz Sekcja 10.4.2).

W myśl BAT należy zapobiegać rozprzestrzenianiu się pyłu fosforytowego wykorzystując przykryte przenośniki taśmowe, składowanie wewnątrz budynków oraz częste sprzątanie/zamiatanie podłóg zakładowych oraz nabrzeża (patrz Sekcja 5.4.8).

W myśl BAT należy poprawiać wydajność środowiskową działu wykończeniowego stosując jedną z poniższych technik lub ich kombinację:

- zastosowanie chłodnic wykorzystujących zespoły płytowe (patrz Sekcja 7.4.5)
- recykling ciepłego powietrza (patrz Sekcja 7.4.6)
- wybór odpowiedniego rozmiaru sit i młynów (walcowych lub łańcuchowych) (patrz Sekcja 7.4.7)
- zastosowanie zbiorników wyrównawczych (patrz Sekcja 7.4.7)
- zastosowanie bieżących pomiarów składu granulometrycznego gotowego produktu mających na celu kontrolę ilości powracających do granulacji (patrz Sekcja 7.4.7).

W myśl BAT należy ograniczać stężenie NO<sub>x</sub> w gazach wylotowych z procesu roztwarzania fosforytu wykorzystując jedną z poniższych technik lub ich kombinację:

- dokładna kontrola temperatury (patrz Sekcje 7.4.1)
- odpowiedni stosunek minerał/kwas (patrz Sekcje 7.4.1)
- wybór fosforytu (patrz Sekcje 5.4.9 oraz 5.4.10)
- lub kontrola innych ważnych parametrów procesu.

W myśl BAT należy obniżać emisję do powietrza zanieczyszczeń z roztwarzania fosforytu, wmywania piachu oraz filtracji CNTH stosując na przykład płuczkę wielostopniową. Należy również osiągać poziomy emisji podane w Tabeli 7.14 (patrz Sekcja 7.4.9).

W myśl BAT należy obniżać poziomy emisji do powietrza ze zobojętniania, granulacji, suszenia, powlekania oraz chłodzenia stosując poniższe techniki. Należy również osiągać poziomy emisji oraz wydajności podane w Tabeli 7.14:

- usuwanie pyłu przy pomocy odpylaczy cyklonowych oraz/lub filtrów tkaninowych (patrz Sekcje 7.4.6 oraz 7.4.10)
- płuczka na mokro, na przykład płuczka połączona (patrz Sekcja 7.4.10).

W myśl BAT należy ograniczać do minimum poziom wody odpadowej poprzez ponowne wykorzystanie wód wypłukujących i płuczających oraz płynów płuczkowych do procesu, na przykład wykorzystując ciepło odpadowe do odparowywania wód odpadowych (patrz Sekcje 7.4.10 oraz 7.4.11).

---

W myśl BAT pozostałe wody odpadowe należy poddawać obróbce zgodnie z Sekcją 7.4.12.

	Parametr	Poziom	Wydajność usuwania w %
		mg/Nm <sup>3</sup>	
Roztworzenie fosforytu, wmywanie piachu, filtracja CNTH	NO <sub>x</sub> w postaci NO <sub>2</sub>	100 - 425	
	Fluorek w postaci HF	0,3 - 5	
Zobojętnianie, granulacja, suszenie, powlekanie, chłodzenie	NH <sub>3</sub>	5 - 30 <sub>x</sub>	
	Fluorek w postaci HF	1 - 5 <sup>xx</sup>	
	Pył	10 - 25	>80
	HCl	4 - 23	
<p><sup>x</sup> niższa wartość zakresu została uzyskana przy zastosowaniu kwasu azotowego w roli płynu płuczkowego, wyższa wartość zakresu została uzyskana przy zastosowaniu innych kwasów w roli płynu płuczkowego. W zależności o tego, jaki rodzaj NPK jest produkowany (np. DAP), nawet przy zastosowaniu płuczki wielostopniowej, spodziewać się można wyższych poziomów emisji.</p> <p><sup>xx</sup> w przypadku produkcji DAP z wielostopniową płuczką H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> można spodziewać się poziomów sięgających 10 mg/Nm<sup>3</sup></p>			

**Tabela 114: Poziomy emisji do powietrza związane z zastosowaniem BAT**



## 8. MOCZNIK I RSM

### 8.1 Informacje ogólne

Wykorzystanie mocznika jako nawozu było początkowo rzadkie, ale z czasem stał się on jednym z najpopularniejszych nawozów azotowych w stanie stałym, głównie ze względu na jego zastosowanie przy uprawie ryżu zalewowego. Największe zapotrzebowanie na mocznik obecnie dotyczy Azji. Jest on również wykorzystywany jako surowiec do produkcji melaminy, żywic/klejów mocznikowoformaldehydowych oraz suplementów paszowych, jako niedrogi źródło azotu do budowy białek. Kolejnym zastosowaniem mocznika jest usuwanie  $\text{NO}_x$  z gazów odpadowych (SCR i SRNK). W ostatnich dziesięciu latach roczna światowa produkcja mocznika wzrosła o 30 Mt. Obecna wydajność światowej produkcji sięga 100 Mt/rok. W 2000 roku na terenie Europy Zachodniej funkcjonowało 16 zakładów produkcji mocznika, a ich całkowita wydajność wynosiła 5,141 Mt w latach 1999/2000. Nowe zakłady produkcji mocznika różnią się wielkością, ich maksymalna produkcja wynosi 3500 t/dzień, a średnia produkcja równa się 2000 t/dzień.

W niektórych zakładach produkuje się połączenie mocznika z siarczanem amonu, które uzyskuje się dodając siarczan amonu do stopionego mocznika przed granulacją.

#### Roztwór saletrzano-mocznikowy (RSM)

Roztwory saletrzano-mocznikowe zwykle zawierają od 28 do 32 % azotu, ale na zamówienie produkuje się również inne stężenia (zawierające dodatkowe substancje odżywcze). Wydajność zakładów produkujących RSM waha się od 200 do 2000 t/dzień. Większość jednostek produkujących na dużą skalę jest częścią zintegrowanych zakładów, gdzie produkuje się mocznik, azotan amonu lub oba te związki. Zużycie RSM w Europie Zachodniej w latach 1998/1999 wyniosło 3,72 Mt roztworu, z czego prawie 41 % zostało przeznaczone na import.

Kraj	Firma	Miejsce	Rok założenia	Wydajność w kt/rok	Uwagi
Austria	Agrolinz	Linz	1977	380	Na potrzeby własne
Republika Czeska	Chemopetrol	Litvinov	1973	204	
Estonia	Nitrofert	Kothla Jarve	1968	90	
			1969	90	
Francja	Grande Paroisse	Oissel	1969	120	
	Yara	Le Havre	1970	300	
Niemcy	BASF	Ludwigshafen	1968	545	Na potrzeby własne
	SKW	Piesteritz	1974	1221	Trzy zakłady po modernizacji w 2004 roku
			1975		
			1976		
Yara	Brunsbüttel	1979	530		
Węgry	Nitrogenmuvek	Petfuerdö	1975	198	
Włochy	Yara	Ferrara	1977	500	
Litwa	Achema	Jonava	1970	445	Nieznany stan
Holandia	DSM	Geleen	1998	525	Na potrzeby własne, melamina
			1971	425	
	Yara	Sluiskil	1979	325	
Polska	Zakłady Azotowe ZAK	Kędzierzyn	1957	167	

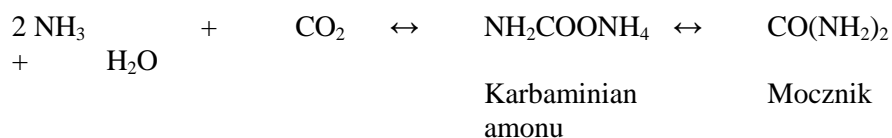
	Zakłady Azotowe ZAP	Puławy	1998	561	
			1998	214	
	Zakłady Chemiczne	Police	1986	400	
Portugalia	Adubos	Lavradio	1963	80	
Słowacja	Duslo	Sala Nad Vahom	1973	204	
Hiszpania	Fertiberia	Palos	1976	250	Modernizacja w 1988 roku
		Puertollano	1970	135	

**Tabela 115: Zakłady produkcji mocznika w Unii Europejskiej, stan na lipiec 2006 [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

## 8.2 Wykorzystywane procesy i techniki

### 8.2.1 Mocznik

Przemysłowa synteza mocznika zachodzi w reakcji amoniaku oraz dwutlenku węgla pod wysokim ciśnieniu, w wyniku czego powstaje karbaminian amonu. Związek ten jest odwadniany poprzez działanie ciepłem, w wyniku czego powstaje mocznik i woda:



Obie reakcje zachodzą w fazie płynnej w tym samym reaktorze, w równowadze. Ilość otrzymywanego związku zależy od wielu parametrów reakcji. Najważniejsze warunki, jakie należy spełnić przy produkcji zostały przedstawione w Tabeli 8.2. Reakcja 1 zachodzi szybko, jest egzotermiczna, a w warunkach przemysłowych nie przebiega do końca. Reakcja 2 zachodzi wolniej, jest endotermiczna i nie przebiega do końca. Konwersja ( $\text{CO}_2$ ) wynosi zwykle od 50 do 80 % i zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury oraz stosunku  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ , a maleje gdy wzrasta stosunek  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ .

Parametr		Jednostka
Ciśnienie	140 - 250	bar
Temperatura	180 - 210	°C
Stosunek $\text{NH}_3/\text{CO}_2$	2,8:1 - 4:1	stosunek molowy
Czas retencji	20 - 30	minuty

**Tabela 116: Typowe parametry przy produkcji mocznika [121, German UBA, 2001]**

W czasie syntezy mocznika zajść może kilka reakcji pobocznych, z których najważniejszymi reakcjami równowagi są:

- hydroliza mocznika  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4 \leftrightarrow 2 \text{ NH}_3 + \text{CO}_2$
- tworzenie biuretu:  $2 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_3$
- tworzenie kwasu izocyjanowego:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NCO} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$ .

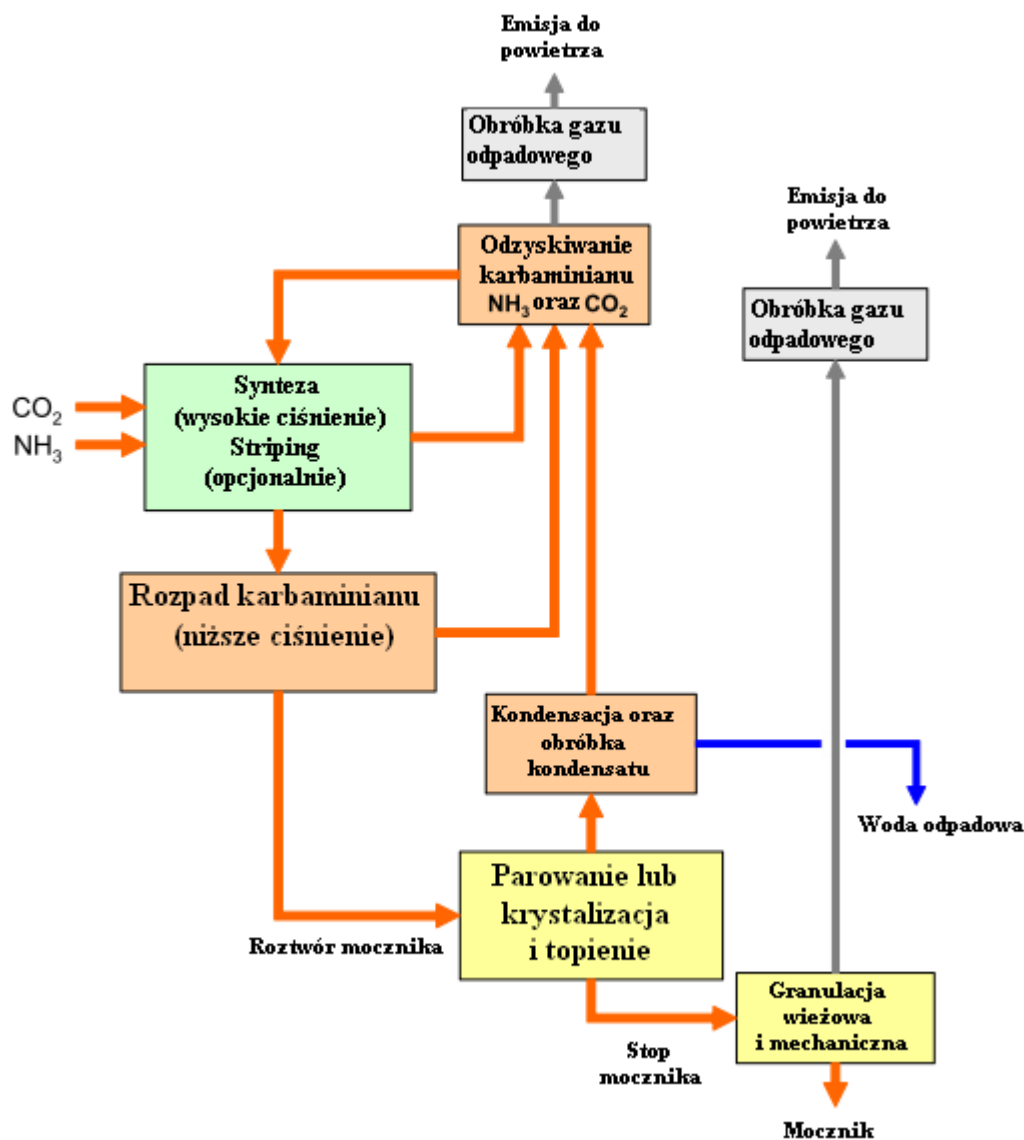
Reakcja hydrolizy jest reakcją odwrótną do tworzenia mocznika i zachodzi tylko w obecności wody. Roztwory kwasów i zasad mogą przyspieszyć tempo hydrolizy. W praktyce czas przebywania roztworów mocznika o niskiej zawartości  $\text{NH}_3$  w wysokich temperaturach musi być ograniczony do minimum. Ilość biuretu obecnego w moczniku nawozowym musi być ograniczona do minimum (najlepiej do maksymalnej wartości 1,2 % EC) ponieważ może on uszkadzać uprawy, w szczególności podczas oprysków dolistnych. Zawartość biuretu w moczniku przemysłowym (na przykład wykorzystywanym do produkcji żywic syntetycznych) wynosi zwykle nie więcej niż 0,3 – 0,4 % lub znacznie mniej (nawet 0,15 %) w zależności o wymagań klienta. Niskie stężenie  $\text{NH}_3$  oraz wysokie temperatury również sprzyjają tworzeniu się kwasu izocyjanowego, w szczególności w parownikach. Równowaga reakcji tworzenia się kwasu izocyjanowego przesunięta jest w prawo.

Z uwagi na niski stopień konwersji  $\text{NH}_3$  oraz  $\text{CO}_2$  do mocznika w dzisiejszych czasach procesy projektuje się tak, aby skutecznie oddzielić gotowy mocznik od innych składników reakcji, odzyskać nadmiar  $\text{NH}_3$  i rozłożyć pozostały karbaminian amonu do  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$ . Składniki te wracają do procesu („proces całkowitego recyklingu”). Zwykle osiąga się to poprzez odpędzanie (pod wysokim ciśnieniem) oraz spadek ciśnienia/ogrzewanie roztworu mocznika lub kombinację tych dwóch metod.

W celu realizacji „procesu całkowitego recyklingu” opracowano różne strategie, które obejmują:

- procesy konwencjonalne bez odpędzania (starsze zakłady, usługa świadczona przez wielu usługodawców, patrz Sekcja 8.4.1)
- procesy odpędzania  $\text{CO}_2$ , np. firmy Stamicarbon lub proces ACES firmy Toyo (zwiększone oszczędności kosztów i energii)
- proces IDR (izobaryczny z podwójną recyrkulacją), wykorzystujący odpędzanie  $\text{NH}_3$  lub  $\text{CO}_2$ , prowadzony przez firmę Montedison (patrz Sekcja 8.4.4).

Roztwór mocznika z syntezy/recyklingu zostaje ostatecznie stężony w procesie parowania lub krystalizacji do stopu mocznika gotowego do konwersji do bryłek lub granulek w stanie stałym, które można wykorzystać jako nawóz lub do celów przemysłowych. W niektórych przypadkach mocznik produkuje się wyłącznie na potrzeby produkcji melaminy.



Rysunek 55: Schemat produkcji mocznika w procesie całkowitego recyklingu  
Rysunek powstał w oparciu o [52, infoMil, 2001]

### 8.2.1.1 Formowanie cząstek

#### Granulacja wieżowa

Stężony stop mocznika zostaje wprowadzony do rozpylającego kubła wirującego lub głowicy rozpyłowej umieszczonych na górze wieży granulacyjnej. Drobinę cieczy („krople”), które w ten sposób powstają, swobodnie opadają na dół wieży i ochładzają się w przeciwnym kierunku powietrzem, co umożliwia ich stężenie, ale zazwyczaj potrzebne jest dalsze ochładzanie. Niektóre wieże mają chłodnice wbudowane w podstawę; w innych chłodzenie zachodzi po usunięciu kropli z wieży.

#### Granulacja mechaniczna

Dostępnych jest wiele urządzeń granulacyjnych, które obejmują granulatory bębnowe, talerzowe oraz granulatory o złożu fluidalnym. Zasada działania procesu granulacji opiera się na rozpylaniu stężonego stopu mocznika na krążące w granulatorze cząstki początkowe. Zwiększanie objętości granulek oraz suszenie zachodzą jednocześnie. Powietrze przepływające przez granulator zatęża stop osadzający się na materiale. Wszystkie procesy przemysłowe charakteryzują się recyklingiem produktu. Po Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

zakończeniu formowania granulek może zająć potrzeba przeprowadzenia suszenia oraz/lub chłodzenia gotowego produktu.

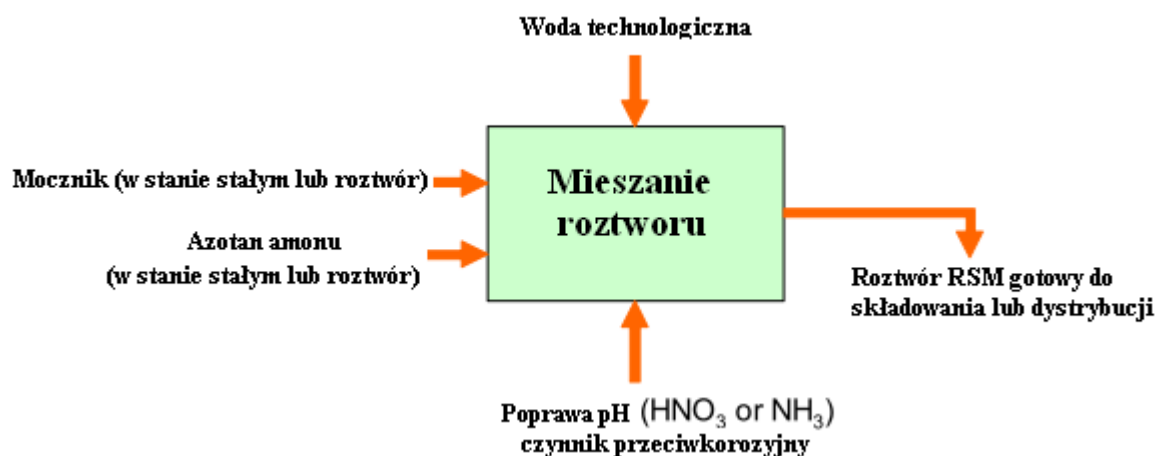
## 8.2.2 RSM

Patrz Sekcja 8.4.14, w której przedstawiono produkcję RSM wykorzystującą odpedzanie CO<sub>2</sub> przy częściowym recyklingu.

Przy produkcji RSM wykorzystuje się procesy ciągłe i stopniowe, w których mierzy się, miesza i chłodzi stężone roztwory mocznika oraz azotanu amonu. Rysunek 8.2 przedstawia schemat tego procesu.

W **procesie ciągłym** składniki RSM podaje się bez przerwy do zestawu mieszalników statycznych o odpowiednich rozmiarach, gdzie są one mieszane. Przepływ surowych oraz gotowych materiałów, pH oraz gęstość są bezustannie kontrolowane i poprawiane. Gotowy produkt jest ochładzany i transportowany do zbiornika, gdzie czeka na dystrybucję.

W **procesie stopniowym** materiały surowe są podawane w porcjach do zbiornika wyposażonego w mieszalnik i umieszczonego na ogniwach obciążnikowych. Rozpuszczanie surowych materiałów w stanie stałym można poprawić stosując odpowiednią recyrkulację oraz wymianę ciepła. Odczyn pH gotowego RSM dostosowuje się przed dodaniem czynnika przeciwkorozyjnego.



Rysunek 56: Schemat produkcji roztworu RSM  
[128, EFMA, 2000]

### 8.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Zużycie	Na każdą tonę mocznika	Jednostka	Uwagi		Odniesienia
NH <sub>3</sub>	567	kg	Odpedzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti		[9, Austrian UBA, 2002]
	570		Inne przykłady odpędzania		
	567		Odpedzanie CO <sub>2</sub>		[52, infoMil, 2001]
	567		Odpedzanie NH <sub>3</sub>		
	570		Proces IDR		
	570		Proces ACES		
	564		Wymagania wobec nowych zakładów		[130, Uhde, 2004]
	580 - 600		Wartości typowe w konwencjonalnych procesach		[124, Stamicarbon, 2004]
CO <sub>2</sub>	735	kg	Odpedzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti		[9, Austrian UBA, 2002]
	740 - 750		Inne przykłady odpędzania		
	730		Wymagania wobec nowych zakładów		[130, Uhde, 2004]
	733		Odpedzanie CO <sub>2</sub>		[52, infoMil, 2001]
	735		Odpedzanie NH <sub>3</sub>		
	740		Proces ACES		
	740		Proces IDR		

Tabela 117: Poziomy zużycia surowców odnotowane przy produkcji mocznika

Zużycie	Na każdą tonę mocznika	Jednostka	Uwagi		Odniesienia
Woda chłodząca	80	m <sup>3</sup>	Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti		[9, Austrian UBA, 2002]
	60-70	m <sup>3</sup>	Odpędzanie CO <sub>2</sub>		
	75-80	m <sup>3</sup>	Odpędzanie NH <sub>3</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową		[52, infoMil, 2001]
	60	m <sup>3</sup>	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym		
	70	m <sup>3</sup>	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową		
	60-80	m <sup>3</sup>	Proces ACES, sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową		
	51	m <sup>3</sup>	Proces ACES, sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym		
	60	m <sup>3</sup>	Proces IDR, sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym		
	75	m <sup>3</sup>	Proces IDR, sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową		
	70	m <sup>3</sup>	Odpędzanie CO <sub>2</sub> firmy Stamicarbon		SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	75	m <sup>3</sup>	Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti		Yara, Brunsbuttel [121, German UBA, 2001]
	100	m <sup>3</sup>	Wartości typowe w konwencjonalnych procesach		[124, Stamicarbon, 2004]

**Tabela 118: Poziomy zużycia wody chłodzącej odnotowane przy produkcji mocznika**

Zużycie	Na każdą tonę mocznika	Jednostka	Uwagi		Odniesienia
Para	0,76	t	Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti	W ciśnieniu 108 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0,77-0,92	t	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową	W ciśnieniu 120 bar	[52, infoMil, 2001]
	0,77	t	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową	W ciśnieniu 20 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0,8	t	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym	W ciśnieniu 24 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0,8	t	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym	W ciśnieniu 24 bar	[52, infoMil, 2001]
	1,3	t	Konwencjonalny proces całkowitego recyklingu (Toyo)		BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	1,6-1,8	t	Wartości typowe w konwencjonalnych procesach	W ciśnieniu 13 bar	[124, Stamicarbon, 2004]
	0,92	t	Odpędzanie CO <sub>2</sub> firmy Stamicarbon	W ciśnieniu 20 - 25 bar	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	0,85	t	Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti		Yara, Brunsbuttel [121, German UBA, 2001]
	0,76-0,95	t	Odpędzanie NH <sub>3</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową	W ciśnieniu 108 bar	[52, infoMil, 2001]
	0,7-0,8	t	Proces ACES, sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową	W ciśnieniu 98 bar	
	0,57	t	Proces ACES, sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym	W ciśnieniu 24,5 bar	
	0,84	t	Proces IDR, sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym	W ciśnieniu 24 bar	
	0,6	t	Proces IDR, sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową	W ciśnieniu 105 bar	

**Tabela 119: Poziomy zużycia pary odnotowane przy produkcji mocznika**



Na każdą tonę mocznika	Jednostka	Uwagi	Odniesienia
21,1	kWh	Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti	[9, Austrian UBA, 2002]
21-23		Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti, nie wliczając sprężania CO <sub>2</sub>	Yara, Brunsbuttel [121, German UBA, 2001]
115		Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti, wliczając sprężanie CO <sub>2</sub>	
21,1		Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową	[9, Austrian UBA, 2002]
110		Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym	[9, Austrian UBA, 2002]
70		Konwencjonalny proces całkowitego recyklingu (Toyo), wartość nie obejmuje energii elektrycznej potrzebnej do sprężania CO <sub>2</sub>	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
43		Odpędzanie CO <sub>2</sub> firmy Stamicarbon. Wartość nie obejmuje energii elektrycznej potrzebnej do sprężania CO <sub>2</sub> . Wartość obejmuje 23 kWh/t energii potrzebnej do granulacji	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
76-82		MJ	Odpędzanie NH <sub>3</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową
54	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową		
396	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym		
54 - 108	Proces ACES, sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową		
436	Proces ACES, sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym		
425	Proces IDR, sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym		
79	Proces IDR, sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową		

**Tabela 120: Poziomy zużycia energii elektrycznej odnotowane przy produkcji mocznika**

Na każdą tonę mocznika w GJ	Uwagi	Odniesienia
2,7	Konwencjonalny proces całkowitego recyklingu (Toyo), wartość nie obejmuje sprężania CO <sub>2</sub>	[121, German UBA, 2001]
1,9	Odpędzanie CO <sub>2</sub> firmy Stamicarbon, wartość nie obejmuje sprężania CO <sub>2</sub>	
1,7	Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti, wartość sprężania CO <sub>2</sub>	
3,3	Nowoczesny proces całkowitego recyklingu, konwersja amoniaku do mocznika w stanie stałym	[107, Kongshaug, 1998]
4,1	Średnie wymagania wobec zakładów europejskich	
4,6	Najlepsze zakłady sprzed 30 lat	
3,1	Wymagania wobec nowych zakładów (para + energia elektryczna), wartość obejmuje sprężanie CO <sub>2</sub>	[130, Uhde, 2004]
2,7	Odpędzanie CO <sub>2</sub> firmy Stamicarbon (para + energia elektryczna)	SKW Piesteritz
2,9	Odpędzanie NH <sub>3</sub> , granulacja wieżowa, sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową, granulacja wieżowa	[126, Snamprogetti, 1999]
2,0	Odpędzanie NH <sub>3</sub> , granulacja wieżowa, sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym, granulacja wieżowa	[126, Snamprogetti, 1999]
3,1	Odpędzanie NH <sub>3</sub> , granulacja wieżowa, sprężanie CO <sub>2</sub> turbiną parową, granulacja	[126, Snamprogetti, 1999]
1,9	Odpędzanie NH <sub>3</sub> , granulacja wieżowa, sprężanie CO <sub>2</sub> silnikiem elektrycznym, granulacja	[126, Snamprogetti, 1999]
5,5	Układ istniejący, konwencjonalny całkowity recykling, krystalizacja, granulacja wieżowa w ciągu naturalnym, sprężanie turbiną parową	[122, Toyo, 2002]
3,8	Badanie przed modernizacją, odpędzanie CO <sub>2</sub> , odparowywanie pod próżnią, granulacja wieżowa wymuszona wiatrakami, obróbka kondensatów procesowych	
3,9	Badanie przed modernizacją, odpędzanie CO <sub>2</sub> , odparowywanie pod próżnią, granulacja, obróbka kondensatów procesowych	
3,0	Odpędzanie CO <sub>2</sub> (ACES21), granulacja na złożu fontannowym, pompy CO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> /karbaminianu napędzane turbiną parową	[123, Toyo, 2003]
2,7	Odpędzanie CO <sub>2</sub> (ACES21), granulacja na złożu fontannowym, tylko pompa CO <sub>2</sub> napędzana turbiną parową	

**Tabela 121: Łączne zużycie energii odnotowane przy produkcji mocznika (suma wpływu i wypływu pary i energii elektrycznej)**

Woda odpadowa na każdą tonę mocznika						Uwagi	Odniesienia	
m <sup>3</sup>	ChZT	Mocznik-N	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>3</sub> -N	N <sub>całość</sub>			
g								
						Brak zrzutów wody odpadowej	Konwencjonalny proces całkowitego recyklingu. Woda technologiczna pozostaje w roztworze mocznika gotowym do produkcji kleju na niższym szczeblu, woda odpadowa z procesów przeprowadzanych pod próżnią jest wykorzystywana w wieży chłodzącej	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
0,46	50				100	Do oczyszczalni ścieków biologicznych	Odpędzanie CO <sub>2</sub> firmy Stamicarbon. Strumień obejmuje 0,3 ton wody technologicznej (nasyconej 6 % NH <sub>3</sub> , 4 % CO <sub>2</sub> oraz 1 % mocznika) z reakcji oraz dodatkowo wodę płuczącą/czyszczącą i parę	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
0,65	48					Do oczyszczalni ścieków	Odpędzanie NH <sub>3</sub> Snamprogetti. Strumień zawiera około 0,08 kg NH <sub>3</sub> /t mocznika oraz 0,06 kg mocznik/t mocznika	Yara, Brunsbuttel [121, German UBA, 2001]
		75	341	120		Do oczyszczalni ścieków	Część wody technologicznej zostaje wykorzystana do chłodzenia, pozostałość oraz woda chłodząca podawana jest do oczyszczalni ścieków. Poziomy przedstawione w tabeli obejmują wodę chłodzącą oraz płuczkową.	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
		3,7-5,2	51 - 102	6-8,4		Po obróbce		
			95,7		96,4 <sup>x</sup>	Do oczyszczalni ścieków biologicznych	Poziomy przedstawione w tabeli obejmują wodę chłodzącą oraz płuczkową.	Yara Sluiskil 5 + 6 [52, infoMil, 2001]
			<500		338 <sup>x</sup>		Poziomy przedstawione w tabeli obejmują wodę chłodzącą oraz płuczkową.	Kemira Rozenburg [52, infoMil, 2001]
	12			51	131 <sup>x</sup>	Zrzut bezpośredni	Całkowita objętość wynosi 40000 m <sup>3</sup> /dzień, wliczając wodę chłodzącą. Roztwór płuczkowy jest częściowo odzyskiwany i wraca do produkcji innych nawozów. Zmiana jednostki z kg/t N przez podzielenie wartości przez 4,29	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

<sup>x</sup> Kjeldahl-N

Tabela 122: Odnotowane konkretne poziomy wód odpadowych na każdą tonę mocznika

Woda technologiczna po obróbce ppm w/w		Wykorzystanie	Uwagi	Odniesienia
Mocznik	NH <sub>3</sub>			
		Woda zasilająca kocioł	W reakcji powstaje 0,3 tony wody na każdą tonę mocznika. Dodatkowe źródła mogą zwiększyć tę objętość do około 0,5 m <sup>3</sup> /t mocznika	[128, EFMA, 2000]
1	1		Typowe ilości ścieków przy zastosowaniu pierwszego desorbera/hydrolizera/drugiego desorbera/chłodnicy zwrotnej	[125, Stamicarbon, 2003]
<5	<5	Brak	Wskaźniki wydajności pracy w niedawno wybudowanych zakładach, osiągnięte przy zastosowaniu pierwszego desorbera/hydrolizera/drugiego desorbera/chłodnicy zwrotnej	[125, Stamicarbon, 2003]
<1	1,2	Woda chłodząca		
<1	<1	Woda zasilająca kocioł		
<1	<1	Woda zasilająca kocioł		
<1	<1	Woda zasilająca kocioł		
1	1	Np. woda zasilająca kocioł		[126, Snamprogetti, 1999]
1	1		Osiągalne przy zastosowaniu odpędzania kondensatów/ hydrolizera mocznika	[127, Toyo, 2006]
	66	Brak	Odzyskiwanie amoniaku poprzez destylację, poziom przed obróbką 37000 ppm w/w	AMI, Linz [9, AustrianUBA, 2002]
<10	<10	Częściowo do chłodzenia	Desorpcja/hydrolizacja. Woda jest następnie podawana do obróbki biologicznej	SKW Piesteritz
3 - 5	3 - 5	Np. woda zasilająca kocioł	Osiągalne przy zastosowaniu układu odpędzania/hydrolizy	[128, EFMA, 2000]
1	5		Osiągalne przy zastosowaniu układu destylacji/hydrolizy	
1	5		Osiągalne przy zastosowaniu układu desorpcji/hydrolizy/desorpcji	
1	1		Wymagania wobec nowych zakładów	[130, Uhde, 2004]

Tabela 123: Poziomy stężenia odnotowane w poddawanych obróbce kondensatach procesowych

Zanieczyszczenie	Źródło	g/t mocznika	mg/m <sup>3</sup>	Uwagi	Odniesienia
Pył	Granulacja kolumnowa	270	15-23	Płuczka na mokro, 300000 - 350000 Nm <sup>3</sup> /h. Stężenia surowego gazu równe 60- 130 mg/Nm <sup>3</sup>	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	Główna jednostka odpylająca		18,8-20		
	Granulacja kolumnowa	500 - 2200	35-125	Brak obróbki	[128, EFMA, 2000]
	Granulacja mechaniczna	100 - 550	30-75	Płuczka	
	Granulacja kolumnowa lub mechaniczna		30	Płuczka z wypełnieniem	[127, Toyo, 2006]
	Granulacja kolumnowa		25-30	Płuczka	[129, Stamicarbon, 2006]
	Suszenie mocznika	<20	<20	Wszystkie gazy, z wyjątkiem pochodzących z granulacji kolumnowej, poddawane są obróbce w płuczce (lekko kwasowej)	SKW Piesteritz
Granulacja kolumnowa	1500/1250	50/75			
Granulacja mechaniczna	200	do 30			
	Suszenie mocznika (1+2)	30	20	Odpylacz cyklonowy	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Suszenie mocznika 3	30	20	Odpylacz cyklonowy oraz płuczki	
	Granulacja kolumnowa	1000 - 1300	55	Płuczka	
	Granulacja kolumnowa	510	40	Brak obróbki	Yara, Brunsbuttel [121, German UBA, 2001]
	Granulacja mechaniczna		30	Wymagania wobec nowych zakładów	[130, Uhde, 2004]

\* Tabela dokończona na następnej stronie

Zanieczyszczenie	Źródło	g/t mocznika	mg/m <sup>3</sup>	Uwagi	Odniesienia
NH <sub>3</sub>	Granulacja kolumnowa	500 - 2700	35 - 245	Brak obróbki	[128, EFMA, 2000]
	Granulacja mechaniczna	200 - 700	60 - 250	Płuczka	
	Granulacja mechaniczna		30	Wymagania odnośnie nowych zakładów, w tym płuczka kwasowa	[130, Uhde, 2004]
	Wentylator	2,5	<700	Płuczka wodna, 420 m <sup>3</sup> /h	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	Granulacja kolumnowa	60	3 - 9	Płuczka na mokro, 300000 - 350000 Nm <sup>3</sup> /h. Stężenie surowego gazu 70 - 140 mg/Nm <sup>3</sup>	AMI, Linz [9, AustrianUBA, 2002]
	Główna jednostka odpylająca		6,8-19,2		
	Układ syntezyjący		1,5-1,73	Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti. CH <sub>4</sub> : 22,9 mg/Nm <sup>3</sup> , CO: 2,5 mg/Nm <sup>3</sup>	
	Zawory odcinające		1,7-3,7		
	Układ syntezyjący	70	2000	Odpędzanie CO <sub>2</sub> firmy Stamicarbon, płuczka niskociśnieniowa	
	Suszenie mocznika	<20	<20	Wszystkie gazy, z wyjątkiem pochodzących z granulacji kolumnowej, poddawane są obróbce w płuczce (lekką kwasową)	SKW Piesteritz
	Granulacja kolumnowa	1600	60		
	Granulacja mechaniczna	300	10-20		
	Suszenie mocznika (1+2)	90	60	Odpylacz cyklonowy	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Suszenie mocznika 3	55	35	Odpylacz cyklonowy oraz płuczka	
	Granulacja kolumnowa	600 - 700	30	Płuczka	
	Rozkład karbaminiany	180	16700	Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti, płuczka	Yara, Brunsbuttel [121, German UBA, 2001]
	Stężanie	150	29300	Odpędzanie NH <sub>3</sub> firmy Snamprogetti, brak obróbki	
	Granulacja kolumnowa	400	30	Brak obróbki	

Tabela 124: Poziomy emisji do powietrza odnotowane przy produkcji mocznika

Zakład	Emisja	Ilość (t/rok)	Dane pomiarowe/szacunkowe
DSM, Geleen	NH <sub>3</sub>	<11	Dane szacunkowe
YARA Sluiskil 5	NH <sub>3</sub>	12,4	Dane szacunkowe
	CO <sub>2</sub>	15,2	Dane szacunkowe
YARA Sluiskil 6	NH <sub>3</sub>	11,6	Dane szacunkowe
	CO <sub>2</sub>	12,9	Dane szacunkowe
Kemira Rozenburg	NH <sub>3</sub>	10	Dane szacunkowe

**Tabela 125: Rozproszona emisja do atmosfery z holenderskich zakładów**  
[52, infoMil, 2001]

Surowiec	Na każdą tonę 30 % roztworu RSM
Mocznik	327,7 kg
Azotan amonu	425,7 kg
NH <sub>3</sub>	0,3 kg
Czynnik przeciwkorozyjny	1,4 kg
Woda	244,9 kg
Para oraz energia elektryczna	10 - 11 kWh

Wykorzystywany mocznik zawiera 46 % azotu, jego minimalne stężenie wynosi 75 %, a odczyn pH 9 – 10. Azotan amonu zawiera od 33 do 34 % azotu, jego stężenie minimalne wynosi 85 %, a pH 4 lub 5. Czynnik przeciwkorozyjny wykorzystywany jest w celu ochrony zbiorników wykonanych ze stali węglowej, jeśli zajdzie taka potrzeba, można wykorzystać HNO<sub>3</sub> lub NH<sub>3</sub> do poprawy pH gotowego roztworu. Kondensat zawierający azot z zakładów produkcji azotanu amonu lub mocznika można wykorzystać jako rozpuszczalnik w procesie. Zużycie pary i energii elektrycznej zależy od rodzaju surowca (w stanie stałym lub jako roztwór) oraz od temperatury otoczenia.

**Tabela 126: Zużycie surowców oraz mediów przy produkcji RSM**  
[128, EFMA, 2000]

## 8.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT

- patrz Sekcja 7.4.5, która dotyczy chłodzenia produktu
- patrz Sekcje 7.4.7, które dotyczą powrotu do granulacji.

### 8.4.1 Konwencjonalny proces całkowitego recyklingu

#### Opis

Tabela 8.13 przedstawia przegląd konwencjonalnego procesu całkowitego recyklingu, którego głównym elementem jest oddzielenie  $\text{NH}_3$  oraz  $\text{CO}_2$  od roztworu wchodzącego w reakcję poprzez stopniową redukcję ciśnienia (czynnik powodujący rozpad) oraz powrót do reaktora (pod postacią karbaminianu lub  $\text{NH}_3$ ).

W celu obniżenia objętości ścieków, wodne roztwory  $\text{NH}_3$  różnego pochodzenia powracają do reaktora. Obniża to konwersję mocznika w reaktorze z uwagi na wyższą zawartość wody. W celu zachowania wysokiej wydajności rozszerza się recykling karbaminianu i  $\text{NH}_3$ , co wymaga dodatkowej energii.

Sekwencja procesu	Etapy i warunki	
Reaktor	Stosunek $\text{NH}_3/\text{CO}_2$	4:1
	Konwersja	65 - 67 % wkładu $\text{CO}_2$
	Ciśnienie	200 bar
Rozkład karbaminianu (destylacja)	Destruent 1	w ciśnieniu 16 - 20 bar
	Destruent 2	w ciśnieniu 3 bar
	Destruent 3	w ciśnieniu 1 bar
Recykling karbaminianu	Absorpcja/rektyfikacja	
Recykling $\text{NH}_3$	Stężanie, bufor $\text{NH}_3$	
Obróbka gazu przepłukiwania (z rozkładu)	Płuczka wodna, płyn (roztwór $\text{NH}_3$ ) wraca do procesu	
Tężenie oraz zakańczanie procesu	Krystalizacja próżniowa, obróbka kondensatu (odpędzanie)	
	Odwirowywanie	
	Suszenie, odpylacz cyklonowe (na mokro), płuczka gazu odpadowego	
	Topienie	
	Granulacja kolumnowa, płuczka gazu odpadowego	

**Tabela 127: Przykład konwencjonalnego procesu całkowitego recyklingu [121, German UBA, 2001], BASF, Ludwigshafen**



### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- umożliwia prawie całkowite odzyskanie surowców

### **Efekty cross-media**

Wyższe zużycie energii w porównaniu z nowszymi procesami (odpędzanie) (patrz również Tabela 8.5).

### **Dane operacyjne**

Patrz Tabela 8.13.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Zakłady wykorzystujące konwencjonalny proces całkowitego recyklingu były budowane do lat 90. Nowoczesne zakłady wykorzystują technologię odpędzania i wykazują wyższą wydajność.

### **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji

### **Podstawa wdrażania**

Technika w chwili wprowadzenia była jedną z oszczędniejszych.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003, 128, EFMA, 2000], BASF, Ludwigshafen (pierwszy zakład oddany do użytku w 1968 roku, rozszerzony w 1979), Achema, Litwa.

## 8.4.2 Proces odpędzania CO<sub>2</sub>

### Opis

Tabela 8.14 przedstawia przegląd recyklingu całkowitego w procesie odpędzania CO<sub>2</sub>. Kluczowym elementem tej technologii jest usuwanie większości pozostałego karbaminianu oraz NH<sub>3</sub> z roztworu reakcji poprzez stripping CO<sub>2</sub> pod wysokim ciśnieniem. Technologia ta w porównaniu z procesami konwencjonalnymi pozwala zachować znaczne ilości energii do rozkładu w niskim ciśnieniu oraz dekompresji czynników wracających do procesu.

Sekwencja procesu	Etapy i warunki	
Reaktor	Stosunek NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	2,8, CO <sub>2</sub> podawany jest przez wysokociśnieniową kolumnę odpędową
	Temperatura	180 °C
	Ciśnienie	140 bar
Odpędzanie CO <sub>2</sub> oraz recykling pod wysokim ciśnieniem	wysokociśnieniowa kolumna odpędowa	
	kondensator wysokociśnieniowy	
Gaz przepłukiwania (z reaktora)	obróbka w wysokociśnieniowej kolumnie odpędowej, niskociśnieniowej kolumnie odpędowej (4 bar), roztwory NH <sub>3</sub> wracają do procesu	
Rozkład karbaminianu (rektyfikacja)	Ciśnienie	3 bar
Recykling karbaminianu	Kondensacja, płuczka gazu odpadowego	
Recykling NH <sub>3</sub>	Kondensacja, bufor NH <sub>3</sub> , roztwór NH <sub>3</sub> wraca do procesu	
Tężenie oraz zakańczanie procesu	Krystalizacja próżniowa, obróbka kondensatu (desorpcja/hydrolizacja/desorpcja)	
	Odwirowywanie	
	Suszenie, odpyłacze cyklonowe, płuczka gazu odpadowego	
	Topienie	
	Granulacja kolumnowa lub mechaniczna	

**Tabela 128: Przegląd recyklingu całkowitego w procesie odpędzania CO<sub>2</sub> [121, German UBA, 2001]**

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- umożliwia prawie całkowite odzyskanie surowców
- oszczędność energii w porównaniu z procesami konwencjonalnymi

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media w porównaniu z innymi procesami produkcji mocznika.

## Dane operacyjne

Patrz Tabela 8.14.

## Zastosowanie

Zastosowanie ogólne. Technologia odpędzania CO<sub>2</sub> jest obecnie najczęściej stosowana w zakładach produkujących mocznik.

## Ekonomia

Brak dostępnych informacji

## Podstawa wdrażania

Poprawa wydajności w porównaniu z procesami konwencjonalnymi..

## Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 124, Stamicarbon, 2004, 125, Stamicarbon, 2003, 128, EFMA, 2000], SKW, Piesteritz

## 8.4.3 Proces odpędzania NH<sub>3</sub>

### Opis

Tabela 8.15 przedstawia przegląd recyklingu całkowitego w procesie odpędzania NH<sub>3</sub>. Kluczowym elementem tej technologii jest usuwanie pozostałości karbaminianu z roztworu reakcji przy pomocy odpędzania własnego NH<sub>3</sub> pod wysokim ciśnieniem. W porównaniu z procesami konwencjonalnymi pozwala to zaoszczędzić znaczną ilość energii do rozkładu w niskim ciśnieniu oraz dekompresji czynników wracających do procesu.

Sekwencja procesu	Etapy i warunki	
Reaktor	Stosunek NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	3,5
	Temperatura	170 °C
	Ciśnienie	150 bar
Odpędzanie NH <sub>3</sub> oraz recykling pod wysokim ciśnieniem	Kolumna odpędowa pod wysokim ciśnieniem (NH <sub>3</sub> podawany przez kolumnę odpędową lub odpędzanie własne)	
	Kondensator pod wysokim ciśnieniem	
Rozkład karbaminianu	Destruent wstępny	
	Destruent 1	17 bar
	Destruent 2	4,5 bar
Recykling karbaminianu	Kondensacja	
Recykling NH <sub>3</sub>	Kondensacja	

Gaz przepłukiwania (z rozkładu)	Poddawany obróbce w płuczce dwustopniowej, roztwory NH <sub>3</sub> wracają do procesu	
Tężenie	Rozkład w próżni	Obróbka kondensatu (desorpcja, hydrolizacja parą o ciśnieniu 25 bar, hydrolizacja parą o ciśnieniu 70 bar)
	Parowanie	
	Granulacja kolumnowa	

**Tabela 129: Przykład recyklingu całkowitego w procesie odpędzania NH<sub>3</sub> [121] German UBA, 2001]**

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- umożliwia prawie całkowite odzyskanie surowców
- oszczędność energii w porównaniu z procesami konwencjonalnymi

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media w porównaniu z innymi procesami produkcji mocznika.

### **Dane operacyjne**

Patrz Tabela 8.14.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Technologia odpędzania NH<sub>3</sub> jest obecnie jedną z częściej stosowanych w zakładach produkujących mocznik.

### **Ekonomia**

Brak dostępnych informacji

### **Podstawa wdrażania**

Poprawa wydajności w porównaniu z procesami konwencjonalnymi..

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 126, Snamprogetti, 1999, 128, EFMA, 2000], Yara, Brunsbuttel; AMI, Linz

## 8.4.4 Proces izobaryczny z podwójną recyrkulacją (IDR)

### Opis

W procesie tym synteza mocznika zachodzi pod ciśnieniem 180 – 200 bar oraz w temperaturze 185 – 190 °C. Stosunek  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  wynosi w przybliżeniu 3,5 – 4, co przynosi około 70 % konwersję  $\text{CO}_2$  w każdym przejściu.

Większość materiałów znajdujących się w odcieku z reaktora, które nie przeszły konwersji, zostaje oddzielona przy użyciu ogrzewania i odpędzania w dwóch sąsiadujących kolumnach odpędowych pracujących w tym samym ciśnieniu co reaktor i ogrzewanych parą o ciśnieniu 25 bar. Karbaminian zostaje rozdzielony w pierwszej kolumnie odpędowej, a pozostały  $\text{NH}_3$  zostaje usunięty w drugiej kolumnie odpędowej przy użyciu  $\text{CO}_2$  jako czynnika odpędzającego. Opary z pierwszej kolumny odpędowej zostają podane bezpośrednio do reaktora, a opary z drugiej kolumny zostają podane najpierw przez kondensor karbaminianu. Ciepło kondensacji zostaje odzyskane pod postacią pary o ciśnieniu 7 bar i wykorzystywane jest na kolejnych etapach procesu.

Przez drugą kolumnę odpędową przechodzi całość dwutlenku węgla podawanego do instalacji, a tylko 40 % amoniaku podawane jest do kondensora karbaminianu. Pozostała część przechodzi bezpośrednio do reaktora, aby kontrolować temperaturę. Opary bogate w amoniak z pierwszej kolumny odpędowej podawane są bezpośrednio do reaktora mocznika. Opary bogate w dwutlenek węgla z drugiej kolumny odpędowej wracają do reaktora przez kondensor karbaminianu, zostają nawodnione roztworem karbaminianu odzyskanego z układów operujących w średnim ciśnieniu.

Ciepło kondensacji zostaje odzyskane w postaci pary o ciśnieniu 7 bar, po czym jest wykorzystywane na niższym szczeblu procesu. Roztwór mocznika, który opuszcza pętlę IDR zawiera nieprzereagowany amoniak, dwutlenek węgla oraz karbaminian. Pozostałości te zostają rozłożone i odparowane w trzech kolejnych destylatorach ogrzewanych parą o średnim ciśnieniu oraz odzyskaną parą o niskim ciśnieniu. Następnie opary zostają skondensowane w roztworze karbaminianu i wracają do pętli syntezy. Roztwór mocznika opuszczający proces rozpadu w niskim ciśnieniu do dalszego stężania podawany jest do kolejnych parowników próżniowych, w wyniku czego powstaje stop mocznika gotowy do granulacji kolumnowej lub mechanicznej.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- umożliwia prawie całkowite odzyskanie surowców
- oszczędność energii w porównaniu z procesami konwencjonalnymi

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media w porównaniu z innymi procesami produkcji mocznika.

### Dane operacyjne

Patrz opis.

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne.

### Ekonomia

Brak dostępnych informacji

### **Podstawa wdrażania**

Poprawa wydajności w porównaniu z procesami konwencjonalnymi.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[52, infoMil, 2001, 128, EFMA, 2000], Yara, Ferrara, Zakłady Azotowe Puławy, Puławy.

## **8.4.5 Bezpieczne wymywanie NH<sub>3</sub> ze strumienia czynników obojętnych**

### **Opis**

W celu usunięcia NH<sub>3</sub> ze strumienia obojętnego gazu przepłukiwania powstającego w czasie syntezy mocznika w bezpiecznych warunkach stworzono specjalną metodę wymywania. Proces ten składa się z wymywania czynników obojętnych wodą z dodatkiem łatwopalnego gazu, na przykład gazu ziemnego, w takiej ilości, że skład gazu utrzymywany jest na bezpiecznym poziomie niegrożącym wybuchem. Wymyte czynniki obojętne zostają przekazane do palnika wraz z gazem ziemnym.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- redukcja emisji NH<sub>3</sub>
- odzyskiwanie NH<sub>3</sub>
- odzyskiwanie ciepła z wodoru.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie zależy od:

- dostępności łatwopalnego gazu o odpowiednim ciśnieniu na miejscu, w zakładzie
- dostępności układu odzyskiwania NH<sub>3</sub>
- możliwości wykorzystania strumienia gazu, który powstaje w procesie, jako paliwa, na przykład zasilającego kocioł.

### **Ekonomia**

Można przyjąć, że technika przyniesie oszczędności.

### **Podstawa wdrażania**

Redukcja emisji NH<sub>3</sub> oraz odzyskiwanie energii z gazu obojętnego.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

YARA, Ferrara.

## 8.4.6 Przekierowanie drobin do stężonego roztworu mocznika

### Opis

Kiedy stosuje się granulację, jako jedną z technik wykończeniowych, produkt niewymiarowy wraca do granulatora, tworząc podstawę kolejnych granulek. Pył bardzo często oddziela się po wyjściu z granulatora i podaje z powrotem do instalacji, gdzie zasysany jest wraz z powietrzem fluidyzującym do płuczki, po czym trafia do rozcieńczonego roztworu, który zostaje stężony w procesie odparowywania. Można również *przekierować pył do stężonego roztworu zamiast do granulatora* [52, infoMil, 2001].

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- oszczędność energii

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji.

### Zastosowanie

Technika ma zastosowanie we wszystkich zakładach produkcji mocznika wykorzystujących proces zagęszczania.

Zakład YARA Sluiskil wprowadził tę technikę w 1999 i dzięki temu oszczędza około 32000 ton pary rocznie [52, infoMil, 2001].

### Ekonomia

Koszt projektu w 1999 roku wyniósł EUR 143000.

### Podstawa wdrażania

Oszczędności.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[52, infoMil, 2001], YARA, Sluiskil.

## 8.4.7 Modernizacja tradycyjnych zakładów z wprowadzeniem technologii odpędzania

### Opis

Modernizacja tradycyjnych zakładów z wprowadzeniem technologii odpędzania obejmuje jedną lub kilka z poniższych zmian:

- zwiększenie wydajności produkcji końcowej
- zmniejszenie zużycia mediów
- możliwe zmniejszenie zanieczyszczeń
- obniżenie kosztów utrzymania
- zwiększenie stosunku liczby dni pracy zakładu do liczby dni w roku.

Tabela 8.16 przedstawia przykłady modernizacji tradycyjnych zakładów z wprowadzeniem technologii odpędzania, a Tabela 8.17 przedstawia studium przykładów projektów modernizacji.

	Przykład 1	Przykład 2	
Wydajność przed / po modernizacji	1620 / 2460	1065 / 1750	t/dzień
Oszczędność energii	30 %		na każdą tonę mocznika
Zużycie pary przed / po modernizacji		1,6 / 1	t/t mocznika
Zużycie wody chłodzącej przed / po modernizacji		100 / 73	m <sup>3</sup> /t mocznika
Spreżanie CO <sub>2</sub>	Nowy kompresor odśrodkowy		
Instalacja wysokociśnieniowej kolumny odpędowej	Poprawiony ACES	Stamicarbon	
Instalacja kondensora	VSCC <sup>x</sup>	skraplacz <sup>x</sup>	
Wysokociśnieniowe pompy NH <sub>3</sub>	Pominięcie recyklingu NH <sub>3</sub> , niższe wymagania odnośnie pompowania pomimo większej wydajności		
Reaktor syntezowy	Wyłożony stalą zawierającą 25Cr-22Ni-2Mo		
	Instalacja przegród	Instalacja półek	
	Ciągła kontrola stosunku N/C		
<sup>x</sup> patrz również Sekcja 8.4.9			

**Tabela 130: Przykłady modernizacji tradycyjnych zakładów z wprowadzeniem technologii odpędzania [123, Toyo, 2003, 124, Stamicarbon, 2004]**



	Istniejący zakład	Przykład 2 Możliwość modernizacji	Przykład 3 Możliwość modernizacji
Wybrane elementy	Konwencjonalna krystalizacja, granulacja wieżowa w ciągu naturalnym	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , odparowanie próżniowe, granulacja wieżowa z wykorzystaniem wiatraka, obróbka kondensatu procesowego	Odpędzanie CO <sub>2</sub> , odparowanie próżniowe, granulacja mechaniczna, obróbka kondensatu procesowego
Zużycie energii w GJ/t mocznika			
Para	4,6	3,1	3,1
Energia elektryczna	0,9	0,7	0,8
Łącznie	5,5	3,8	3,9

**Tabela 131: Studium zużycia pary i energii elektrycznej w przykładowych projektach modernizacji**  
[122, Toyo, 2002]

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- możliwość obniżenia zużycia pary (patrz również Tabela 8.5)
- możliwość znacznego obniżenia zużycia energii elektrycznej
- możliwość znacznego obniżenia zużycia wody.

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji.

### Zastosowanie

Technika ma zastosowanie w istniejących zakładach wykorzystujących recykling całkowity. Wiele firm oferujących tę technologię twierdzi, że ich kolumny odpędowe są kompatybilne z różnymi istniejącymi układami.

### Ekonomia

Wysokie koszty inwestycyjne zwracają się dzięki:

- zwiększonej wydajności, biorąc pod uwagę dodatkową wydajność stężania CO<sub>2</sub> oraz dodatkową wydajność wykańczania produktów
- niższe zapotrzebowanie na media
- niższe koszty utrzymania
- zwiększenie stosunku liczby dni pracy zakładu do liczby dni w roku.

### Podstawa wdrażania

Zwiększenie wydajności produkcji

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[52, infoMil, 2001, 123, Toyo, 2003, 124, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999]

- Sichuan Chemical Works Ltd przeprowadziło modernizację zakładu Toyo TR-Ci wprowadzając poprawiony układ ACES w 2004 roku
- PIC Kuwait przeprowadziło modernizację konwencjonalnego zakładu o wydajności 1065 t/dzień, dzięki czemu wydajność wzrosła do 1750 t/dzień, wprowadziło technologię odpędzania CO<sub>2</sub> oraz skraplacz w 2004 roku.

## 8.4.8 Integracja cieplna w instalacjach odpędzania

### Opis

Integracja cieplna między układem syntezowym a układami niższego szczebla pomaga obniżyć wymagania energetyczne. Para o średnim ciśnieniu zostaje dostarczona do syntezy w celu rozłożenia i oddzielenia nadmiaru NH<sub>3</sub> oraz karbaminianu w kolumnie odpędzania. Mieszanka odpędzonego CO<sub>2</sub> oraz NH<sub>3</sub> zostaje podana do kondensora karbaminianu, a para kondensacyjna zostaje odzyskana pod postacią niskociśnieniową lub poprzez wymianę ciepła między procesami w układach rozkładu w średnim i niskim ciśnieniu oraz na etapie odparowywania. W zależności od stopnia integracji, zakład produkcji mocznika przekazuje parę o niskim ciśnieniu.

Patrz również Sekcja 8.4.7 „Modernizacja tradycyjnych zakładów z wprowadzeniem technologii odpędzania”

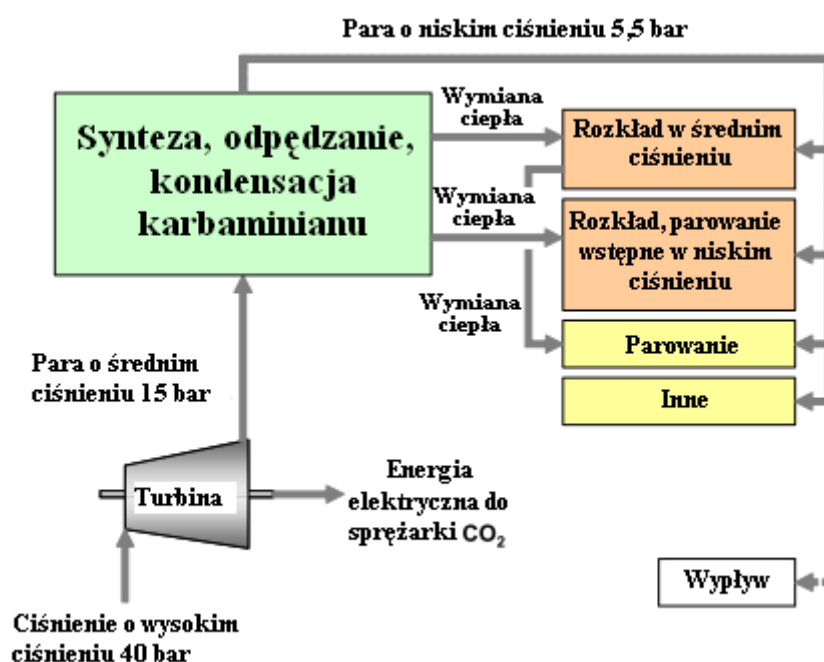


Tabela 132: Przykład integracji cieplnej w zakładzie odpędzania wykorzystującym całkowity recykling

Wymiana ciepła: wymiana ciepła między procesami

W oparciu o [124, Stamicarbon, 2004]. Podobnie w: [122, Toyo, 2002, 126, Snamprogetti, 1999]

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- obniżone zapotrzebowanie energetyczne

W nowoczesnym zakładzie wykorzystującym całkowity recykling konwersja amoniaku do mocznika w stanie stałym wymaga 3,3 GJ/t mocznika. Zakłada się, że

średnie zapotrzebowanie w zakładach europejskich wynosi 4,1 GJ/t mocznika [107, Kongshaug, 1998].

#### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

#### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

#### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

#### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji, ale można spodziewać się znacznych oszczędności.

#### **Podstawa wdrażania**

Zmniejszenie kosztów energii.

#### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[122, Toyo, 2002, 14, Stamicarbon, 2004, 126, Snamprogetti, 1999]

## 8.4.9 Kondensacja połączona z reakcją w jednym naczyniu.

### Opis

W przypadku kondensacji połączonej z reakcją w jednym naczyniu możliwe są dwie konfiguracje:

kolumna odpędzająca + połączony kondensator/reaktor wstępny + reaktor (częściej spotykana w przypadku modernizacji)

kolumna odpędzająca + połączony kondensator/reaktor (częściej spotykana w przypadku nowych zakładów).

**Reaktor basenowy.** Gazy wylotowe z kolumny odpędzającej zostają skondensowane w poziomym kondensatorze zanurzonym, który jest nieodzowną częścią reaktora mocznika. W ten sposób można przeprowadzić dwa etapy, tzn. kondensację i odwadnianie, w jednym naczyniu. Kolumna odpędzająca CO<sub>2</sub> pozostaje bez zmian, ale gazy odlotowe z kolumny wraz z roztworem karbaminianu oraz surowcem amonowym wprowadzane są do reaktora basenowego. Faza ciekła jest dokładnie wymieszana przez gazy z kolumny odpędzającej. Ciepło z kondensacji zostaje wykorzystane pomocniczo w reakcji odwodnienia oraz do tworzenia pary w układzie rurek. Ciśnienie wytworzonej pary kontroluje tempo kondensacji. Część reaktora basenowego wyposażona w układ rurek jest sekcją kondensacyjną reaktora, przy czym drugą sekcję można nazwać częścią, w której zachodzi reakcja. Ciśnienie po stronie płaszcza reaktora wynosi 140 bar, temperatura u wylotu reaktora wynosi 185 °C [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

**Kondensator basenowy.** Można również zainstalować tylko kondensator basenowy. W zasadzie jest to poziome naczynie z zanurzonym układem rurek w kształcie litery U. produkuje się go ze stali węglowej, części wewnętrzne i wyłożenie ze stali nierdzewnej. Gazy odpędzające zostają skondensowane w basenie cieczy po stronie płaszcza, a para o niskim ciśnieniu tworzy się po stronie rurki. Zastosowanie odpowiedniego czasu przebywania pozwala reakcji rozpadu karbaminianu amonu do mocznika i wody przebiegać aż do 60 % równowagi chemicznej. Temperatura kondensacji po stronie płaszcza jest wysoka ze względu na tworzenie się składników wysokowrzących – mocznika i wody – co w efekcie prowadzi do dużych różnic temperatur wymiennika. Tworzenie się bąbelków gazu zapewnia wysoki stopień turbulencji i większą powierzchnię wymiany masy i ciepła. Oba te zjawiska prowadzą do większej wymiany ciepła [52, infoMil, 2001, 124, Stamicarbon, 2004].

**Pionowy zanurzony kondensator karbaminianu (VSCC/ACES21).** Gazy odpędzające z kolumny odpędzającej prowadzone są do poziomego zanurzonego kondensatora karbaminianu, gdzie NH<sub>3</sub> oraz CO<sub>2</sub> zostają skondensowane tworząc karbaminian amonu oraz mocznik po stronie płaszcza. Ciepło kondensacji zostaje odzyskane tworząc para pod niskim ciśnieniem po stronie rurki. Na górze kondensatora karbaminianu znajduje się złoże z wypełnieniem służące do absorpcji nieskondensowanego NH<sub>3</sub> oraz CO<sub>2</sub> w roztworze karbaminianu (pochodzącym z układu średniego ciśnienia). Mocznik jest częściowo tworzony w kondensatorze karbaminianu, a reakcja dobiega końca w reaktorze [122, Toyo, 2002, 123, Toyo, 2003].

Korzyści techniczne płynące z zastosowania połączonego kondensatora/reaktora obejmują:

- znacznie lepszy transfer ciepła w układzie rurek reaktora/kondensatora niż w przypadku kondensatorów wykorzystujących spływanie cieczy
- przegrody zapobiegające mieszaniu wstecznemu
- wyeliminowanie reakcji odwrotnej w pętli syntezowej

- ograniczenie wrażliwości syntezy na odchylenia w stosunku N/C

Korzyści techniczne płynące z zastosowania kondensora/reaktora wstępnego obejmują:

- obniżenie objętości reaktora mocznika lub zwiększenie wydajności reaktora
- mniejszą powierzchnię wymiany ciepła
- poziomą budowę, która stwarza wiele możliwości strukturalnych
- zmniejszenie korozji naprężeniowej
- wyższą elastyczność pracy.

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- stosując reaktor basenowy można osiągnąć emisję amoniaku na etapie syntezowym sięgającą 2,5 g/t gotowego produktu (<700 mg/m<sup>3</sup>)
- możliwa jest oszczędność energii

#### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

#### **Zastosowanie**

Połączenie kondensora/reaktora znajduje zastosowanie głównie w nowych zakładach. Instalacja tego typu reaktora w istniejącym zakładzie może być nieopłacalna. Połączenie kondensora/reaktora wstępnego jest rozwiązaniem o zastosowaniu ogólnym.

#### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji. Instalacja połączonego kondensora/reaktora w istniejącym zakładzie może być nieopłacalna. Oszczędności można uzyskać zwiększając wydajność oraz obniżając zużycie mediów.

#### **Podstawa wdrażania**

Zwiększenie wydajności reaktora.

#### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[132, Stamicarbon, 2001], [52, infoMil, 2001], [122, Toyo, 2002], [123, Toyo, 2003], [124, Stamicarbon, 2004], [125, Stamicarbon, 2003], [127, Toyo, 2006], [129, Stamicarbon, 2006], [130, Uhde, 2004], [131, Toyo, 2002].

DSM Geleen (1998, 525 kiloton/rok): reaktor basenowy  
Karnaphulli Fertilisers Company, Bangladesz: kondensator basenowy  
P.T. Pupuk Kujang, Indonezja: ACES21  
Sichuan Chemical Works, Chiny: ACES21

## 8.4.10 Obniżenie do minimum emisji NH<sub>3</sub> z granulacji

### Opis

Płynny mocznik podawany do układu zateżania pod postacią stopu lub stężonego roztworu zawiera niewielką ilość rozpuszczonego NH<sub>3</sub>. Jego źródłem jest pozostałość węglanu amonu, produktów rozkładu oraz dimeryzacji, w wyniku której powstaje biuret. Pozostałość NH<sub>3</sub> zostaje odpędzona/wyplukana w czasie zateżania i wydalona wraz z powietrzem chłodzącym do powietrza.

Formaldehyd w stanie gazowym odparowany z drobnej mgiełki podawanej do strumienia gorącego powietrza w wentylatorze granulatora łatwo wchodzi w reakcję z odpędzonym NH<sub>3</sub> tworząc HMTA (heksametylenoczteroaminę). W tak suchym i gorącym środowisku jest to reakcja uprzywilejowana w przeciwieństwie do standardowej reakcji mocznika z formaldehydem, która przeważałaby na etapie słabego roztworu mocznika w czasie płuczki na niższym szczeblu produkcji. Nietrwały związek HMTA rozcieńcza się w rozcieńczonym płynie płuczkowym (w tym przykładzie jest to kondensat wód technologicznych) i podaje się go z powrotem do układu stężania próżniowego, gdzie rozkłada się on na NH<sub>3</sub> oraz formaldehyd. Formaldehyd pozostaje w roztworze, gdzie reaguje z dużą ilością mocznika i w końcu staje się jednym z dodatków do granulacji. NH<sub>3</sub> powraca do układu syntezy mocznika dzięki absorpcji w kondensacie wód technologicznych. Formaldehyd ostatecznie trafia do gotowego mocznika, którego jest standardowym dodatkiem.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- obniżenie emisji NH<sub>3</sub> o 50 %

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media, jeśli przyjmie się, że formaldehyd i tak by wystąpił jako standardowy dodatek.

### Dane operacyjne

Patrz opis.

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne.

### Ekonomia

Brak dostępnych informacji.

### Podstawa wdrażania

Obniżenie poziomów emisji.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[133, Hydro Fertilizer Technology, 2000], YARA, Sluiskil and Incitec, Brisbane

## 8.4.11 Obróbka gazów odpadowych z granulacji kolumnowej i mechanicznej

### Opis

W nowoczesnych zakładach produkcji mocznika zanieczyszczenia powstają głównie na końcowym etapie produkcji, w czasie granulacji kolumnowej lub mechanicznej. W obu przypadkach ilość zanieczyszczeń (0,4 – 0,6 całości surowca) przewyższa nakład zanieczyszczeń z sekcji mokrej zakładu przynajmniej o jeden rząd wielkości (0,005 – 0,05 % całości surowca). Na końcowym etapie produkcji (niezależnie czy jest to granulacja kolumnowa czy mechaniczna) ogromna ilość powietrza wchodzi w kontakt z gorącym roztworem mocznika oraz mocznikiem w stanie stałym, dlatego gazy odpadowe są nasycone  $\text{NH}_3$  oraz pyłem. Porównując granulację kolumnową i mechaniczną pod względem obróbki gazu odpadowego dochodzimy do następujących wniosków:

- bryłki mocznika mogą być bardziej odpowiednie do niektórych celów przemysłowych
- wysokie koszty obróbki stoją w opozycji do głównej zalety granulacji kolumnowej – niskich kosztów
- granulacja mechaniczna wymaga mniej powietrza
- pył z granulacji mechanicznej jest grubszy, co ułatwia jego usuwanie.

Wydajność usuwania  $\text{NH}_3$  zależy głównie od stosowanego czynnika płuczkowego (płuczka kwasowa lub wodna) oraz liczby etapów absorpcji. Płyn płuczkowy zawierający  $\text{NH}_3$  oraz pył mocznikowy może powrócić do procesu mocznikowego w przypadku płuczki wodnej.

Źródło	Rodzaj obróbki	Osiągalne poziomy w $\text{mg}/\text{Nm}^3$		Odniesienia
		Pył	$\text{NH}_3$	
Granulacja kolumnowa	(brak obróbki)	60 - 130	70 - 140	b
	Płuczka kwasowa, do 350000 $\text{Nm}^3/\text{h}$	15 - 23	3 - 9	b
	Płuczka, 1 kWh/1000 $\text{Nm}^3$	25 - 30 <sup>x</sup>		a
		15	20 <sup>xx</sup>	f
	Płuczka wodna	55	30	e
	Płuczka z wypełnieniem	30		d
Granulacja mechaniczna		30	30 <sup>xx</sup>	c
	Płuczka z wypełnieniem	30		d
	Płuczka wodna, lekko kwasowa	do 30	10 - 20	g
		15	20 <sup>xx</sup>	f

<sup>x</sup> można osiągnąć niższe poziomy, ale w połączeniu z wysokim spadkiem ciśnienia oraz wysokim zużyciem energii  
<sup>xx</sup> wliczając płuczkę kwasową  
a [129, Stamicarbon, 2006]  
b [9, Austrian UBA, 2002], średnie wartości, dopuszczalny poziom w obu przypadkach wynosi 30  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , płuczka kwasowa  
c [130, Uhde, 2004], wymagania procesowe  
d [127, Toyo, 2006]  
e [121, German UBA, 2001]  
f [126, Snamprogetti, 1999]  
g SKW Piesteritz

**Tabela 133: Przegląd obróbki gazów odpadowych na końcowym etapie produkcji mocznika**





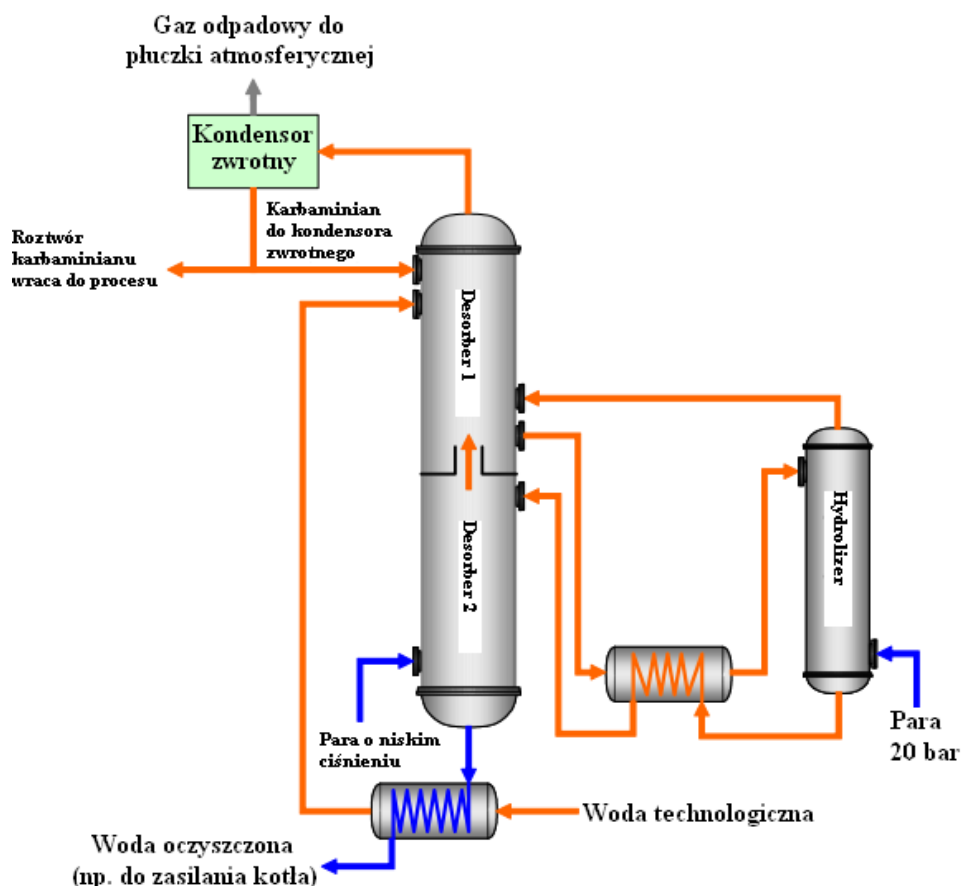
## 8.4.12 Obróbka wody technologicznej

### Opis

Zakład produkcji mocznika o wydajności 1000 t/dzień produkuje w przybliżeniu 500 m<sup>3</sup> wody technologicznej dziennie. Głównym źródłem tej wody jest reakcja syntezy, w czasie której powstaje 0,3 tony wody na każdą tonę gotowego mocznika. Innymi źródłami wody są wyrzucana para, woda wypłukująca i uszczelniająca oraz para wykorzystywana w oczyszczalni ścieków.

Rysunek 8.4 przedstawia przykład oczyszczalni ścieków. Ogrzewana woda technologiczna podawana jest do desorbera 1, w którym przy użyciu strumienia gazu z desorbera 2 oraz hydrolizatora usuwane są NH<sub>3</sub> i CO<sub>2</sub>. Płyn opuszczający desorber 1 na dnie jest ogrzewany wstępnie i podawany pod ciśnieniem na szczyt hydrolizera. Na dole wtłaczana jest para. W takich warunkach mocznik ulega rozpadowi, a gazy poddawane są odpędzaniu przeciwnieprądowemu. Opary trafiają do desorbera 1. Płyn wolny od mocznika opuszczający hydrolizera wykorzystuje się do ogrzewania podawanego do niego strumienia, po czym podaje się go, po przeprowadzeniu rozprężania, do desorbera 2, w którym para pod niskim ciśnieniem odpędza pozostałość NH<sub>3</sub> oraz CO<sub>2</sub>. Gaz odlotowy przechodzi do desorbera 1.

Gazy odlotowe z desorbera 1 zostają skondensowane w chłodzonym kondensorze zwrotnym/separatorze. Część oddzielnego płynu zostaje wpompowana z powrotem do desorbera 1, a pozostałość powraca do procesu mocznikowego. Pozostałość NH<sub>3</sub> w gazie odlotowym separatora zostaje odzyskana w absorberze atmosferycznym i również powraca do procesu.



Rysunek 57: Przykład obróbki wody technologicznej [52, infoMil, 2001, 125, Stamicarbon, 2003]

Inne techniki obróbki wody technologicznej obejmują:

- destylację i hydrolizę [52, infoMil, 2001]
- odpędzanie i hydrolizę [52, infoMil, 2001]
- usuwanie CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (destylację, odpędzanie) oraz następującą po nim obróbkę biologiczną [52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001].

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- niższe zużycie wody, jeśli możliwe jest ponowne wykorzystanie wody technologicznej
- niższa emisja zanieczyszczeń do wody (patrz Tabela 8.9, w której przedstawiono osiągalne poziomy emisji)
- ponowne wykorzystanie NH<sub>3</sub> oraz CO<sub>2</sub> w procesie.

#### **Efekty cross-media**

- zużycie energii.

#### **Dane operacyjne**

Patrz opis.

#### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Połączenie techniki z obróbką biologiczną znajduje zastosowanie tylko jeśli dostępne są źródła C oraz równoważniki zobojętniania, na przykład w przypadku obróbki połączonej w miejskiej oczyszczalni ścieków [52, infoMil, 2001].

#### **Ekonomia**

Brak konkretnych danych.

#### **Podstawa wdrażania**

Korzyści środowiskowe.

#### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[52, infoMil, 2001, 121, German UBA, 2001, 125, Stamicarbon, 2003, 126, Snamprogetti, 1999, 127, Toyo, 2006]

- [125, Stamicarbon, 2003] przedstawia 36 zakładów wykorzystujących hydrolizację przeciwwprądową
- wszystkie zakłady produkcji mocznika w Holandii poddają obróbce całość wody technologicznej i częściowo ją wykorzystują
- Zakład Sichuan Chemical Works Ltd w procesie modernizacji wprowadził nowy układ hydrolizacja/desorpcji
- Zakład SKW Piesteritz wykorzystuje usuwanie CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> oraz obróbkę biologiczną
- Zakład BASF wykorzystuje odpędzanie i wykorzystuje ponownie oczyszczoną wodę w kolumnie chłodzącej.

### 8.4.13 Monitorowanie kluczowych parametrów produkcji

#### Opis

Monitorowanie kluczowych parametrów produkcji stwarza solidne podstawy do poprawy strategii i umożliwia przeprowadzenie analizy porównawczej. Patrz Tabela 8.19, w której przedstawiono przegląd kluczowych parametrów produkcji mocznika.

			Poziom	
Surowce	NH <sub>3</sub>	Łącznie		t/dzień
		Ciśnienie		bar
		Faza		ciekła lub gazowa
	CO <sub>2</sub>	Łącznie		t/dzień
		Ciśnienie		bar
		Faza		t/dzień
	Inne	Łącznie		t/dzień
		Wyszczególnienie		np. powietrze do pasywacji
		Warunki		np. ciśnienie
Zużyte media	Energia elektryczna			MWh/dzień
	Para 1	Temperatura		°C
		Ciśnienie		bar
		Ilość		t/dzień
		Powrót		%
	Para 2	Temperatura		°C
		Ciśnienie		bar
		Ilość		t/dzień
		Powrót		%
	Wytworzone media	Energia elektryczna		
Para 4		Temperatura		°C
		Ciśnienie		bar
		Ilość		t/dzień
Para 5		Temperatura		°C
		Ciśnienie		bar
		Ilość		t/dzień
Kondensat		Temperatura		°C
	Ciśnienie		t/dzień	
Gotowe produkty	Mocznik	Łącznie		t/dzień
		Zawartość		% w/w
		Temperatura		°C
	Woda	Łącznie		t/dzień
		NH <sub>3</sub>		% w/w
		Temperatura		°C
	Inne	Łącznie		t/dzień
		Wyszczególnienie		% w/w
Przypis: Zużycie energii nie obejmuje granulacji kolumnowej oraz/lub mechanicznej				

**Tabela 134: Przykładowy zestaw kluczowych parametrów produkcji mocznika**  
Kwestionariusz do analizy porównawczej (Process Design Center)

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Monitorowanie kluczowych parametrów produkcji stwarza solidne podstawy do poprawy strategii.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

### **Ekonomia**

Brak dostępnych danych.

### **Podstawa wdrażania**

Analiza porównawcza..

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

AMI, Linz

#### **8.4.14 RSM: odpędzanie CO<sub>2</sub> przy częściowym recyklingu**

##### **Opis**

W procesie odpędzania CO<sub>2</sub> przy niepełnym recyklingu nieprzereagowany NH<sub>3</sub> oraz CO<sub>2</sub> z odpędzanego roztworu mocznika, wraz z gazami z jednostki oczyszczania wody, zostają przekazane w celu konwersji w roztwór RSM.

W zakładach tych produkcja RSM jest integralną częścią kompleksu nawozowego. RSM z układów odpędzania, maszyn przesiewających, itd. zostaje przekazany do głównego układu RSM, gdzie dokonuje się poprawek jakości.

##### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Znaczne oszczędności zużycia mediów ze względu na pominięcie niektórych procesów wykończeniowych mocznika.

##### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

##### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji..

##### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

##### **Ekonomia**

Brak konkretnych danych, ale można przyjąć, że technika przynosi oszczędności.

##### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności wynikające z pominięcia niektórych procesów wykończeniowych.

##### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[9, Austrian UBA, 2002, 128, EFMA, 2000]

### **8.5 Najlepsze dostępne techniki przy produkcji mocznika i RSM**

W myśl BAT należy wprowadzać powszechnie dostępne najlepsze techniki podane w Sekcji 1.5.

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących magazynowania należy stosować najlepsze dostępne techniki podane w [5, European Commission, 2005].

W myśl BAT należy poprawiać wydajność środowiskową działu wykończeniowego stosując jedną z poniższych technik lub ich kombinację:

- chłodnice wykorzystujące zespoły płytowe (patrz Sekcja 7.4.5)
- przekazywanie drobin mocznika do stężonego roztworu mocznika
- wybór odpowiedniego rozmiaru sit i młynów (walcowych lub łańcuchowych)
- zastosowanie zbiorników wyrównawczych

Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

- zastosowanie bieżących pomiarów oraz kontroli składu granulometrycznego gotowego produktu.

W myśl BAT należy ograniczać całkowite zużycie energii przy produkcji mocznika wykorzystując jedną z poniższych technik lub ich kombinację:

- w przypadku istniejących instalacji odpędzania, ciągle stosowanie technologii odpędzania
- w przypadku nowych instalacji, zastosowanie procesów odpędzania przy całkowitym recyklingu (patrz Sekcje 8.4.1, 8.4.3 oraz 8.4.4)
- w przypadku istniejących instalacji konwencjonalnego recyklingu całkowitego, tylko, jeśli wystąpi znaczny wzrost wydajności zakładu – zastosowanie odpędzania przy całkowitym recyklingu (patrz Sekcja 8.4.7)
- zwiększenie integracji cieplnej węzłów odpędzania (patrz Sekcja 8.4.8)
- połączona technologia kondensacji i reakcji (patrz Sekcja 8.4.9).

W myśl BAT należy całość gazów odpadowych poddawać obróbce płuczkowej, biorąc pod uwagę obniżony poziom grożący wybuchem, oraz podawać roztwory amoniaku z powrotem do procesu (patrz na przykład Sekcja 8.4.5).

W myśl BAT należy obniżyć emisję amoniaku i pyłu z granulacji kolumnowej i mechanicznej oraz obniżyć poziom emisji do 3035 mg/Nm<sup>3</sup>, na przykład stosując płuczkę lub optymalizując warunki pracy kolumn granulacji lub wykorzystując ponownie płyny płuczkowe na miejscu w zakładzie (patrz Sekcja 7.4.11). Jeśli płyn płuczkowy można wykorzystać ponownie to lepiej użyć go w płuczce kwasowej, jeśli nie będzie to możliwe – w płuczce wodnej. Optymalizacja poziomów emisji do poziomów, o których mowa powyżej zakłada się, że poziom emisji rzędu 15 – 55 mg/Nm<sup>3</sup> osiąga się nawet przy wykorzystaniu płuczki wodnej.

Wszędzie tam, gdzie woda technologiczna poddawana lub niepoddawana obróbce nie jest wykorzystywana, w myśl BAT należy tę obróbkę przeprowadzić, na przykład przy pomocy desorpcji lub hydrolizy, oraz osiągać poziomy podane w Tabeli 8.20 (patrz Sekcja 8.4.12). Jeśli w istniejących zakładach poziomów tych nie można osiągnąć, w myśl BAT należy zastosować kolejny proces obróbki biologicznej.

		NH <sub>3</sub>	Mocznik	
Woda technologiczna po przeprowadzeniu oczyszczania	Nowe zakłady	1	1	ppm w/w
	Istniejące zakłady	<10	<5	

**Tabela 135: Poziomy BAT odnośnie obróbki wody technologicznej z produkcji mocznika**

W myśl BAT odnośnie produkcji mocznika należy monitorować kluczowe parametry produkcji podane w Sekcji 8.4.13.

## 9 Nawozy AN i CAN

### 9.1 Informacje ogólne

**Azotan amonu (AN)** znajduje szerokie zastosowanie jako nawóz azotowy. Głównymi produktami występującymi na rynku są: roztwór azotanu amonu, azotan amonu zawierający od 33,5 do 34,5 % azotu oraz azotan wapniowo-amonowy zawierający mniej niż 28 % azotu. Produkcja światowa roztworu AN (ANS) wynosi 40 – 45 megaton rocznie.

**Azotan wapniowo-amonowy (CAN)** uzyskuje się mieszając roztwór AN z dolomitem, wapieniem lub węglanem wapnia. Stanowi on jeden z najczęściej stosowanych nawozów w Europie Zachodniej. Zakłady produkcji AN oraz CAN wytwarzają zwykle kilkaset ton nawozów dziennie, a nawet 3600 ton dziennie.

Innymi produktami, również otrzymywanymi przez mieszanie, są **azotan magnezowo-amonowy (MAN)** (otrzymywany przy użyciu stosunkowo wysokiej ilości dolomitu), **azotan siarczanowo-amonowy (ASN)** otrzymywany przez dodanie  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  lub  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz nawozy NS (głównie na bazie gipsu).

Produkty nawozowe muszą spełniać wymagania Rozporządzenia 2003/2003/WE. Nawozy AN oraz CAN zawierające większe niż określone w rozporządzeniu ilości azotanu amonu uznawane są za substancje o właściwościach utleniających w zaleceniach ONZ w sprawie transportu.

Kraj	Firma	Miejsce	Rok założenia	Wydajność w kt/rok	Uwagi
Austria	Agrolinz	Linz	1989	630	
Belgia	BASF	Antwerp	1990	650	
Republika Czeska	Lovochemie	Lovosice	1991	415	
Francja	Grande Paroisse	Mazingarbe	1971	250	
Niemcy	Yara	Rostock	1985	633	Linia 1
		Rostock	1985	633	Linia 2
Litwa	Achema	Jonava	2003	415	Nieznany stan
Holandia	DSM	Geleen	1979	1150	
			1993		
Polska	Anwil	Włocławek	2000	500	
	Zakłady Azotowe	Kędzierzyn	1987	616	
	Zakłady Azotowe	Tarnów	1965	360	
Portugalia	Adubos	Alverca	1961	290	
Słowacja	Chemko Strazske	Straske	1997	75	
	Duslo	Sala Nad Vahom	1976	500	
Hiszpania	Fertiberia	Aviles	1970	250	
Szwajcaria	Lonza	Visp	1982	120	Liczba zakładów oraz status nieznane

**Tabela 136: Zakłady produkcji CAN w Unii Europejskiej, stan na lipiec 2006 roku [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

Kraj	Firma	Miejsce	Rok założenia	Wydajność w kt/rok	Uwagi
Belgia	BASF	Antwerp	1980	300	
	Kemira GrowHow	Tertre	1990	900	
Francja	Grande Paroisse	Grandpuits	1970	300	
		Rouen	1989	550	
		Mazingarbe		150	Zakład przemysłowy
	PEC RHIN	Ottmarsheim	1970	330	
	Yara	Ambes	1990	500	
		Montoir	1972	260	
Pardies		1990	120	Zakład przemysłowy	
Niemcy	Yara	Rostock	1985	65	Zakład przemysłowy
Grecja	PFI	Kavala	1982	300	
Węgry	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	479	
			1991	200	
Włochy	Yara	Ravenna	1970	500	
Litwa	Achema	Jonava	1972	550	Nieznany stan
Holandia	DSM	IJmuiden	1948	550	
			1997		
	Yara	Sluiskil	1983	550	
			1989	1100	
Polska	Anwil	Włocławek	2000	353	
	Zakłady Azotowe	Puławy	1968	1100	
Hiszpania	Fertiberia	Luchana	1974	300	Zakład zamknięto w czerwcu 2006 roku
		Puertollano	1959	215	Zakład zmodernizowano w 1980 roku
		Sagunto	1988	500	
Szwecja	Dyno	Ljungaverk		44	Zakład przemysłowy
	Yara	Koeping	1991	170	Zakład przemysłowy
Wielka Brytania	Kemira GrowHow	Ince	1971	400	Granulacja kolumnowa
	Terra	Billingham	1979	500	
		Severnside	1965	500	

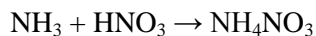
**Tabela 137: Zakłady produkcji AN/CAN w Unii Europejskiej, stan na lipiec 2006 [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**



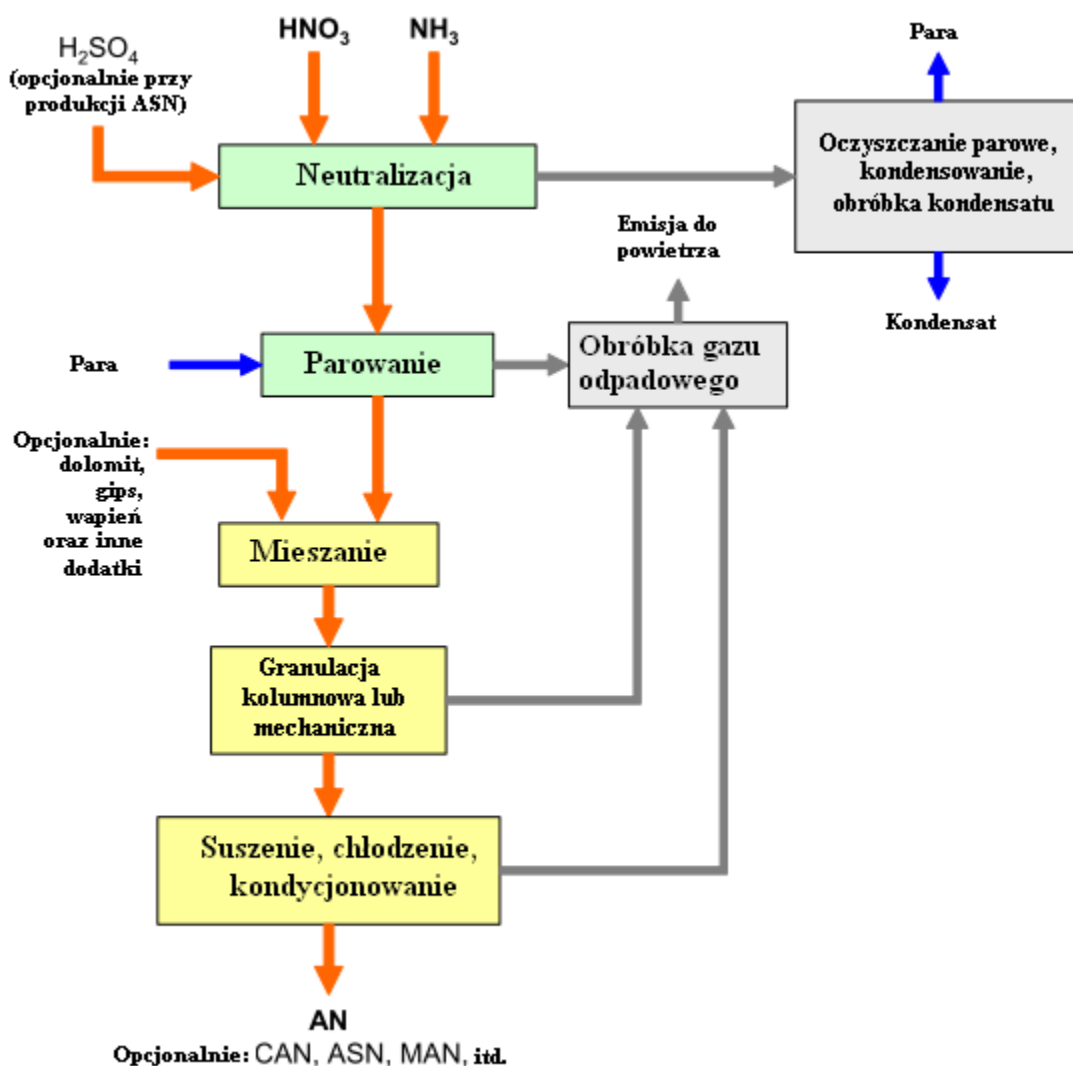
## 9.2 Wykorzystywane procesy i techniki

### 9.2.1 Przegląd

AN ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) jest produkowany w procesie zobojętniania 50 – 70 wt-% wodnego roztworu  $\text{HNO}_3$  gazowym  $\text{NH}_3$ :



Reakcja zachodzi bardzo szybko i jest egzotermiczna. Powstające w niej ciepło jest często wykorzystywane do wytwarzania pary. Otrzymany roztwór AN można stężyć przez odparowywanie. Większość procesów produkcji zakłada się z trzech głównych etapów: zobojętniania, odparowywania oraz zateżenia (granulacja kolumnowa i mechaniczna).



Rysunek 58: Schemat produkcji AN oraz produktów powiązanych

Rysunek powstał w oparciu o [52, infoMil, 2001] oraz o opisy zawarte w [148, EFMA, 2000]

## 9.2.2 Zobojętnianie

W wyniku zobojętniania egzotermicznego  $\text{HNO}_3$  gazowym  $\text{NH}_3$  powstaje ANS (roztwór azotanu amonu) oraz para.  $\text{HNO}_3$  zwykle poddawany jest ogrzewaniu wstępnemu przy użyciu sprzętu odpornego na korozję, zwłaszcza jeśli stężenie kwasu azotowego przy wlocie wynosi 50 – 70 %. Ogrzewanie wstępne przy wykorzystaniu pary lub gorącego kondensatu z procesu AN jest bardziej skutecznym wykorzystaniem nadmiaru ciepła.

Ilość potrzebnego ciepła wstępnego można ocenić na podstawie bilansu energetycznego (bilans entalpii) wykorzystując stężenie  $\text{HNO}_3$  oraz stężenie AN ze zmierzonych danych fizycznych. Zobojętnianie przeprowadza się jedno- lub dwuetapowo. Zobojętnianie dwuetapowe przebiega w niskim pH na pierwszym etapie (warunki kwasowe) oraz w neutralnym pH na drugim etapie. Sprzęt do zobojętniania może pracować w różnych zakresach ciśnienia oraz temperatury. Ciśnienie, temperatura oraz stężenia w przypadku większości procesów zobojętniania są ze sobą powiązane wspólnym punktem wrzenia roztworów AN, a tylko dwie z wymienionych trzech czynników są w pełni niezależne. Na przykład kiedy pracuje się na neutralizatorze w ciśnieniu 4 bar, utrzymując stężenie ANS na poziomie 76 % w/w, temperatura wynosi 180 °C.

Ze względów bezpieczeństwa należy ograniczać temperaturę neutralizatora. W tym celu część stężonej pary można podać z powrotem do zobojętniania. Można również osiągnąć ten sam efekt poprzez ograniczanie mocy kwasu dostarczanego do zobojętniania. Tę samą temperaturę można uzyskać podając 55 %  $\text{HNO}_3$  do neutralizacji. Dlatego w procesie konwencjonalnym nie ma możliwości w pełni wykorzystać kwasu azotowego o wysokim stężeniu do redukcji zawartości wody.

Gaz  $\text{NH}_3$  może zawierać śladowe ilości nieprzereagowanego  $\text{H}_2$  oraz obojętnego  $\text{N}_2$ . Zostają one wywietrzone z układu zobojętniania w odpowiednim momencie w zależności od charakterystyki konkretnego procesu. Kontrola powstających zanieczyszczeń jest bardzo ważna w temperaturze pracy neutralizatora, ponieważ wszelkie awarie mogłyby spowodować znaczne zagrożenie dla środowiska. Niektórzy producenci właśnie z tego powodu nie wykorzystują pozostałości sitowych. Nie należy wykorzystywać recyklingu, jeśli pozostałości sitowe są zanieczyszczone organicznymi dodatkami przeciwbrylającymi. Należy wspomnieć, że kwasowy ANS jest bardziej niestabilny w porównaniu z roztworami zasadowymi.

Wybór odpowiedniego ciśnienia zobojętniania pomaga osiągnąć złoty środek między wymaganiami bezpieczeństwa a wydajnością energetyczną.

Neutralizatorami mogą być kotły, układy obiegowe lub reaktory rurowe. Czynniki wpływającymi na wybór neutralizatora są:

- neutralizator dwustopniowy produkuje większość pary na pierwszym etapie, a emisja  $\text{NH}_3$  ma miejsce głównie na drugim etapie. Dzięki temu ograniczona jest całkowita emisja  $\text{NH}_3$
- neutralizator jednoetapowy jest łatwiejszy w obsłudze i tańszy
- w wyniku zobojętniania w podwyższonym ciśnieniu wytwarzana jest para o wyższej temperaturze, która może być lepiej wykorzystana na niższym szczeblu produkcji, na przykład do parowania lub suszenia
- kontrola neutralizatora jest czynnikiem o wysokim znaczeniu. Współczynnik pH oraz temperatura muszą być ciągle kontrolowane tak, aby uniknąć strat w czasie zobojętniania. Wszystkie układy muszą być zatem wyposażone w kontrolki pH i temperatury, które są niezawodne i muszą być regularnie testowane.

Przykładem neutralizatora jest reaktor rurowy. Reakcja zobojętniania przeprowadzana jest w rurze. Budowa reaktora pozwala na skuteczne mieszanie  $\text{HNO}_3$  oraz  $\text{NH}_3$ , co z kolei pozwala obniżyć do minimum czas przebywania. Zarówno  $\text{NH}_3$  jak i  $\text{HNO}_3$  są ogrzewane wstępnie przy użyciu części pary procesowej wytworzonej w czasie reakcji. Dodawanie surowców zostaje zoptymalizowane przez pomiary przepływu. Z powodu mieszania oraz reakcji, ciśnienie w rurze spada z 4 – 7 bar przy pokrywie reaktora do około 1 bar w następnym zbiorniku oddzielania, gdzie znajduje się wyjście reaktora rurowego. ANS w separatorze spływa na dno, a wytwarzana para się unosi. ANS przelewa się do bufora, gdzie czynnik pH jest automatycznie dostosowywany przy użyciu niewielkiego strumienia  $\text{NH}_3$ . Proces zachodzący w reaktorze rurowym można przeprowadzić 63 %  $\text{HNO}_3$  (ogranym wstępnie do 60 °C) uzyskując 97 % w/w ANS bez konieczności dalszego stężania/parowania.

ANS jest produktem neutralizatora. Jego stężenie różni się w zależności od surowców oraz/lub warunków pracy. Gotowy roztwór można przekazać do składowania bez dalszej obróbki. Jeśli chcemy go wykorzystać do produkcji AN, CAN lub NPK w stanie stałym, należy poddać go stężeniu przez parowanie.

Materiały początkowe do produkcji AN oraz węgla wapnia można uzyskać z procesu nitrofosfatowego (patrz Sekcja 7.4.8).

### 9.2.3 Odparowywanie

ANS zwykle poddaje się stężeniu w parowniku, aż do uzyskania zawartości wody wymaganej w konkretnym przypadku. Zawartość wody zwykle wynosi <1 % w przypadku produktu przechodzącego granulację kolumnową oraz  $\leq 8$  % w przypadku niektórych produktów granulacji mechanicznej.

Para z neutralizatora lub z układu pozyskiwania pary na miejscu jest wykorzystywana jako źródło ciepła do odparowywania. Aby zapobiec rozkładowi AND wykorzystuje się nasyconą parę w kontrolowanej temperaturze. Odparowywanie można przeprowadzić ciśnieniu atmosferycznym lub w próżni. Druga możliwość pozwala na ponowne wykorzystanie pary z neutralizatora, ale jest bardziej kosztowna.

Istnieje szeroki wachlarz układów odparowywania o zastosowaniu przemysłowym i obejmuje wymienniki ciepła płaszczowe, rurowe lub z cyrkulacją oraz parowniki wykorzystujące spływanie cieczy, których zaletą jest praca na niewielkiej objętości oraz krótki czas przebywania. Para powstająca w procesie odparowywania może być zanieczyszczona amoniakiem oraz kroplami azotanu amonu. Techniki oczyszczania obejmują

- separatory kropel, podobne jak w neutralizatorach
- płuczki, podobne jak w przypadku usuwania drobnego pyłu oraz gazów przy produkcji materiałów w stanie stałym
- wykorzystanie pary, która może zostać stężona wykorzystana w układzie do oczyszczania kondensatu neutralizatora.

Gotowy roztwór AN musi być utrzymywany w stężeniu oraz temperaturze, które zapobiegają jego krystalizacji. W celu zminimalizowania objętości ścieków ze sprzętu niższego szczebla może zająć potrzeba ochłodzenia roztworu wychodzącego z parownika.

### 9.2.4 Oczyszczanie pary procesowej

Para procesowa opuszczająca neutralizator może zostać wykorzystana bezpośrednio lub oczyszczona, może również zostać stężona i dopiero po tym oczyszczona. Para może zostać wykorzystana w parowniku albo do ogrzania wstępnego lub odparowania

amoniaku oraz ogrzania wstępnego kwasu azotowego. Do oczyszczania pary wykorzystuje się następujące techniki:

Techniki oddzielania kropeł:

- wkłady odmgławiacza wykonane z siatki drucianej
- separatory wykorzystujące płytki falowe
- separatory wykorzystujące wkłady włókowe, na przykład teflonowe.

Urządzenie płuczkowe

- kolumny z wypełnieniem
- płuczki Venturiego
- nawodnione sito talerzowe.

Emisja AN z neutralizatorów jest bardzo trudna do usunięcia z uwagi na niewielki rozmiar cząsteczek. Można wykorzystać kombinację separatorów kropłowych oraz płuczek. W związku z powyższym do płuczki należy dodać kwasu, zwykle azotowego, w celu zobojętnienia wolnego amoniaku i optymalizacji jego usuwania. Wymiana ciepła między procesami jest lepszym rozwiązaniem w przypadku kondensacji pary. W przeciwnym wypadku potrzebne są wymienniki chłodzone wodą lub powietrzem.

## **9.2.5 Granulacja kolumnowa i mechaniczna**

Granulacja kolumnowa (tworzenie drobinek w wyniku tężenia płynnych kropelek materiału do produkcji nawozu) wykorzystywana jest w wielu zakładach do produkcji AN, a w niektórych również do produkcji CAN. Granulacja AN może przebiegać w zakładzie wydzielonym do tego celu lub przeznaczonym również do produkcji CAN. Nawozy CAN oraz NPK można produkować w tym samym układzie.

### **9.2.5.1 Granulacja kolumnowa**

Nawóz AN powstający w granulacji kolumnowej jest praktycznie bezwodny. Aby to osiągnąć, zawieszinę przepuszcza się przez jednoskładnikowe dysze, perforowane płytki i wirówki na szczycie kolumny. Chłodne powietrze przepływa przez kolumnę przeciwwąadowo odbierając ciepło krystalizacji. Kropelki tężeją i przybierają okrągły kształt spadając z góry wieży. Na dnie zostają usunięte, po czym poddawane są chłodzeniu i przesiewaniu. Przy produkcji CAN, zanim zawieszina zostanie poddana granulacji, dodaje się zmielony materiał wypełniający (wapień oraz/lub dolomit). Czasem można zwiększyć rozmiar granulatu w bębnie zgrubiającym.

NH<sub>3</sub> i AN (oraz materiał wypełniający w produkcji CAN) zostają porwane przez powietrze wpuszczane na szczycie kolumny granulacyjnej. Niższa temperatura stopu może obniżyć emisję. Amoniak zostaje zwykle usunięty przy pomocy absorpcji w płuczce na mokro. Niewielkie cząstki azotanu amonu (minigranulki) zostają wyprowadzone z powietrzem, po czym można je usunąć wykorzystując stosunkowo nieskomplikowany sprzęt. Opar zawierający AN również jest usuwany z powierzchni granulek, które są wielkości submikroskopowej – co utrudnia usuwanie.

### **9.2.5.2 Granulacja mechaniczna**

Granulacja mechaniczne, w przeciwieństwie do granulacji kolumnowej, wymaga bardziej skomplikowanego układu oraz różnorodnego sprzętu, w tym talerzy oraz bębnow obrotowych, złożów fluidalnych oraz innych wyspecjalizowanych sprzętów. Choć charakter odpadów jest podobny to główną zaletą środowiskową granulacji jest

mniejsza ilość powietrza poddawanego obróbce, a co za tym idzie sprzęt obniżający zawartość zanieczyszczeń jest bardziej oszczędny. Granulat można wytwarzać w różnych rozmiarach cząstek, które są większe niż w przypadku granulacji kolumnowej. W niektórych procesach granulacji mechanicznej wykorzystuje się AN zawierający do 8 % wody, która i tak musi zostać usunięta w czasie procesu. Jednak z uwagi na niższą temperaturę procesu, można oszczędzić więcej energii.

Przykładami granulatorów wykorzystywanych w zakładach AN/CAN są talerze i bębny obrotowe, sferoidyzatory, mieszalniki granulujący oraz złoża fluidalne. Wypełniacz jest zwykle dodawany do procesu przed granulatorem w przypadku produkcji CAN – AN rozpyła się do granulatora w postaci gorącego stężonego roztworu. W normalnych warunkach dalsze suszenie nie jest konieczne. Granulki zostaje przesiane, a niewymiarowe cząstki zostają rozdrobnione, po czym wracają do granulatora razem z drobinami. Granulatory CAN oraz CAN/NPK obejmują bębny oraz mieszalniki granulujące, w których wypełniacz można mieszać z roztworem AN przed granulacją lub już w granulatorze. Granulki z tego procesu w normalnych warunkach wymagać będą dodatkowego suszenia na złożu fluidalnym lub w suszarce obrotowej. W przypadku suszenia CAN użycie dodatkowego ciepła nie jest konieczne, ponieważ granulki mogą zachować dostateczną ilość ciepła potrzebną do suszenia. Proces ten nazywamy autotermicznym. Po przeprowadzeniu suszenia, granulki są przesiewane.

### **9.2.6 Chłodzenie**

Zarówno kolumny granulacyjne jak i granulatory wytwarzają produkt, który wymaga dalszego chłodzenia oczyszczonym powietrzem w chłodnicach obrotowych lub wykorzystujących złoża fluidalne. Oczyszczone powietrze w układach suchych można ponownie wykorzystać jako powietrze wtórne w suszarkach – jeśli oczyści się je z pyłu.

Można wykorzystać wymiennik konwekcyjny ciepła. Produkt ochładza się przekazując ciepło do wody z kolumny chłodzącej będącej częścią talerzowego wymiennika ciepła. Metoda ta produkuje niewielką ilość czynników wpływających.

Niekiedy wykorzystuje się chłodzenie dwuetapowe, gdzie wymienniki konwekcyjne używane są na drugim etapie [28, Comments on D2, 2004].

### **9.2.7 Kondycjonowanie**

Nawozy AN oraz CAN mają tendencję do zbrylania się podczas składowania, dlatego też należy poddać je kondycjonowaniu. Czynniki przeciwbrylające można dodawać w czasie produkcji lub pokrywać gotowy produkt ich powłoką. Dodatki te mogą zapobiegać również tworzeniu się pyłu oraz absorpcji wilgoci podczas składowania.

### 9.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Produkt	Para	Energia elektryczna	Woda chłodząca	Łącznie	
	kg/t produktu	kWh/t produktu	m <sup>3</sup> /dzień	GJ/t produktu	
CAN	13	13,2	24500 <sup>x</sup>		AMI, Linz
	150-200	10-50			[148, EFMA, 2000] / [52, infoMil, 2001]
AN w stanie stałym		25-60			Nowy zakład produkcji AN [148, EFMA, 2000]
	0-50				[148, EFMA, 2000]
				0,7	Średnia europejska [52, infoMil, 2001]
				0,09-0,22	Nowoczesne zakłady produkcji AN [52, infoMil, 2001]
ANS	- 170 <sup>xx</sup>	5			[148, EFMA, 2000]
<sup>x</sup> w $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , produkcja 663000 ton CAN w 2000 roku <sup>xx</sup> wypływ pary					

Tabela 138: Zużycie energii oraz wody chłodzącej podczas produkcji CAN/AN

Rodzaj zanieczyszczenia	mg/Nm <sup>3</sup>	g/t produktu	Uwagi	Odniesienia
Pył	14,5-14,8	17,4	Główna płuczka gazu odpadowego (objętość gazu odpadowego 92250 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5-6,5	13,5	Bęben chłodzący, odpylacze cyklonowe (objętość gazu odpadowego 107750 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5		Bęben chłodzący, odpylacze cyklonowe (objętość gazu odpadowego 91500 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5	20,5	Kolumna granulacji produkująca technicznie czysty AN, około 100000 Nm <sup>3</sup> /h, płuczka w kolumnie z wypełnieniem, strumień o objętości 10000 Nm <sup>3</sup> poddawany obróbce filtrami świecowymi	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	15		Kolumna granulacji w nowych zakładach, brak nierozpuszczalnych odpadów stałych	[148, EFMA, 2000]
	30		Nowe zakłady, inne niż granulacja kolumnowa źródła punktowe, brak nierozpuszczalnych odpadów stałych	[148, EFMA, 2000]
	50		Nowe zakłady, obecność nierozpuszczalnych odpadów stałych, wliczając CAN	[148, EFMA, 2000]
	72	12	Stężanie, płuczka o wysokiej wydajności	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1	1	Granulacja, obrotowa suszarka bębnowa 1, filtr tkaninowy	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1	2	Granulacja, obrotowa suszarka bębnowa 2, filtr tkaninowy	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1	2	Granulacja, obrotowa suszarka bębnowa 3, filtr tkaninowy	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	37	86	Chłodzenie na złożu fluidalnym 1	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	44	99	Chłodzenie na złożu fluidalnym 2	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	26	70	Chłodzenie na złożu fluidalnym 3	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	25	17	Granulacja z odpylaniem	DSM IJmuiden, [52, infoMil, 2001]
		400	Kolumny granulacji oraz chłodnice, obniżanie powłoki CFCA	Terra, Billingham [28, Comments on D2, 2004]

		30	Kolumna granulacji ("obniżanie zawartości zgodne z aktualnym stanem wiedzy")	Terra, Severnside [28, Comments on D2, 2004]
	2	4	Chłodzenie na złożu fluidalnym 1	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	2	4	Chłodzenie na złożu fluidalnym 2	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	2	4	Chłodzenie na złożu fluidalnym 3	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	36	47	Obrotowa suszarka bębnowa 1, filtr tkaninowy	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	38	47	Obrotowa suszarka bębnowa 2, filtr tkaninowy	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	41	49	Obrotowa suszarka bębnowa 3, filtr tkaninowy	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
<b>NH<sub>3</sub></b>	0	0	Stężanie, płuczka o wysokiej wydajności	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
	1,30-5,07	1,6	Główna płuczka gazu odpadowego (objętość gazu odpadowego 92250 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	2,75-3,65	6,7	Bęben chłodzący, odpylacze cyklonowe (objętość gazu odpadowego 107750 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	3,2-3,05		Bęben chłodzący, odpylacze cyklonowe (objętość gazu odpadowego 91500 Nm <sup>3</sup> /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	4,25-6,55	13,7	Kolumna granulacji produkująca technicznie czysty AN, około 100000 Nm <sup>3</sup> /h, płuczka w kolumnie z wypełnieniem, strumień o objętości 10000 Nm <sup>3</sup> poddawany obróbce filtrami świecowymi	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	10		Kolumna granulacji w nowych zakładach, brak nierozpuszczalnych odpadów stałych	[148, EFMA, 2000]
	50		Nowe zakłady, inne niż granulacja kolumnowa źródła punktowe, brak nierozpuszczalnych odpadów stałych	[148, EFMA, 2000]
	50		Nowe zakłady, obecność nierozpuszczalnych odpadów stałych, wliczając CAN	[148, EFMA, 2000]
<b>F w postaci HF</b>	0,40 - 0,44	0,5	Główna płuczka gazu odpadowego (objętość gazu odpadowego 92250 Nm <sup>3</sup> /h). Zakład produkcji CAN wykorzystuje surowce uzyskane z zakładu ODDA	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

**Tabela 139: Emisja zanieczyszczeń do powietrza przy produkcji nawozów CAN**

Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych



Parametr	Poziomy emisji wody odpadowej	
Objętość wody odpadowej	6 m <sup>3</sup> /h	0,24 m <sup>3</sup> /t N <sup>x</sup>
Azot łącznie (NH <sub>3</sub> -N + NO <sub>3</sub> -N)	16 kg/dzień	0,026 kg/t N <sup>x</sup>
<sup>x</sup> obliczenia w oparciu o wydajność produkcji równą 612 t N/dzień (odpowiadającą wydajności produkcji równej 1800 t AN/dzień oraz zawartości azotu w AN równej 34 %		

**Tabela 140: Poziomy emisji wody odpadowej związane ze zubożeniem AN w zakładzie AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]**

Zakład	Ilość (m <sup>3</sup> /h)	Indywidualny poziom emisji <sup>(1)</sup>		
		Emisja N	g/m <sup>3</sup>	g/t CAN
DSM	37 <sup>(5)</sup>	Kj-N	8,4-11,7(167)	2,5-3,4 (49)
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> pod postacią N	33,8-67,5 (225)	9,9-19,8 (66)
Geleen <sup>(3)</sup>	10 <sup>(4)</sup>	Kj-N	1-1,4 (20)	0,08-0,11 (1,6)
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> pod postacią N	16,5-33 (110)	1,3-2,6(8,8)
Kemira Rozenburg	20 <sup>(2)</sup>	Kj-N		
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> pod postacią N		
Liczby podane w nawiasach oznaczają poziomy przed obróbką				
<sup>(1)</sup> Obliczenia na podstawie procesu ciągłego (± 8640 h/rok)				
<sup>(2)</sup> Wliczając wodę chłodzącą				
<sup>(3)</sup> Przekazywane do oczyszczalni ścieków				
<sup>(4)</sup> Woda odpadowa wydalana z układu chłodzenia				
<sup>(5)</sup> Kondensat procesowy + woda płuczkowa				

**Tabela 141: Poziomy emisji do wody przy produkcji nawozów na bazie AN w zakładach DSM Geleen oraz Kemira Rozenburg [52, infoMil, 2001]**

## 9.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT

- patrz Sekcja 7.4.5, która dotyczy chłodzenia produktu
- patrz Sekcja 7.4.6, która dotyczy recyklingu ciepłego powietrza
- patrz Sekcje 7.4.7, które dotyczą powrotu do granulacji.

### 9.4.1 Optymalizacja układu zobojętniania

#### Opis

Układ zobojętniania ma ogromny wpływ na wydajność środowiskową całości instalacji. Wykorzystuje się wiele procesów zobojętniania, kilka parametrów może wpłynąć na ich wydajność środowiskową. Tabela 9.7 przedstawia czynniki mogące wpływać na wydajność środowiskową układu zobojętniania.

Parametr	Opis
Ogrzewanie wstępne	Tworzenie AN jest reakcją egzotermiczną. Wytwarzane w nim ciepło jest często wykorzystywane do ogrzewania wstępnego HNO <sub>3</sub> lub do stężenia ANS
Kontrola pH	Neutralizator dwustopniowy pracuje w niskim pH na pierwszym etapie i w neutralnym pH na drugim etapie. Z uwagi na zmianę pH większość pary wodnej powstaje na pierwszym etapie, a emisja NH <sub>3</sub> dotyczy głównie drugiego etapu. Neutralizator dwustopniowy, w porównaniu z neutralizatorem jednostopniowym, jest bardziej wydajny jeśli chodzi o obniżanie całkowitej emisji NH <sub>3</sub> , ale droższy
Zawartość wody	Rozkład AN przebiega wolniej przy wyższym stężeniu wody
Temperatura	Wyższa temperatura prowadzi do rozkładu AN. Im wyższa temperatura w neutralizatorze, tym ważniejsza jest kontrola wartości pH oraz poziomu zanieczyszczeń.
Ciśnienie	Zobojętnianie w podwyższonym ciśnieniu zwiększa temperaturę pary oraz stężenie AN w roztworze. Choć zwiększanie ciśnienia w neutralizatorze wymaga wkładu energii to większość nowoczesnych procesów przeprowadzanych w podwyższonym ciśnieniu wytwarza energię netto (z wyłączeniem wykańczania produktu). Większość starszych zakładów pracujących na ciśnieniu atmosferycznym potrzebuje wpływu pary z zewnątrz. Neutralizatory atmosferyczne mają stosunkowo tanie i łatwe w obsłudze, dlatego są lepsze, jeśli dostępna jest wystarczająca ilość pary (produkt uboczny) na miejscu lub z tanich źródeł. Zwiększanie ciśnienia stwarza niebezpieczeństwo wybuchu, ale we wszystkich omówionych przypadkach powinna istnieć możliwość obniżenia ciśnienia.
Zanieczyszczenia	Wiele substancji mają znaczny wpływ katalityczny na rozkład AN. Wszelkie zanieczyszczenia stwarzają potencjalne niebezpieczeństwo, ale w szczególności należy unikać zanieczyszczeń związkami organicznymi (o całkowitym stężeniu węgla <100 ppm w 100 % AN), chlorkami (<300 ppm), metalami ciężkimi (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr <50 ppm) oraz azotanami (<200 ppm). Związki organiczne, chlorki, metale ciężkie oraz azotany dają szczególnie szkodliwe mieszanki. Niektórzy producenci z tego powodu nie poddają recyklingowi pozostałości sitowych. Nie zaleca się recyklingu, jeśli istnieje podejrzenie, że pozostałości sitowe są zanieczyszczone organicznymi dodatkami zapobiegającymi zbrylaniu

**Tabela 142: Czynniki mogące wpływać na wydajność środowiskową układu zobojętniania [52, infoMil, 2001]. Proszę zwrócić uwagę, że wszystkie cytowane informacje dotyczą konkretnego zakładu. Wartości właściwe mogą się różnić w zależności od zakładu.**

## **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- obniżona zawartość  $\text{NH}_3$  oraz AN w parze
- zubożnianie w podwyższonym ciśnieniu pozwala uzyskać parę o wyższej temperaturze oraz AN o wyższym stężeniu.

## **Efekty cross-media**

Proces wykorzystujący zwiększone ciśnienie może wymagać dodatkowej energii do stężenia  $\text{NH}_3$ .

## **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

## **Zastosowanie**

Wymienione powyżej problemy są ważne nie tylko, aby zapobiegać negatywnemu wpływowi na środowisko naturalne oraz sytuacjom niebezpiecznym, ale są również istotne, aby zapewnić najwyższą jakość produktów oraz wydajność procesu. Równowagą między wymienionymi parametrami jest podatna na zmiany. Należy przyjąć, że wymienione parametry powinny zostać zoptymalizowane tak, aby odpowiadać wymaganiom technicznym istniejącego zakładu. Istnieje techniczna możliwość wprowadzenia w istniejących zakładach neutralizatorów pracujących pod ciśnieniem lub wykorzystujących więcej niż dwa etapy w celu zwiększenia wydajności środowiskowej, ale może to być nieopłacalne.

## **Ekonomia**

Optymalizacja układu zubożnianie jest nie tylko ważna ze względów środowiskowych, ale również, aby zoptymalizować całość procesu. Większe inwestycje, na przykład obejmujące neutralizatory dwuetapowe, dają duże prawdopodobieństwo odzyskania zainwestowanych środków. Neutralizatory jednostopniowe są tańsze i łatwiejsze w obsłudze.

## **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[52, infoMil, 2001], AMI, Linz

Zakład DSM Agro IJmuiden (Holandia) wykorzystuje neutralizatory dwustopniowe. Pierwszy etap zachodzi w środowisku kwasowym, pod ciśnieniem 2 bar. Ciśnienie roztworu AN zostaje obniżone przed podaniem do drugiego etapu, gdzie roztwór poddaje się zubożnianiu. [10, infoMil, 2001]

Obecnie nieczynny zakład Kemira Agro Rozenburg (Holandia) wykorzystywał neutralizator dwustopniowy. Pierwszy etap zubożniania zachodził w pH równym 2 w celu uniknięcia strat amoniaku. Na drugim etapie roztwór zubożniano do pH 6.

Zakład Lovochemie (Republika Czeska) wykorzystuje neutralizator jednostopniowy pracujący w ciśnieniu 3,5 bar, a stężenie powstającego roztworu AN wynosi 72 – 75 % w temperaturze 168 – 171 °C.

## 9.4.2 Odzyskiwanie pozostałości ciepła do chłodzenia wody technologicznej

### Opis

Podczas produkcji AN powstają duże objętości zanieczyszczonej pary o niskiej temperaturze (125 – 230 °C). Część zostaje wydalona do powietrza.

Jednak pozostałe ciepło o niskiej temperaturze można wykorzystać do ochładzania wody, przy użyciu chłodnicy absorpcyjnej LiBr/H<sub>2</sub>O. W zakładzie przedstawionym w przykładzie chłodzona woda była wykorzystywana do chłodzenia powietrza służącego do chłodzenia gotowego produktu.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- obniżenie zużycia energii

### Efekty cross-media

Zużycie energii przez pompy.

### Dane operacyjne

- źródło ciepła: para procesowa
- ciśnienie pary procesowej: 180 kPa
- przepływ pary procesowej: 2,77 kg/kWh
- stężanie, liczba przejść: 1
- zdolność chłodzenia: 2019,05 kW
- zużycie energii:
  - pompy układowe: 11,19 kW
  - pompa chłodnej wody: 88 kW
  - pompa kondensatu: 14 kW
  - pompa wody chłodzącej: 57 kW.

### Zastosowanie

Proces chłodzenia absorpcyjnego ma szerokie zastosowanie w przemyśle. Wykorzystanie tej technologii przy produkcji nawozów jest szczególnie interesujące ze względu na brak urządzeń zużywających NH<sub>3</sub> o niskim ciśnieniu. Proces ten jest bardziej opłacalny niż układ chłodzenia wykorzystujący konwencjonalną kompresję amoniaku.

### Ekonomia

Inwestycja: w przybliżeniu EUR 900000.

### Podstawa wdrażania

Modernizacja zakładu oraz oszczędności.

### Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[52, infoMil, 2001, 152, Galindo and Cortón, 1998]

Firma Fertiberia S.A. z Kartageny (Hiszpania) przy produkcji nawozów AN/CAN oraz NPK obsługiwała dwie jednostki granulujące, z których każda miała wydajność 900 t/dzień. Zakład został zamknięty w 2003 roku. Jednostki zostały uruchomione w 1969 roku. Produkcja opierała się na płynnym AN dostarczanym przez zakład zubożniania wybudowanym w podobnym okresie i zmodernizowanym w 1975 roku, kiedy dodano kolejną jednostkę kwasu azotowego. Fabryka początkowo miała kłopoty ze stężeniem płynnego AN, zużyciem energii, zanieczyszczeniami, jakością i wydajnością produkcji. Aby pokonać przeciwności postanowiono zainstalować układ chłodzenia absorpcyjnego w zakładzie AN.

### 9.4.3 Względy energetyczne i eksport pary

#### Opis

Tworzenie AN jest reakcją silnie egzotermiczną. Wytwarzane ciepło jest często wykorzystywane do wytwarzania pary, którą wykorzystuje się do ogrzewania wstępnego kwasu azotowego lub do stężenia roztworu AN. Stężenie wykorzystywanego w procesie kwasu azotowego stanowi ważny czynnik, ponieważ wpływa on na to ile wody należy usunąć. Wykańczanie produktu wymaga nakładów energii, ale z uwagi dużą ilość energii wprowadzaną w czasie wykańczania produktu przez ciepły roztwór AN, zapotrzebowanie na energię do suszenia spada do zera lub jest bardzo niskie (patrz również Sekcja 9.4.5).

Średnie zużycie energii w Europie wynosi 0,7 GJ/t gotowego AN, ale nowoczesne zakłady produkcji AN potrzebują tylko 0,09 – 0,22 GJ/t AN. Zużycie energii zakładu produkcji CAN jest wyższe z uwagi na fakt, że rozdrabnianie surowców (np. dolomitu) również pochłania energię. W procesie potrzeba 150 – 200 kg pary/t CAN oraz 10 – 50 kWh/t CAN (około 36 – 180 MJ/t CAN) [52, infoMil, 2001].

Para potrzebna jest do odparowania roztworu AN, ale jej ilość zależy od stężenia  $\text{HNO}_3$  oraz od planowanego stężenia gotowego produktu. W procesie odparowywania można, w niektórych zakładach, wykorzystywać parę z neutralizatorów, ale nie jest to rozwiązanie praktyczne w przypadku modernizacji istniejących zakładów. W niektórych zakładach parę wykorzystuje się do odparowania płynnego amoniaku. Zwykle dostarcza się ją z procesu, na przykład wykorzystując parę z neutralizatora. Zapotrzebowanie na parę może się wahać od zera do 50 kg/t produktu. Jeśli zakład zajmuje się tylko produkcją roztworu AN, 170 kg pary na każdą tonę produktu można wyeksportować na zewnątrz, a w niektórych zakładach dotyczy to również gorącej wody. Produkcja roztworu AN przy wykorzystaniu 95 % AN jest osiągalna bez dodatkowego zapotrzebowania na energię do odparowywania, jeśli wykorzystana jest zubożnianie ciśnieniowe. Zakłady wytwarzające CAN w stanie stałym również potrzebują około 150 – 200 kg pary na każdą tonę gotowego produktu oraz 10 – 50 kWh energii elektrycznej na każdą tonę produktu [148, EFMA, 2000]. Tabela 9.8 przedstawia porównanie spodziewanych poziomów zużycia w przypadku nowych zakładów.

	Zubożnianie próżniowe	Zubożnianie ciśnieniowe	
		W ciśnieniu 2 bar z bezpośrednim odzyskiwaniem ciepła	W ciśnieniu 4 bar z produkcją czystej pary
Wpływ pary, kg/t AN	130 (10 bar)	10	52 (10 bar)
Wypływ pary, kg/t AN	Brak	Brak	240 (5 bar)
Woda chłodząca, m <sup>3</sup> /t AN	31,0	22,5	3,8

Energia elektryczna, kWh/t AN	2,0	3,8	4,8
Amoniak, kg/t AN	213	213	213
Kwas azotowy, kg/t AN	789	789	789
Dane liczbowe dotyczą 60 % w/w HNO <sub>3</sub> oraz 96 % w/w gotowego AN, ΔT wody chłodzącej = 10 °C			

**Tabela 143: Porównanie spodziewanych poziomów zużycia w przypadku nowych zakładów**  
[101, Uhle, 2003]

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

Jeśli zakład zajmuje się tylko produkcją roztworu AN, 170 kg pary na każdą tonę produktu można wyeksportować na zewnątrz, a w niektórych zakładach dotyczy to również gorącej wody. Produkcja roztworu AN przy wykorzystaniu 95 % AN jest osiągalna bez dodatkowego zapotrzebowania na energię do odparowywania jeśli wykorzystana się zubożenie ciśnieniowe.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne.

### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji, ale można spodziewać się oszczędności..

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

[17, 2nd TWG meeting, 2004, 52, infoMil, 2001, 101, Uhde, 2003, 148, EFMA, 2000]

## 9.4.4 Oczyszczanie pary oraz obróbka/recykling kondensatów

### Opis

Wszystkie procesy pochłaniają pewną ilość wody wraz z  $\text{HNO}_3$ , a ze względu na to, że tylko niewielka ilość wody może trafić do roztworu AN, należy usunąć jej znaczną ilość z procesu pod postacią pary lub z układu odparowywania. W zależności od warunków, w jakich zachodzi proces, i obróbki pary procesowej, otrzymywany kondensat może być zanieczyszczony różnymi ilościami AN,  $\text{HNO}_3$  lub  $\text{NH}_3$ .

Tabela 9.9 przedstawia przykład kombinacji oczyszczania pary oraz obróbki kondensatu. Według [148, EFMA, 2000] zanieczyszczony kondensat można wykorzystać ponownie lub oczyścić wykorzystując różne techniki obejmujące:

- odpędzanie powietrzem lub parą z dodatkiem alkaliów w celu uwolnienia jonów amoniaku – jeśli istnieje taka konieczność
- destylację
- techniki separacji membranowej, na przykład odwróconą osmozę.

Kolejną możliwością jest wymiana jonowa, która wiąże się jednak z pewnym ryzykiem związanym z wykorzystaniem materiałów organicznych, które należy brać pod uwagę. Należy wystrzegać się recyklingu żywic organicznych w procesie azotanu amonu, a żywica biorąca udział w wymianie nie może zostać znitrowana.

Możliwości wykorzystania kondensatu wytwarzanego z pary opuszczającej neutralizator obejmują następujące techniki [148, EFMA, 2000]:

- obróbkę biologiczną (na miejscu lub obróbkę wraz ze ściekami miejskimi)
- wykorzystanie jako woda absorpcyjna w zakładzie produkcji kwasu azotowego, jeśli jakość kondensatu jest do zaakceptowania
- inne zastosowania na miejscu, jak na przykład przy produkcji roztworów nawozowych
- wykorzystanie jako woda zasilająca kocioł, po przejściu oczyszczania
- wykorzystanie w układzie płuczkowym granulacji mechanicznej lub kolumnowej AN/CAN.

Wlot	Para procesowa z neutralizatora
Płuczka Venturiego	Płuczka kwasowa z roztworem AN neutralizująca $\text{NH}_3$
Odpylacz cyklonowy (kolumna)	
Filtry świecowe	Usuwanie pozostałych kropelek AN
Parownik	W płaszczu oraz rurce część pary procesowej wykorzystywana jest do wytworzenia „czystej” pary oraz skondensowanego kondensatu, które powstają w wyniku ogrzewania rurek oraz parowania w płaszczu
Kondensator	Kondensacja „czystej” pary
Wylot	Skondensowany kondensat gotowy do wykorzystania jako płyn płuczkowy w zakładzie produkującym roztwór AN, w kolumnie absorpcyjnej zakładu produkcji $\text{HNO}_3$ lub gdzie indziej
	„Czysty” kondensat o zawartości AN <50 mg/l

**Tabela 144: Przykład oczyszczania pary oraz obróbki kondensatu [140, Peudpièce, 2006]**

Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

## Osiągnięte korzyści środowiskowe

- obniżenie emisji do wody
- recykling związków azotu.

## Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

## Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji.

## Zastosowanie

Zastosowanie ogólne.

## Ekonomia

Brak konkretnych informacji, ale można spodziewać się oszczędności.

## Podstawa wdrażania

Oszczędności.

## Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 148, EFMA, 2000], [140, Peudpièce, 2006]

Grande Paroisse, Mazingarbe:	Patrz Tabela 9.9 „Brudna” para jest oczyszczana przy pomocy płuczki Venturiego oraz filtra świecowego, po czym jest wykorzystywana do odparowywania i ogrzewania amoniaku do 90 °C.
DSM Geleen:	Wykorzystana para zostaje skondensowana (25 m <sup>3</sup> kondensatu na godzinę): 20 – 25 % zostaje wykorzystana ponownie jako woda płuczkowa, pozostała część przekazywana jest do zakładowej oczyszczalni ścieków. „Brudna” para o ciśnieniu 2 bar jest wykorzystywana do odparowywania i ogrzewania amoniaku, do ogrzewania kwasu azotowego oraz do produkcji „czystej” pary o ciśnieniu 1,5. Pozostała część „brudnej” pary zostaje skondensowana i częściowo wykorzystana, a częściowo odprowadzona do wód powierzchniowych. Opary wodne z układu stężania zostają skondensowane, oczyszczone płuczką wykorzystującą krążący roztwór AN i odprowadzone do wód powierzchniowych
DSM IJmuiden:	„Brudna” para jest kondensowana i łączona z kondensatem z układu odparowywania. Połowa wody zostaje
Kemira Rozenburg:	



wykorzystana ponownie jako woda absorpcyjna w zakładzie produkcji kwasu azotowego, a 3 % jako woda rozcieńczająca w zakładzie produkującym RSM. Pozostała część jest odprowadzana do wód powierzchniowych.

Yara Sluiskil:

„Bрудna” para jest kondensowana i sływa do zbiornika za pośrednictwem zamkniętego układu ściekowego. Cała woda zebrana w zbiorniku wykorzystywana jest ponownie jako czynnik płuczkowy, woda procesowa w zakładzie produkcji mocznika lub zakładzie produkcji kwasu azotowego i/lub jest demineralizowana przed ponownym użyciem.

AB ACHEMA:

Firma wykorzystuje wymianę jonową w celu oczyszczenia kondensatów procesowych. Produkt zregenerowany zawiera <180 g/l AN oraz <70g/l HNO<sub>3</sub> i wykorzystywany jest w zakładzie produkcji HNO<sub>3</sub>.

## 9.4.5 Granulacja autotermiczna

### Opis

Gaz odlotowy z chłodnic o złożu fluidalnym może zostać wykorzystany do suszenia gotowego produktu w suszarce bębnowej. Pozwala to oszczędzić znaczne ilości energii i pozwala zakładowi pracować autotermicznie przy produkcji prawie wszystkich rodzajów nawozów CAN.

Patrz również Sekcja 7.4.6.

### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- znaczne oszczędności energii
- obniżenie objętości strumienia gazu wylotowego o prawie 50 %.

### Efekty cross-media

Brak możliwych efektów cross-media.

### Dane operacyjne

Brak konkretnych informacji.

### Zastosowanie

Zastosowanie ogólne przy produkcji nawozów CAN

### Ekonomia

Brak konkretnych informacji, ale można spodziewać się oszczędności.

## Podstawa wdrażania

Oszczędności.

## Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady

[147, Uhde, 2006, 148, EFMA, 2000]

### 9.4.6 Obróbka gazu odpadowego

#### Opis

Tabela 9.10 przedstawia przegląd metod obróbki gazu odpadowego w przykładowych zakładach.

Źródło	Metoda obróbki	Odniesienie
Granulacja kolumnowa	Płuczka wodna, kolumna z wypełnieniem do strumieni wykorzystywanych ponownie, (mokre) filtry świecowe do strumieni odprowadzanych	a
Gazy ze zobojętniania/parowania, których nie można było skondensować	Oczyszczanie parowe, kondensacja, płuczka centralna	a
Odparowywanie	Płuczka o wysokiej wydajności	b
Granulacja mechaniczna, suszenie	Odpylacze cyklonowe, płuczka centralna	a
Granulacja mechaniczna	Filtr tkaninowy	c
Suszenie	Filtr tkaninowy	b
Chłodnice bębnowe	Odpylacze cyklonowe	a
Rozdrabnianie materiału wypełniającego	Filtry tkaninowe, odpylacze cyklonowe	b, c, d, f
Granulacja kolumnowa + odparowany czynnik wypływający	Filtry świecowe (mokre)	e
Chłodnica o złożu fluidalnym	Odpylacze cyklonowe	e
	Płuczki	f

a) AMI, Linz  
b) DSM, Geleen  
c) DSM, IJmuiden  
d) Kemira, Rozenburg  
e) Terra, Severnside  
f) Yara, Sluiskil

**Tabela 145: Przegląd metod obróbki gazu odpadowego w przykładowych zakładach [9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006]**

#### Osiągnięte korzyści środowiskowe

- obniżenie poziomów emisji do powietrza

Stosując filtry tkaninowe można osiągnąć poziomy emisji pyłu <10mg/Nm<sup>3</sup>.

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media, jeśli płyn płuczkowy podlega recyklingowi.

### **Dane operacyjne**

Brak konkretnych informacji.

### **Zastosowanie**

Filtry świecowe (wodne) nie mają zastosowania w przypadku wykańczania produktów zawierających związki nierozpuszczalne. Recykling roztworów płuczkowych, w szczególności w przypadku produkcji CAN, może wpłynąć na jakość gotowego produktu.

Brak dostępnego miejsca lub ograniczona nośność mogą zapobiec instalacji układu płuczkowego na szczycie istniejącej kolumny granulacji AN. Płuczka znajdująca się na poziomie ziemi jest zwykle zbyt droga.

### **Ekonomia**

Dodatkowe koszty związane z układami odzyskiwania/obniżania zawartości zanieczyszczeń.

### **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji do powietrza.

### **Odniesienia do literatury oraz przykładowe zakłady**

AMI, Linz DSM, Geleen DSM, IJmuiden

## **9.5 Najlepsze dostępne techniki przy produkcji AN/CAN**

W myśl BAT należy wprowadzać powszechnie dostępne najlepsze techniki podane w Sekcji 1.5.

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących magazynowania należy stosować najlepsze dostępne techniki podane w [5, European Commission, 2005].

W myśl BAT należy optymalizować zubożnianie/odparowywanie stosując jedną z poniższych technik lub ich kombinację:

- wykorzystanie ciepła reakcji do ogrzewania wstępnego  $\text{HNO}_3$  oraz/lub do odparowywania  $\text{NH}_3$  (patrz Sekcja 9.4.1)
- przeprowadzanie zubożniania w podwyższonym ciśnieniu oraz wpływ pary (patrz Sekcje 9.4.1)
- wykorzystanie wytwarzanej pary do odparowywania wody z roztworu AN (patrz Sekcja 9.4.3)
- odzyskiwanie pozostałości ciepła do ochładzania wody technologicznej (patrz Sekcja 9.4.2)
- wykorzystanie wytwarzanej pary do obróbki kondensatów procesowych
- wykorzystanie ciepła reakcji do dodatkowego odparowywania wody.

W myśl BAT należy efektywnie i pewnie kontrolować pH, przepływ oraz temperaturę.

W myśl BAT należy poprawiać wydajność środowiskową działu wykończeniowego stosując jedną z poniższych technik lub ich kombinację:

- chłodnice wykorzystujące zespoły płytowe (patrz Sekcja 7.4.5)
- recykling ciepłego powietrza (patrz Sekcje 7.4.6 oraz 9.4.5)
- wybór odpowiedniego rozmiaru sit i młynów (walcowych lub łańcuchowych) (patrz Sekcja 7.4.7)
- zastosowanie zbiorników wyrównawczych do kontroli składników powracających do granulacji (patrz Sekcja 7.4.7)
- zastosowanie bieżących pomiarów oraz kontroli składu granulometrycznego gotowego produktu (patrz Sekcja 7.4.7).

W myśl BAT należy obniżać emisję pyłu z rozdrabniania dolomitu do poziomów  $<10 \text{ mg/Nm}^3$  stosując na przykład filtry tkaninowe.

Z uwagi na brak wystarczającej ilości informacji nie można było wyciągnąć wniosków odnośnie emisji zanieczyszczeń do powietrza w wyniku zubożenia, odparowywania, granulacji mechanicznej i kolumnowej, suszenia, chłodzenia oraz kondycjonowania.

W myśl BAT należy ponownie wykorzystywać wodę technologiczną w zakładzie lub poza nim, pozostałą wodę odpadową poddawać obróbce w biologicznej oczyszczalni ścieków lub wykorzystując inną dostępną technikę o porównywalnej skuteczności.

## 10 SUPERFOSFATY

### 10.1 Informacje ogólne

Superfosfaty, tzn. superfosfaty pojedyncze (SSP) oraz superfosfaty potrójne (TSP), stanowią 25 % światowej produkcji nawozów fosforanowych. Rodzaj superfosfatu określa się na podstawie procentowej zawartości  $P_2O_5$ , a wykorzystuje się je jako nawozy proste (produkt rynkowy) lub jako surowiec do produkcji nawozów wieloskładnikowych. Tabela 10.1 przedstawia przegląd superfosfatów. SSP oraz TSP wykorzystuje się głównie do produkcji nawozów PK oraz NPK.

	Zawartość %		Zużycie światowe 1999/2000	Surowce
	$P_2O_5$	$CaSO_4$	Megaton $P_2O_5$	Fosforyt oraz ...
Zwykły SSP	16 <sup>x</sup> - 24	50 - 38	6,1	$H_2SO_4$
Skoncentrowany SSP	25 - 37	37 - 15		$H_2SO_4$ oraz $H_3PO_4$
TSP	38 <sup>x</sup> - 48	15 - 5	2,2	$H_3PO_4$

<sup>x</sup> Zgodnie z Rozporządzeniem 2003/2003/WE, SSP musi zawierać przynajmniej 16 %  $P_2O_5$  rozpuszczalnego w obojętnym cytrynianie amonu, z czego przynajmniej 93 % jest rozpuszczalne w wodzie. WSP musi zawierać przynajmniej 38 %  $P_2O_5$  rozpuszczalnego w obojętnym cytrynianie amonu, z czego przynajmniej 85 % jest rozpuszczalne w wodzie

**Tabela 146: Przegląd superfosfatów**  
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

		Wydajność w 2006 roku w kilotonach $P_2O_5$
Austria	Donauchemie (Roullier Group)	16
Belgia	Ste Chimique Prayon Ruppel <sup>x</sup>	60
	Rosier SA	27
Francja	Roullier Group <sup>x</sup>	101
Niemcy	Amfert	54
Węgry	Tiszamenti Vegyimuvek	211
Włochy	Roullier Group	41
	Puccioni	15
Holandia	Amfert <sup>x</sup>	110
	Zuid Chemie <sup>x</sup>	40
Polska	Zakłady Chemiczne Siarkopol	110
	Zakłady Chemiczne Luboń	100
	Fabryka Nawozów Fosforowych Ubocz	50
	Szczecińskie Zakłady Nawozów Fosforowych	80
Portugalia	Adubos	56
Rumunia	SA Continatul de Ingrasaminte	15
Hiszpania	Asturiana de Fertilizantes	90
	Roullier Group	23
	Mirat	9

<sup>x</sup> zakłady produkujące również TSP

**Tabela 147: Przegląd europejskich zakładów produkcji superfosfatu, stan na lipiec 2006**  
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

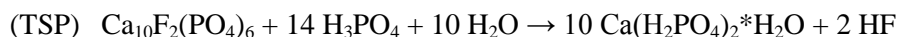
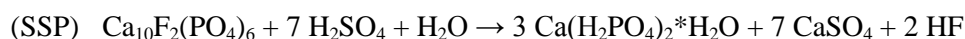
Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

## 10.2 Wykorzystywane procesy i techniki

### 10.2.1 Przegląd

Przegląd stosowanych technik znajduje się na Rysunku 10.1.

SSP oraz TSP produkowane są w następujący sposób: fosforyt zostaje rozdrobniony na bardzo małe kawałki, po czym jest mieszany z kwasem (SSP: 65 - 75 %  $H_2SO_4$ ; TSP:  $H_3PO_4$  o zawartości  $P_2O_5$  równej 50 - 55 %). Reakcja przebiega według przedstawionych wzorów:



W procesie produkcji SSP,  $H_3PO_4$  tworzony jest tylko jako produkt pośredni. Reakcje zachodzą szybko (ich wydajność sięga 96 %), ale mogą przebiegać przez kilka dni, kiedy pozostałość wolnego kwasu reaguje z nadmiarem fosforytu. W wyniku reakcji SSP powstaje siarczan wapnia ( $CaSO_4$ ), w przeciwieństwie do podobnej reakcji, której powstaje kwas fosforowy.

Rozdrobniony fosforyt oraz kwas są mieszane w zbiorniku reakcji, gdzie rozpoczyna się reakcja egzotermiczna, osiągająca temperaturę 90 – 100 °C. Zawiesinę podaje się na wolno poruszający się przenośnik taśmowy (tzw. komorę do superfosfatu) lub do zbiornika przetrzymywania na czas 10 – 40 minut. Superfosfat zostaje rozdrobniony, po czym przekazuje się go do granulacji (bezpośredniej) lub do składowania (stos) w celu „utwardzenia” przez jeden do sześciu tygodni. Superfosfat można przekazać do granulacji (niebezpośredniej) lub sprzedać bez dalszej obróbki.

Produkować można zarówno SSP, TSP jak i częściowo zakwaszony fosforyt (PAPR). Jest to mieszanka superfosfatu oraz fosforytu, którą produkować można w zakładach produkcji SSP oraz TSP wykorzystując niższe proporcje między kwasami  $H_2SO_4/H_3PO_4$  a fosforytem.

Utwardzony superfosfat ze składowiska zostaje rozdrobniony i poddany granulacji. Aby ułatwić granulację dodaje się parę, wodę lub kwas. Granulacja bezpośrednia ma pewne zalety w porównaniu z granulacją po okresie składowania w celu utwardzenia. Koszt produkcji jest zazwyczaj niższy, a granulki mają większą gęstość i są mocniejsze [52, infoMil, 2001]. Minusem granulacji bezpośredniej jest konieczność stosowania reaktywnego fosforytu oraz możliwość wystąpienia większych strat rozpuszczalnego  $P_2O_5$  powstających w wyniku reakcji niepełnych.

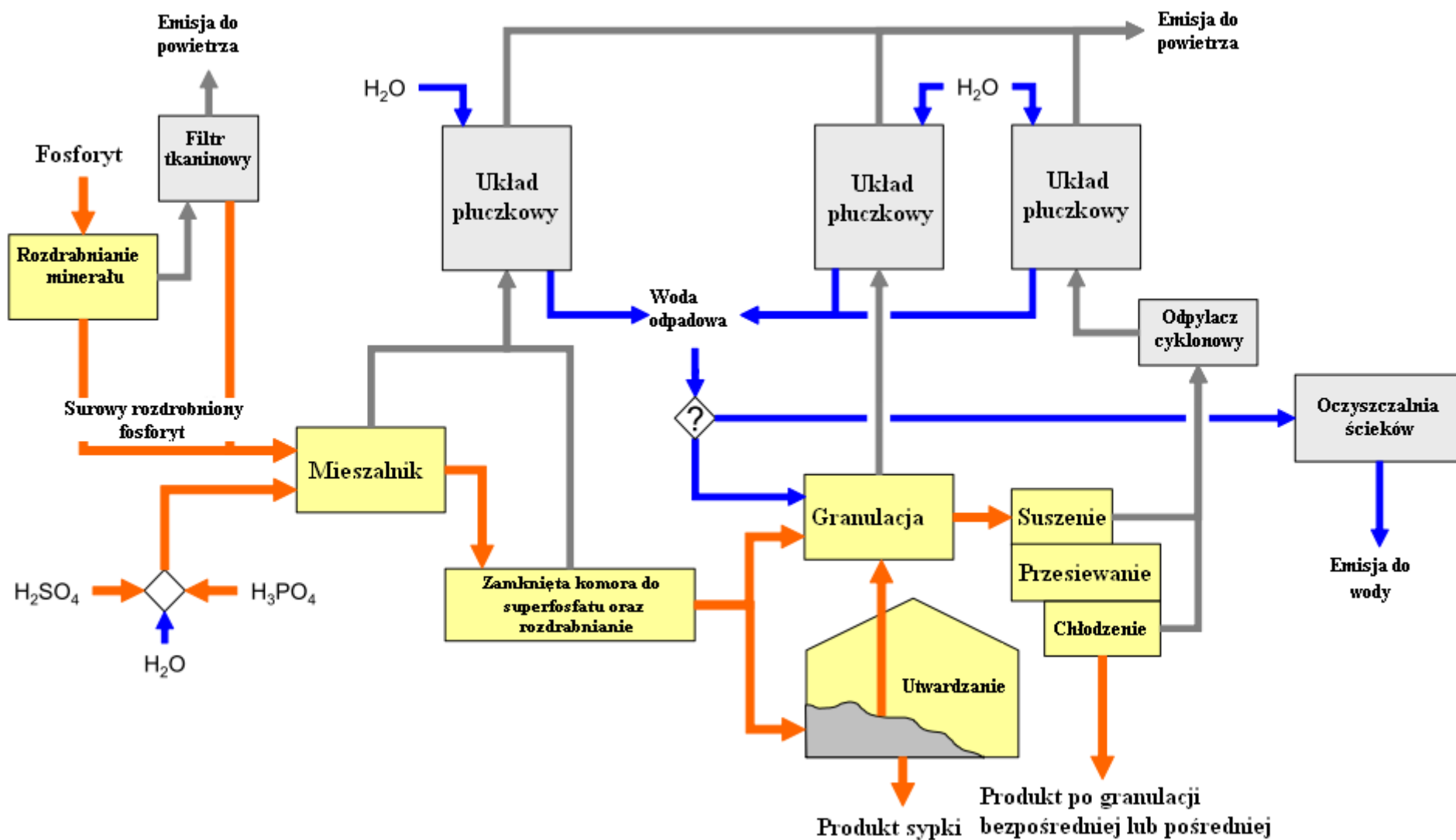
Fosforyt może zawierać niewielkie ilości związków organicznych. W czasie reakcji z kwasem są one uwalniane. Związki, takie jak merkaptany, mogą wydzielać uciążliwą woń. Patrz Sekcja 5.4.9, w której mowa o wyborze fosforytu.

### 10.2.2 Surowce

Ważnym czynnikiem przy produkcji SSP oraz TSP jest ilość związków krzemu ( $Al_2O_3$ ), żelaza ( $Fe_2O_3$ ) oraz magnezu w fosforycie. Obecność tych pierwiastków obniża rozpuszczalność fosforanów w wodzie. Przy produkcji superfosfatu wykorzystuje się dwa rodzaje kwasu siarkowego: świeży oraz zużyty kwas o wystarczającej jakości. Kwas świeży powstaje z tlenku  $SO_2$  uzyskanego ze spalania siarki elementarnej (siarkowy  $H_2SO_4$ ), piryty (pirytowy  $H_2SO_4$ ) lub pod postacią produktu ubocznego powstającego w wyniku wytapiania rud siarki w piecach metali nieżelaznych (*ang. Fatal  $H_2SO_4$* ). Zużyty kwas pochodzi z recyklingu przeprowadzanego w różnego rodzaju zakładach przemysłowych (np. w piecach Przemysłu Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

---

metali nieżelaznych), które wykorzystują duże ilości  $H_2SO_4$ . Więcej informacji na temat kwasu siarkowego oraz fosforu znajduje się w Sekcjach 5.2.2.1.1 oraz 5.2.2.1.2.



Rysunek 59: Schemat produkcji superfosfatów obejmujący przykładowy układ obniżania zawartości zanieczyszczeń w gazach odpadowych  
 Rysunek powstał w oparciu o [9, Austrian UBA, 2002, 52, infoMil, 2001, 53, German UBA, 2002]



### 10.3 Obecne poziomy emisji i zużycia

Tabela 10.3 przedstawia poziomy zużycia przy produkcji superfosfatów. Porównanie granulacji bezpośredniej i pośredniej TSP znajduje się w Tabeli 10.4. Tabela 105 przedstawia emisję do powietrza, a Tabela 10.6 przedstawia przykłady emisji do wody.

		Na każdą tonę produktu		
Energia elektryczna	Rozdrabnianie		W zależności od rodzaju fosforytu: około 15 – 18 kWh na każdą tonę fosforytu	[9, Austrian UBA, 2002]
	Płuczka		Płuczka trójstopniowa: 20 kWh/t produktu ze względu na wysoki spadek ciśnienia w płuczkach Venturiego	
Woda		1,2 m <sup>3</sup>	Wartość obejmuje 0,8 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O/t produktu – wodę przeznaczoną na płuczkę	
Energia elektryczna	Produkt sypki ze stosu (SSP zawierający 18 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	19 kWh		[53, German UBA, 2002]
Woda		0,1 m <sup>3</sup>	Większość płynów płuczkowych jest wykorzystywana ponownie w procesie	
Para/paliwo			Brak zużycia pary i paliwa	
Energia elektryczna	Granulat (SSP zawierający 18%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	34 kWh		
Woda		2,0 m <sup>3</sup>		
Para		55 kg		
Paliwo		0,75 GJ	Do ogrzewania powietrza	
Energia	SSP granulowany bezpośrednio	1,4 GJ	Wartość obejmuje 0,4 GJ na produkcję proszku oraz 1,0 GJ na jego granulację	[52, infoMil, 2001]
Energia elektryczna	Sproszkowany SSP	19 kWh		
Energia	TSP granulowany bezpośrednio	2,0 GJ	Wartość obejmuje 0,3 GJ na produkcję proszku, 1,0 GJ na jego granulację oraz 0,7 na odparowanie	

**Tabela 148: Poziomy zużycia przy produkcji superfosfatów**

Produkt wejściowy	Granulacja niebezpośrednia	Granulacja bezpośrednia
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 52 %	> 50 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>na każdą tonę granulatu TSP</b>		
Współczynnik recyklingu		1,0-1,25
Utwardzony TSP	1,02 t	-
Para	75 kg	50 - 60 kg
Woda chłodząca	250 kg	250 kg
Zużycie wody		60 - 65 kg
Paliwo	0,67 GJ	
Energia elektryczna	29 kWh	36 kWh
Czas pracy	0,3 godzin pracy	0,25 godzin pracy

**Tabela 149: Porównanie niektórych produktów wejściowych potrzebnych do granulacji bezpośredniej i pośredniej TSP**  
Tabela powstała w oparciu o [52, infoMil, 2001,154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

		mg/Nm <sup>3</sup>	kg/h		
Pył	AMFERT, rozdrabnianie minerału, różne rodzaje młynów	<7-8	<0,05	Odpylacze cyklonowe, filtry tkaninowe	[52, infoMil, 2001]
		<9,3	<0,05	Odpylacze cyklonowe, filtry tkaninowe	
	AMFERT, odpylanie podłogi zakładowej oraz młyna	<10	<0,05	Filtry tkaninowe	
	AMFERT, granulador bębnowy, suszarka bębnowa	16,8		Odpylacze cyklonowe, płuczka	
	Zuid-Chemie, rozdrabnianie minerału, różne rodzaje młynów, przepływ objętości 1 x 3600 oraz 2 x 4900 Nm <sup>3</sup> /h	2,5-3,8	0,04	Odpylacze cyklonowe/filtry ceramiczne	
		2,5-3,8	0,04	Odpylacze cyklonowe/filtry ceramiczne	
2,5-3,8		0,05	Odpylacze cyklonowe/filtry ceramiczne		
Pył	Donauchemie, rozdrabnianie minerału	4,2		Filtry tkaninowe	[9, Austrian UBA, 2002]
Pył	Donauchemie (komora superfosfatu oraz zamknięty przenośnik taśmowy)	46		Zestaw trzech płuczek, 25000 Nm <sup>3</sup> /h, wydajność usuwania >99 % HF	
Fluorki pod postacią HF		4,9			
Fluorki pod postacią HF	AMFERT, różne źródła	0,2 <sup>x</sup> -5		Płuczka, odpylacze cyklonowe i płuczka	[52, infoMil, 2001]
	Zuid-Chemie	<5		Płuczka	
Fluorki pod postacią HF	Amsterdam Fertilizers, gazy odlotowe z zakwaszania, granulacji i suszenia	0,5-4		Płuczka, odpylacz cyklonowy	[53, German UBA, 2002]
Chlorki <sup>xx</sup>		19,1			
Pył		30-50			
<sup>x</sup> późniejsze informacje świadczą o tym, że poziom ten dotyczy produkcji nawozów NPK <sup>xx</sup> w przypadku produkcji NPK na kolejnym, niższym szczeblu produkcji					

**Tabela 150: Poziomy emisji do powietrz przy produkcji superfosfatów**

Z płuczki	Objętość	5-10 m <sup>3</sup> /h	Donauchemie, [9, Austrian UBA, 2002]
	Temperatura	29 °C	
	pH	6-7,5	
	Substancje przesączalne	0,36 kg/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	P razem	0,59 kg/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	NH <sub>4</sub> -N	1,7 kg/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Fluorki pod postacią F	1,17 kg/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Cd	<0,01 g/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Hg	<0,01 g/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Zn	b.d.	
	ChZT	0,6 kg/t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	

**Tabela 151: Przykład emisji zanieczyszczeń do wody przy produkcji superfosfatów w przypadku wytwarzania NPK na niższym szczeblu produkcji**  
**W zakładzie Donauchemie nie wytwarza się wody odpadowej przy produkcji nawozów NPK. Całość płynu płuczkowego wraca do procesu. Zwykle wody płuczące i czyszczące są zbierane i wykorzystywane jako plyn płuczkowy na kolejnych etapach produkcji, jeśli prowadzona jest ona zmiennie w warunkach kwasowych (PK) lub zasadowych NPK. Woda odpadowa jest tylko odprowadzana jeśli w dwóch kolejnych etapach produkcji wytwarzany jest ten sam rodzaj nawozu [9, Austrian UBA, 2002].**

## **10.4 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT**

- patrz Sekcja 7.4.5, która dotyczy chłodzenia produktu
- patrz Sekcja 7.4.6, która dotyczy recyklingu ciepłego powietrza
- patrz Sekcje 7.4.7, które dotyczą powrotu do granulacji.

### **10.4.1 Unikanie rozproszonej emisji z utwardzania**

#### **Opis**

W procesie granulacji bezpośredniej nie składa się produktu do utwardzania, dlatego zachodzi mniejsza emisja rozproszona. Jednak granulacja wymaga reaktywnego fosforytu i, z uwagi na niepełny charakter reakcji, może powodować straty dostępnego w zakładzie  $P_2O_5$ .

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- granulacja bezpośrednia jest techniką stosowaną w celu obniżenia potencjalnej rozproszonej emisji.

#### **Efekty cross-media**

Granulacja bezpośrednia może powodować straty dostępnego w zakładzie  $P_2O_5$

#### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji.

#### **Zastosowanie**

Granulacja bezpośrednia wymaga zastosowania reaktywnego fosforytu w celu obniżenia strat dostępnego w zakładzie  $P_2O_5$ . W przypadku granulacji niebezpośredniej układ utwardzania można zaprojektować wewnątrz budynku, a wentylatory z sekcji utwardzania można połączyć z układem płuczkowym lub z układem granulacji.

#### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji.

#### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

#### **Odniesienie do literatury oraz przykładowe zakłady**

[52, infoMil, 2001, 154, TWG on LVIC-AAF, 2006], Donauchemie

## **10.4.2 Odzyskiwanie i obniżanie zawartości pyłu w czasie rozdrabniania minerału**

### **Opis**

Opis znajduje się w Sekcji 5.4.8.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- odzyskiwanie surowców
- emisja pyłu dużo poniżej 10 mg/m<sup>3</sup> [17, 2nd TWG meeting, 2004].

### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

### **Dane operacyjne**

Patrz Tabela 10.5.

### **Zastosowanie**

Zastosowanie ogólne. Przeciwdziałanie pyleniu przy wykorzystaniu nawilżania nie ma zastosowania jeśli produkt jest rozpuszczalny w wodzie.

### **Ekonomia**

Kosz zastosowania filtra ceramicznego [52, infoMil, 2001]:

- koszt inwestycyjny za każde 1000 m<sup>3</sup>/h: EUR 30000 – 55000 (proporcjonalny do objętości przepływu ponieważ to głównie materiał, z którego wykonany jest filtr, określa koszt inwestycji)
- koszt operacyjny za każde 1000 m<sup>3</sup>/h: >650 EUR rocznie.

Patrz również [11, European Commission, 2003].

### **Podstawa wdrażania**

Oszczędności.

### **Odniesienie do literatury oraz przykładowe zakłady**

[11, European Commission, 2003, 17, 2nd TWG meeting, 2004, 29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

## **10.4.3 Odzyskiwanie i obniżanie zawartości fluorku**

### **Opis**

Opis znajduje się w Sekcji 5.4.7.

### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- w Holandii uzyskano poziom emisji 0,2<sup>x</sup> – 5 mg/Nm<sup>3</sup> [52, infoMil, 2001]
- w przykładowym zakładzie w Niemczech uzyskano poziom emisji 0,5 – 4 mg/Nm<sup>3</sup> [53, German UBA, 2002].

(<sup>x</sup> ostatnie informacje wskazują, że poziom ten dotyczy produkcji NPK).

#### **Efekty cross-media**

Zużycie wody, energii i chemikaliów do przeprowadzenia płuczki.

#### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji.

#### **Zastosowanie**

Obniżanie zawartości fluorków jest techniką o zastosowaniu ogólnym jednak odzyskiwania  $H_2SiF_6$  dostatecznie czystego do waloryzacji nie jest rentowne.

#### **Ekonomia**

Patrz Tabela 6.10 przedstawiająca szacunkowe koszty.

#### **Podstawa wdrażania**

Obniżenie emisji fluorków.

#### **Odniesienie do literatury oraz przykładowe zakłady**

[29, RIZA, 2000, 31, EFMA, 2000]

### **10.4.4 Ponowne wykorzystanie płynów płuczkowych w procesie**

#### **Opis**

W czasie płuczki gazów odlotowych w produkcji superfosfatów powstaje woda odpadowa. Jeśli oprócz SSP oraz TSP produkowany jest częściowo zakwaszony fosforyt (PAPR) to bilans wodny pozwala znacznie obniżyć objętość wody odpadowej poprzez ponowne wykorzystanie płynów w procesie.

#### **Osiągnięte korzyści środowiskowe**

- obniżenie objętości wody odpadowej.

#### **Efekty cross-media**

Brak możliwych efektów cross-media.

#### **Dane operacyjne**

Brak dostępnych informacji.

#### **Zastosowanie**

Technika ma zastosowanie przy produkcji PAPR oprócz produkcji SSP/TSP.

#### **Ekonomia**

Brak konkretnych informacji.

## **Podstawa wdrażania**

Obniżenie objętości wody odpadowej.

## **Odniesienie do literatury oraz przykładowe zakłady**

[53, German UBA, 2002]

## **10.5 Najlepsze dostępne techniki przy produkcji superfosfatów**

W myśl BAT należy wprowadzać powszechnie dostępne najlepsze techniki podane w Sekcji 1.5.

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących magazynowania należy stosować najlepsze dostępne techniki podane w [5, European Commission, 2005].

W myśl najlepszych dostępnych technik dotyczących oczyszczania ścieków należy stosować najlepsze dostępne techniki podane w [11, European Commission, 2003].

W myśl BAT należy obniżać emisję pyłu z rozdrabniania minerałów przy użyciu filtrów tkaninowych lub ceramicznych i uzyskiwać poziomy emisji od 2,5 do 10 mg N/m<sup>3</sup> (patrz Sekcja 10.4.2).

W myśl BAT należy ograniczać rozprzestrzenianie się pyłu fosforytowego przy użyciu zakrytych przenośników taśmowych, składowania wewnątrz budynku oraz częstego sprzątania/zamiatania podłóg zakładowych oraz nabrzeża (patrz Sekcja 5.4.8).

W myśl BAT należy poprawiać wydajność środowiskową działu wykończeniowego stosując jedną z poniższych technik lub ich kombinację:

- zastosowanie chłodziń wykorzystujących zespoły płytowe (patrz Sekcja 7.4.5)
- recykling ciepłego powietrza (patrz Sekcja 7.4.6)
- wybór odpowiedniego rozmiaru sit i młynów (walcowych lub łańcuchowych)
- zastosowanie zbiorników wyrównawczych do kontroli składników powracających do granulacji
- zastosowanie bieżących pomiarów składu granulometrycznego gotowego produktu mających na celu kontrolę ilości powracających do granulacji.

W myśl BAT należy obniżać emisję fluoroków poprzez stosowanie płuczek o odpowiednim płynie płuczkowym oraz poprzez osiągnięcie poziomów emisji fluoroków wynoszących 0,5 – 5 mg/Nm<sup>3</sup> w postaci HF (patrz Sekcja 10.4.3).

W myśl BAT należy obniżyć objętość wody odpadowej poprzez recykling płynów płuczkowych, tam gdzie oprócz SSP/TSP produkowany jest również zakwaszony fosforyt (PAPR).

W myśl BAT przy produkcji SSP/TSP oraz przy wszechstronnej produkcji należy obniżyć emisję do powietrza ze zobojętniania, granulacji, suszenia, powlekania, chłodzenia poprzez stosowanie poniższych technik oraz osiągać poziomy emisji i procentowej skuteczności usuwania zanieczyszczeń podane w Tabeli 10.7.

- odpylacze cyklonowe oraz/lub filtry tkaninowe (patrz Sekcje 7.4.6 oraz 7.4.10)
- płuczka na mokro, np. płuczka połączona (patrz Sekcja 7.4.10).



	Parametr	Poziom w mg/Nm <sup>3</sup>	Skuteczność usuwania w %
Zobojętnianie, granulacja, suszenie, powlekanie, chłodzenie	NH <sub>3</sub>	5-30 <sup>x</sup>	
	Fluorek w postaci HF	1 - 5 <sup>xx</sup>	
	Pył	10 - 25	> 80
	HCl	4 - 23	
<sup>x</sup> niższa wartość zakresu osiągnięta jest przy zastosowaniu kwasu azotowego jako czynnika płuczkowego, wyższa wartość zakresu dotyczy innych kwasów. W zależności od rodzaju produkowanego NPK (np. DAP), nawet przy zastosowaniu płuczki wielostopniowej, można się spodziewać wyższej emisji zanieczyszczeń <sup>xx</sup> w przypadku produkcji DAP przy zastosowaniu płuczki wielostopniowej H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> można się spodziewać emisji <10 mg/Nm <sup>3</sup>			

**Tabela 152: Poziomy emisji do powietrza związane z zastosowaniem BAT**

## 11 UWAGI KOŃCOWE

### 11.1 Jakość wymiany informacji

#### Czas pracy

Wymiana informacji na temat Najlepszych Dostępnych Technik dotyczących Przemysłu Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych – Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych przeprowadzona została w latach 2001 – 2006. Tabela 11.1 przedstawia kluczowe etapy pracy.

Spotkanie organizacyjne		29 - 31 październik 2001 roku
Pierwszy szkic		marzec 2003 roku
Drugi szkic		sierpień 2004 roku
Ostatnie spotkanie technicznej grupy roboczej (TWG)		6 - 10 wrzesień 2004 roku
Kontynuacja ostatniego spotkania		7 październik 2004 roku
Spotkania mającena celu zakończenie pracy	nad amoniakiem, HF	18 - 19 styczeń 2006 roku
	nad H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , SSP/TSP, NPK, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 - 5 maj 2006 roku
	nad AN/CAN, mocznikiem, HNO <sub>3</sub>	12 - 14 czerwiec 2006 roku

**Tabela 153: Rozkład czasu pracy nad BREF LVIC-AAF**

#### Źródła informacji oraz tworzenie niniejszego dokumentu

Niektóre raporty stworzono specjalnie na potrzeby tego dokumentu. Zarówno opracowanie przygotowane przez Europejskie Stowarzyszenie Producentów Nawozów (EFMA) zatytułowane „Najlepsze dostępne techniki dla zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli w europejskim przemyśle nawozów sztucznych” oraz raporty przedstawione przez Austrię, Niemcy, Holandię, ESA oraz Eurofluor można traktować jako elementy składowe niniejszego dokumentu.

Dokument ten powstał w oparciu o prawie 600 komentarzy do pierwszego szkicu oraz około 1100 komentarzy do drugiego szkicu.

#### Poziom konsensusu

Efektom procesu wymiany informacji był drugi szkic dokumentu, który nie był wystarczająco obszerny, aby pozwolić na zakończenie prac na odpowiednim poziomie w oparciu o komentarze technicznej grupy roboczej oraz jej ostatnie spotkanie. Dlatego zaszła konieczność zorganizowania serii spotkań dodatkowych, na których sporządzono szkic ostateczny. Ostatecznie uzyskano konsensus, a odmienne zdania zostały odnotowane (patrz Sekcje 3.5 oraz 6.5).

## 11.2 Zalecenia do dalszej pracy

### Zbieranie danych

Do stworzenia niniejszego dokumentu posłużyło wiele informacji. Jednak aby określać najlepsze dostępne techniki należałoby opierać się na większej ilości danych zebranych w odrębnych przykładowych zakładach, opisujących konkretne techniki bardziej szczegółowo w kontekście i uwzględniających osiągnięte parametry pracy (nakłady, stężenia, przepływy objętości; pełne raporty byłyby jeszcze lepsze). W następujących przypadkach informacje zostały dostarczone w formie skróconej:

- produkcja amoniaku
- produkcja kwasu fosforowego
- produkcja HF
- produkcja mocznika.

Określenie najlepszych dostępnych technik było trudne, gdy liczba przykładowych zakładów była niewielka w porównaniu z różnorodnością produkcji, którą należało ocenić. Stwierdzenie to dotyczy głównie produkcji NPK oraz AN/CAN. Tabela 11.2 przedstawia zalecenia do zbierania danych w przyszłości.

Rodzaj produkcji	Problem	Uwagi
Amoniak	Zużycie energii	Więcej przykładowych zakładów wraz ze zużyciem energii netto odniesionym do stosowanych technik. Przykłady modernizacji oraz osiągniętych korzyści.
	Częściowe utlenianie	Brakowało dostatecznej ilości informacji do pracy i do wyciągnięcia wniosków na temat częściowego utleniania.
HF	Emisja pyłu	Należy poszerzyć bazę danych.
	Zużycie energii	Szczegółowa ocena zużycia energii
Mocznik	Emisja pyłu i NH <sub>3</sub>	Więcej przykładowych zakładów wraz z poziomami emisji odniesionymi do stosowanych technik. Przykłady modernizacji oraz osiągniętych korzyści.
	Zużycie energii (patrz na przykład Tabela 8.19)	
AN/CAN	Emisja do powietrza	Z uwagi na niekompletną bazę danych nie można było wyciągnąć wniosków na temat emisji do powietrza związanego ze zubożeniem, parowaniem, granulacją mechaniczną i kolumnową, suszeniem oraz kondycjonowaniem.
HNO <sub>3</sub>	Emisja N <sub>2</sub> O	Należy zebrać informacje oraz poziomy emisji z przykładowych zakładów, które stosują lub będą stosowały techniki obniżania emisji N <sub>2</sub> O.
Ogólnie	Emisja do wody	Należy zebrać więcej danych na temat odprowadzanych wód odpadowych (ich objętości i stężenia) oraz skuteczności usuwania zanieczyszczeń w stosowanych procesach obróbki wód odpadowych.
	Bilanse masowe	Należy zebrać więcej przykładów bilansów masowych (patrz Wnioski z BAT w Sekcji 1.5.1), co pozwoli zrozumieć to zjawisko.

**Tabela 154: Niektóre z zaleceń do zbierania danych w przyszłości**

## **Produkcja HNO<sub>3</sub>: katalizatory oraz techniki obniżające emisję N<sub>2</sub>O**

W istniejących zakładach realizowano dwa działania mające na celu obniżenie emisji N<sub>2</sub>O w czasie produkcji kwasu azotowego:

1. rozkład N<sub>2</sub>O w reaktorze w obecności katalizatora (patrz Sekcja 3.4.6) oraz
2. połączone obniżanie zawartości N<sub>2</sub>O oraz NO<sub>x</sub> w gazach resztkowych (patrz Sekcja 3.4.7).

Zmodyfikowane połączone katalityczna obróbka gazów resztkowych została przedstawiona w Sekcji 3.6.1 jako technika, która dopiero się rozwija. Jednak nie ma jeszcze nowych zakładów, które zostały wyposażone w którąś z technologii katalitycznego obniżania zawartości N<sub>2</sub>O. Dalsza praca w przyszłości może przedstawić i czerpać z doświadczeń zebranych podczas wdrażania wspomnianych technik w obecnych projektach, projektach bazujących na wnioskach przedstawionych w Sekcji 3.5 oraz projektach CDM czy JI.

### **Poprawione katalizatory selektywnej redukcji katalitycznej (SCR)**

Technika przedstawiona w Sekcji 3.4.7 również wykorzystuje selektywną redukcję katalityczną NO<sub>x</sub> do bardzo niskich poziomów i przy praktycznie zerowej ilości nieprzereagowanego NH<sub>3</sub>. W przyszłości można by ocenić do jakiego stopnia skuteczność tej techniki można wykorzystać w innych układach SCR, co byłoby dużym osiągnięciem.

### **Obniżanie zawartości/odzyskiwanie NO<sub>x</sub> jeśli SRNK i SCR nie mają zastosowania**

W Sekcji 1.4.7 przedstawiono, na przykład, technikę odzyskiwania NO<sub>x</sub> z gazów odlotowych opartą na płuczce. W przyszłości można by ocenić zarówno techniczną jak i ekonomiczną opłacalność odzyskiwania NO<sub>x</sub> z gazu odlotowego, np. w procesach będących źródłami dużej ilości NO<sub>x</sub>, takich jak roztwarzanie fosforytu HNO<sub>3</sub> (patrz na przykład Sekcja 7.4.9 oraz powiązane z nią najlepsze dostępne techniki w Sekcji 7.5).

### **Programy Komisji Europejskiej na rzecz Badań i Rozwoju Technologicznego (RTD)**

Komisja Europejska dzięki programom RTD tworzy projekty i wspiera realizację projektów wdrażania czystych technologii, oczyszczania ścieków, recyklingu oraz strategii zarządzania. Projekty te mogą w przyszłości przyczynić się do poprawy dokumentów referencyjnych (BREF). Czytelnicy proszeni są o informowanie EIPPCB o wynikach badań, które mogą mieć znaczenie dla zagadnień przedstawionych w niniejszym dokumencie (patrz również przedmowa).

## 12 ODNIESIENIA DO LITERATURY

- 1 EFMA (2000). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 2 IFA (2005). "Production and international trade statistics", <http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/>.
- 3 European Commission (1997). "Pilot Document for Ammonia Production".
- 4 European Commission (2000). "Preliminary Document Inorganic Sector".
- 5 European Commission (2005). "BREF on Emissions from Storage".
- 6 German UBA (2000). "Large Volume Gaseous and Liquid Inorganic Chemicals".
- 7 UK EA (1999). "IPC Guidance note on Inorganic Chemicals", S2 4.04.
- 8 European Commission (2002). "BREF on Mineral Oil and Gas Refineries".
- 9 Austrian UBA (2002). "State-of-the-Art Production of Fertilisers", M-105.
- 10 European Commission (2005). "BREF on Large Combustion Plants".
- 11 European Commission (2003). "BREF on Common waste water and waste gas treatment in the chemical sector".
- 12 Uhde (2004). "Ammonia".
- 13 Barton and Hunns (2000). "Benefits of an Energy Audit of a Large Integrated Fertilizer Complex".
- 14 Austrian Energy Agency (1998). "A technological breakthrough in radiant efficiency - major fuel saving on a steam reforming furnace", IN 0031/94/NL.
- 15 Ullmanns (2001). "Ullmanns Encyclopedia of industrial Chemistry".
- 17 2nd TWG meeting (2004). "Discussions and conclusions of the 2nd TWG plenary meeting", personal communication.

- 18 J. Pach (2004). "Ammonia plant efficiency - existing plants", personal communication.
- 19 IPCOS (2004). "First Yara implementation of advanced process control on-line on Ammonia plant in Sluiskil (NOV 2004)", [www.ipcos.be](http://www.ipcos.be).
- 20 Eurofluor (2005). "Eurofluor HF - A snapshot of the fluorine industry", [www.eurofluor.org](http://www.eurofluor.org).
- 21 German UBA (2000). "Production plants of liquid and gaseous large volume inorganic chemicals in Germany (UBA 1/2000)".
- 22 CEFIC (2000). "Best available techniques for producing hydrogen fluoride".
- 24 Dreveton (2000). "Fluosilicic acid - an alternative source of HF", *Industrial Minerals*, pp. 5.
- 25 Davy (2005). "Hydrofluoric acid from fluosilicic acid".
- 26 Dipankar Das (1998). "Primary reformer revamping in ammonia plants - a design approach", *Chemical Industry Digest*, pp. 85 - 94.
- 27 UNEP (1998). "The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues", 26 part 1.
- 28 Comments on D2 (2004). "TWG's comments on the second draft BREF", personal communication.
- 29 RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".
- 31 EFMA (2000). "Production of Phosphoric Acid".
- 32 European Commission (2001). "Analysis and Conclusions from Member States' Assessment of the Risk to Health and the Environment from Cadmium in Fertilisers", ETD/00/503201.
- 33 VITO (2005). "Information and data about Belgium LVIC-AAF production", personal communication.
- 48 EFMA (1995). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 49 ERM (2001). "Analysis and conclusions from member states' assessment of the risk to health and the environment from cadmium in fertilisers", ETD/00/503201.
- 50 German UBA (2002). "Decadmation of phosphoric acid at Chemische Fabrik Budenheim (CFB)", personal communication.

- 52 infoMil (2001). "Dutch notes on BAT for the production of fertilisers".
- 53 German UBA (2002). "German notes on BAT for the production of superphosphates".
- 54 Snyder, W., Sinden, (2003). "Energy saving options in granulation plants" AICHE Clearwater Convention, 13.
- 55 Piche and Eng (2005). "Cooling Fertilizer Granules with the Bulkflow Heat Exchanger".
- 57 Austrian UBA (2001). "Stand der Technik in der Schwefelsaureerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie", M-137.
- 58 TAK-S (2003). "Proposal by the Technischer Arbeitskreis Schwefel (TAK-S) im VCI (Technical Working group for Sulphur, VCI)".
- 59 Outukumpu (2005). "Sulphuric acid plants".
- 60 Windhager (1993). "A modern metallurgical sulphuric acid plant for an urban environment" International Proceedings of Sulphur.
- 61 European Commission (2003). "BREF non ferrous metals industries".
- 62 EFMA (2000). "Production of Sulphuric Acid".
- 63 Laursen (2005). "Sulphuric Acid from Off-gas in Viscose Staple Fibre Production" Lenzing AG Viscose Conference.
- 64 Kristiansen and Jensen (2004). "The Topsøe Wet gas Sulphuric Acid (WSA) Process for Treatment of lean Sulphurous Gases" Sulphur 2004.
- 66 Haldor Topsøe (2000). "SNOX(TM) process".
- 67 Daum (2000). "Sulphuric Acid - Integrated heat Exchangers in Sulphuric Acid Plants for enhanced and sustainable SO<sub>2</sub> emission reduction".
- 68 Outukumpu (2006). "Communication concerning the report "Sulphuric Acid Plants"", personal communication.
- 71 Maxwell and Wallace (1993). "Terra International's Cost Effective Approach To Improved Plant Capacity and Efficiency" Ammonia Symposium, 8.
- 73 Riezebos (2000). "Pre-Reforming, a revamp option" Sudchemie seminar.
- 74 Versteede and Crowley (1997). "Revamp of Hydro Agri Sluiskils Ammonia Uni C".

- 75 MECS (2006). "Personal communication concerning sulphuric acid production", personal communication.
- 76 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the nitrophosphate route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 77 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the mixed acid route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 78 German UBA (2001). "German notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: NPK - Fertilizer".
- 79 Carillo (2002). "New Technologies to produce High Quality Fertilizers efficiently without environmental impact" IFA Technical conference, 18.
- 80 Jenssen (2004). "N<sub>2</sub>O Emissions Trading - Implications for the European Fertiliser Industry" Meeting of the International Fertiliser Society, 16.
- 82 Uhde/AMI (2004). "Uhde combined Nitrous Oxide / NO<sub>x</sub> Abatement Technology realised on a commercial scale by AMI", Fertilizer Focus, pp. 42 - 44.
- 83 Maurer and Groves (2005). "Combined Nitrous Oxide and NO<sub>x</sub> Abatement in Nitric Acid Plants" 2005 IFA Technical Committee Meeting.
- 84 Schwefer (2005). "Uhde EnviNO<sub>x</sub> process for the combined reduction of N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub> emissions from nitric acid plants", ThyssenKrupp Techforum, pp. 6.
- 85 Uhde (2004). "Developments in Nitric Acid Production Technology", Fertilizer Focus, pp. 3.
- 86 IPCC (2000). "Good Practice Guidance and uncertainty management in National Greenhouse Gas Inventories - N<sub>2</sub>O emission from adipic and nitric acid production".
- 87 infoMil (2001). "Reduction of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in the nitric acid industry".
- 88 infoMil (1999). "Dutch notes on BAT for the production of nitric acid".
- 89 Kuiper (2001). "High temperature catalytic reduction of nitrous oxide emission from nitric acid production plants".
- 92 Maurer and Merkel (2003). "Uhde's Azeotropic nitric acid process - design features, start-up and operating experience" ACHEMA 2003, 18.
- 93 Uhde (2005). "Nitric acid".



- 94 Austrian UBA (2001). "State-of-the-art for the production of nitric acid with regard to IPPC directive", M-150.
- 95 Wiesenberger (2004). "Combined NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> abatement reactor - Uhde Process".
- 96 Maurer and Groves (2004). "N<sub>2</sub>O abatement in an EU nitric acid plant: a case study" International fertiliser society meeting, 26.
- 98 ADEME (2003). "Nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) and N<sub>2</sub>O emissions from nitric acid workshop".
- 99 IRMA (2003). "IRMA and Grande Paroisse develop a new catalytic process for combined treatment of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) for nitric acid workshops".
- 100 AMI (2006). "Personal communication on production of nitric acid, NPK, Urea, CAN and AN", personal communication.
- 101 Uhde (2003). "Nitrate fertilisers".
- 102 EFMA (2000). "Production of Nitric Acid", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control.
- 103 Brink, V., Gent and Smit (2000). "Direct catalytic Decomposition and Hydrocarbon- assisted Catalytic Reduction of N<sub>2</sub>O in the Nitric Acid Industry", 358510/0710.
- 104 Schoffel, H., Nirisen, Waller (2001). "Control of N<sub>2</sub>O emissions from nitric acid plants" NOXCONF 2001.
- 105 Muller (2003). "Mit Edelmetallen gegen "Ozonkiller"", Technik und Mensch, pp. 1.
- 106 Yara (2006). "A real reduction", nitrogen + syngas, pp. 45-51.
- 107 Kongshaug (1998). "Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions in Fertiliser production" IFA Technical Symposium.
- 108 Groves, M., Schwefer, Sieffert (2006). "Abatement of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> emissions from nitric acid plants with the Uhde EnviNO<sub>x</sub> Process - Design, Operating Experience and Current Developments" Nitrogen2006, 121 - 133.
- 109 Lenoir (2006). "Yara De-N<sub>2</sub>O secondary abatement from nitric acid production – a proven technology" Nitrogen2006, 113 - 119.
- 110 F&C (2005). "Catalytic reduction of N<sub>2</sub>O inside the ammonia burner of the nitric acid plant at Fertilizers & Chemicals Ltd, Israel".
- 111 NCIC (2004). "Nanjing Chemical Industries Co Ltd (NCIC) nitrous oxide abatement project".

- 112 Gry (2001). "Program to reduce NO<sub>x</sub> emissions of HNO<sub>3</sub> plants with selective catalytic reduction" NQxConf200L
- 113 Sasol (2006). "Sasol nitrous oxide abatement project".
- 116 Jantsch (2006). "Industrial application of Secondary N<sub>2</sub>O Abatement Technology in the Ostwald Process" Nitrogen2006, 2.
- 117 UNFCCC (2006). "National Inventories".
- 118 French Standardization (2003). "BP X30-331: Protocol for quantification for nitrous oxide emissions in the manufacture of nitric acid".
- 119 Hu-Chems (2006). "Catalytic N<sub>2</sub>O destruction project in the tail gas of three nitric acid plants at Hu-Chems Fine Chemical Corp."
- 121 German UBA (2001). "German Notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: Urea".
- 122 Toyo (2002). "Latest Urea Technology for Improving Performance and Product Quality".
- 123 Toyo (2003). "The improved ACES Urea Technology - Case studies in China and India" Nitrogen 2003.
- 124 Stamicarbon (2004). "Latest developments in revamping of conventional urea plants".
- 125 Stamicarbon (2003). "The environmental impact of a Stamicarbon 2002 mtpd urea plant".
- 126 Snamprogetti (1999). "The Urea Process".
- 127 Toyo (2006). "Process descriptions for ACES and ACES21 technology".
- 128 EFMA (2000). "Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 129 Stamicarbon (2006). "Emissions from Urea Plant Finishing Sections" 2006 IFA Technical Symposium.
- 130 Uhde (2004). "Urea".
- 131 Toyo (2002). "Mega-capacity urea plants".
- 132 Stamicarbon (2001). "Stamicarbon's mega urea plant: 4500 mtpd in a single train" IFA Technical Committee Meeting, 4.
- 133 Hydro Fertilizer Technology (2000). "Ammonia emissions abatement in a fluid bed urea granulation plant" IFA, 1-12.

- 140 Peudpiece (2006). "Integrated production of nitric acid and ammonium nitrate: Grande Paroisse experience" 2006 IFA Technical symposium, 13.
- 145 Nitrogen2003 (2003). "Nitrogen 2003 conference report" Nitrogen 2003, 19 - 26.
- 146 Uhde (2006). "EnviNO<sub>x</sub> - Solutions for clean air".
- 147 Uhde (2006). "The Uhde pugmill granulation: The process for safe and reliable production of CAN and other AN based fertilizers" 2006 IFA Technical Symposium.
- 148 EFMA (2000). "Production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 149 BASF (2006). "BASF De-N<sub>2</sub>O Technology for Nitric acid plants", personal communication.
- 152 Galindo and Cortón (1998). "Environmental and energy optimisation with cold production in an existing ammonia nitrate plant" IFA Technical Conference.
- 153 European Commission (2006). "BREF on Organic Fine Chemicals".
- 154 TWG on LVIC-AAF (2006). "Information provided after the 2nd TWG meeting", personal communication.
- 155 European Commission (2006). "BREF on Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and others".
- 163 Haldor Topsøe (2001). "Start-up of the World Largest Ammonia plant" Nitrogen 2001.
- 173 GreenBusinessCentre (2002). "Routing of ammonia vapours from urea plant to complex plant".

## 13 GLOSARIUSZ

### Masa cząsteczkowa niektórych związków, o których mowa w niniejszym dokumencie

Związek	Masa	Pomnożyć przez	Aby otrzymać
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	1,38	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	0,725	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	310		
CaSO <sub>4</sub>	136		
CaSO <sub>4</sub> • 2 H <sub>2</sub> O	172		
NH <sub>3</sub>	17	0,823	N <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	44		
F <sub>2</sub>	38		
HF	20		
HCl	36,5		
HNO <sub>3</sub>	63	0,222	N <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	144	0,792	F <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98		

### Zamiana jednostek energii

Jednostka wejściowa		Jednostka wyjściowa	
1	GJ	0,2388	Gcal
		0,2778	MWh
		0,9478	MBtu <sup>(1)</sup>
1	Gcal	4,1868	GJ
		1,1630	MWh
		3,9683	MBtu
1	MWh	3,6	GJ
		0,86	Gcal
		3,4121	MBtu

<sup>(1)</sup> Jednostka Mega British thermal unit

Internetowy kalkulator poziomów energii znajduje się pod adresem:  
<http://www.eva.ac.at/enz/converter.htm>

### Zamiana innych jednostek

Internetowy kalkulator innych jednostek, np. ciśnienia, objętości, temperatury czy masy, znajduje się pod adresem <http://www.chemicool.com/cgi-bin/unit.pl>.

### Obliczanie właściwości pary

Internetowy kalkulator właściwości pary znajduje się pod adresem:

<http://www.higgins.ucdavis.edu/webMathematica/MSP/Examples/SteamTable>

lub

[http://www.thexcel.de/HtmlDocs/Frame\\_funkt.html](http://www.thexcel.de/HtmlDocs/Frame_funkt.html).

### Skróty i wyjaśnienia

#### A

---

ACES	Zwiększone oszczędności kosztów i energii
ADEME l'Energie	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de
AG	Aktiengesellschaft
aMDEA	Aktywowa metylo-dietanoloamina
AN	Azotan amonu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )
ANS	Roztwór azotanu amonu
APC	Zaawansowana kontrola procesu
ASN	Azotan siarczanowo-amonowy

#### B

---

BAT	Najlepsze dostępne techniki
BFW	Woda zasilająca kocioł
BOD	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu
BPL	Fosforan kostny
BREF	Dokument referencyjny BAT

#### C

---

CAN	Azotan wapniowo-amonowy
CEFIC	Europejska Rada Przemysłu Chemicznego
CDM	Mechanizm Czystego Rozwoju – projekty obniżania emisji, w których kraje uprzemysłowione inwestują w obniżanie emisji zanieczyszczeń w krajach rozwijających się
CHF	Frank szwajcarski
ChZT	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu
CIS	Wspólnota Niepodległych Państw - Armenia, Azerbejdżan, Białoruś, Gruzja, Kazachstan, Kirgistan, Mołdawia, Rosja, Tadżykistan, Ukraina, oraz Uzbekistan
CN	Azotan wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
CNTH	Czterowodny azotan wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

#### D

---

DAP	Fosforan dwuamonowy $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
De- $\text{NO}_x$	Układ obniżania zawartości tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ )
De- $\text{N}_2\text{O}$	Układ obniżania zawartości tlenku diazotu ( $\text{N}_2\text{O}$ )
DH	Proces dwuwodny

Przemysłu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych

DHH lub DH/HH  
dwustopniową filtracją

Proces rekrytalizacji pół/dwuhydratu z

## E

---

EFMA	Europejskie Stowarzyszenie Producentów
Nawozów	
EGTEI	Grupa Ekspertów ds. Zagadnień Techniczno-Ekonomicznych – grupa pracująca w ramach ONZ/Europejskiej Komisji Gospodarczej
EIPPCB	Europejskie biuro IPPC
EMAS	Wspólnotowy System Ekozarządzania i Audytu
EA	Agencja Środowiska
EPER	Europejski rejestr emisji zanieczyszczeń
ERM	Zarząd Zasobami Środowiska
ESP	Filtr elektrostatyczny
EU	Unia Europejska
EU-15	Austria, Belgia, Dania, Finlandia, Francja, Niemcy, Grecja, Irlandia, Włochy, Luksemburg, Holandia, Portugalia, Hiszpania, Szwecja, Wielka Brytania
EU-25	Austria, Belgia, Cypr, Republika Czeska, Dania, Estonia, Finlandia, Francja, Niemcy, Grecja, Węgry, Irlandia, Włochy, Łotwa, Litwa, Luksemburg, Malta, Holandia, Polska, Portugalia, Słowacja, Słowenia, Hiszpania, Szwecja, Wielka Brytania
EUR	Euro

## G

---

GZ	Gaz ziemny
----	------------

## H

---

H/H	Zakłady produkcji kwasu wykorzystujące podwójne wysokie/wysokie ciśnienie, patrz Tabela 3.1
HDH-1	Rekrytalizacji z wykorzystaniem filtracji
jednoetapowej	
HDH-2	Rekrytalizacji z wykorzystaniem filtracji
dwuetapowej	
HDS	Jednostka hydroodsiarczania
HEA	Absorpcja o wysokiej wydajności
HH	Półwodzian
HHV	Wysoka wartość ciepła – ilość ciepła wydzielana w czasie spalania pewnej jednostki (o temperaturze początkowej 25 °C), gdy produkty wróciły do temperatury 25 °C.
HMTA	Heksametyloenotetramina
HP	Para o wysokim ciśnieniu
HRC	Proces rekrytalizacji półwodzianu

## I

---

IDR	Proces izobaryczny z podwójną recyrkulacją
IRMA	Institut Régional des Matériaux Avancés
IEF	Forum Wymiany Informacji
IFA	Międzynarodowe Stowarzyszenie Producentów Nawozów

InfoMil	Holenderskie centrum informacyjne licencji środowiskowych
IPCC IPPC	Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola
ISO 14001	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna – zarząd środowiska

## J

JI	Projekty wspólnych wdrożeń - projekty obniżania emisji, w których kraje uprzemysłowione inwestują w obniżanie emisji zanieczyszczeń w innych krajach uprzemysłowionych. Oba kraje muszą być sygnatariuszami Protokołu z Kioto
----	---

## K

Kombinacja	Przynajmniej dwa/dwie
------------	-----------------------

## L

L/M	Zakłady produkcji kwasu wykorzystujące podwójne niskie/wysokie ciśnienie, patrz Tabela 3.1
LEL	Dolna granicy wybuchowości
LHV	Niska wartość cieplna - ilość ciepła wydzielana w czasie spalania pewnej jednostki (o temperaturze początkowej 25 °C), gdy produkty wróciły do temperatury 150 °C.
LP	Para o niskim ciśnieniu
LPG	Gaz LPG

## M

M/H	Zakłady produkcji kwasu wykorzystujące podwójne średnie/wysokie ciśnienie, patrz Tabela 3.1
M/M	Zakłady produkcji kwasu wykorzystujące podwójne średnie/średnie ciśnienie, patrz Tabela 3.1
MAN	Azotan magnezowo amonowy
MAP	Fosforan jednoamonowy $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
MEA	Monoetanolamina
Mocznik	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
MP	Średnie ciśnienie

## N

NLG	Gulden holenderski
Nowy układ	Przeciwieństwo układu istniejącego lub znaczne zmiany w układzie istniejącym
NPK	Nawóz złożony/wieloskładnikowy
SNCR	Nieselektywna redukcja katalityczna

## O

ODDA	Patrz Sekcja 7.2.2
------	--------------------

## P

Palniki niskiego stężenia $\text{NO}_x$	Technologia mająca na celu obniżenie emisji $\text{NO}_x$ w czasie spalania poprzez kontrolę dopływu powietrza i paliwa w celu opóźnienia ich mieszania, obniżenia temperatury spalania oraz szczytowej temperatury płomienia. Technologia opóźnia
---	--

PAPR	konwersję zawartego w paliwie azotu do NO <sub>x</sub> oraz tworzenie termicznego NO <sub>x</sub> związanego z utrzymywaniem wysokiej wydajności spalania
PRDS	Częściowo zakwaszony fosforyt
Produkcja wszechstronna	Obniżanie ciśnienia oraz chłodzenie po przegrzaniu
PSA	Produkcja nawozów fosforanowych, NPK oraz AN/CAN przy użyciu tego samego sprzętu oraz układu obniżania zanieczyszczeń
PTFE	Absorpcja zmiennociśnieniowa – proces rozdzielania gazu, w którym absorbent zostaje zregenerowany poprzez szybkie obniżenie ciśnienia cząstkowego składnika absorbującego poprzez obniżenie ciśnienia całkowitego lub wykorzystanie gazu przepłukiwania

## R

R & D	Badania i rozwój
RIZA	Instytut ds. Zarządzania Wodami Śródlądowymi i Przetwarzania Ścieków
RSM	Roztwór saletrzano-mocznikowy
RTD	Badania i Rozwój Technologiczny

## S

S.A.	Sociedad Anonima
SKR	Selektywna redukcja katalityczna
SNKR	Selektywna redukcja niekatalityczna
SSD	Rozkład samoczynny
SSP	Superfosfaty pojedyncze
Stopień konwersji	Stopień konwersji SO <sub>2</sub> przy produkcji H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> wyraża się następującym wzorem:

$$\text{Stopień konwersji} = \frac{(\text{SO}_2 \text{ wlot} - \text{SO}_2 \text{ wylot}) \times 100 (\%)}{\text{SO}_2 \text{ wlot}}$$

Patrz również Sekcja 4.2.1

SZŚ	System Zarządzania Środowiskowego
-----	-----------------------------------

## T

TAK-S	Technischer Arbeitskreis Schwefel
TSP	Superfosfaty potrójne
TWG	Techniczna grupa robocza

## U

UBA	Federalna Agencja Środowiska Umweltbundesamt
UNEP	Program Środowiskowy Organizacji Narodów Zjednoczonych
UNFCCC	Ramowa konwencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu
USD	Dolar amerykański

## V

VITO	Flamandzki Instytut Badań Technologicznych
------	--



VSCC  
VOC

Pionowy zanurzony kondensator karbaminianu  
Lotne związki organiczne

---

**W**

WESP  
WSA  
siarkowego (Topsøe)

Filtr strącania elektrostatycznego na mokro  
Katalityczny proces mokrego kwasu

---

**Z**

Znaczna zmiana

Według Dyrektywy IPPC znaczna zmiana pracy zakładu oznacza zmianę, która w opinii władz może mieć poważny negatywny wpływ na ludzi oraz środowisko

## Wzory chemiczne

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Tlenek glinu
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Wodorotlenek wapnia
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$	Fluorapatyt
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Fosforan trójwapniowy
$\text{CaCO}_3$	Węglan wapnia (wapień)
$\text{CaF}_2$	Fluoryt
$\text{CaO}$	Tlenek wapnia
$\text{CaSO}_4$	Siarczan wapnia (gips)
$\text{CH}_3\text{OH}$	Metanol
$\text{CH}_4$	Metan
$\text{CO}$	Tlenek węgla
$\text{CO}_2$	Dwutlenek węgla
$\text{Co}_3\text{O}_4$	Tlenek kobaltu (III)
$\text{CoO}$	Tlenek kobaltu
$\text{CS}_2$	Dwusiarczek węgla
$\text{CuO}$	Tlenek miedzi
$\text{CuS}$	Siarczek miedzi (II)
$\text{C}_x\text{H}_y$	Węglowodory
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematyt, tlenek żelaza (III)
$\text{H}_2$	Wodór
$\text{H}_2\text{O}_2$	Nadtlenek wodoru
$\text{H}_2\text{S}$	Siarkowodór
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	Kwas fluorokrzemowy
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Kwas siarkowy
$\text{H}_2\text{SO}_5$	Kwas nadtlenojednosiarkowy, kwas Caro
$\text{HCl}$	Kwas chlorowodorowy
$\text{HF}$	Kwas fluorowodorowy
$\text{HNCO}$	Kwas izocyjankowy
$\text{HNO}_3$	Kwas azotowy
$\text{K}_2\text{SO}_4$	Siarczan potasu
$\text{KCl}$	Chlorek potasu
$\text{LiBr}$	Bromek litu
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Azotan magnezu
$\text{MgCO}_3$	Węglan magnezu
$\text{MgSiF}_6$	Heksafluorokrzemian magnezu

MgSO <sub>4</sub>	Siarczan magnezu
MoS <sub>2</sub>	Molibdenit
N <sub>2</sub>	Azot
N <sub>2</sub> O	Tlenek azotu
NH <sub>2</sub> CONHCONH <sub>2</sub>	Biuret
NH <sub>2</sub> COONH <sub>4</sub>	Karbaminian amonu
NH <sub>3</sub>	Amoniak
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Siarczan amonu
NO	Tlenek azotu
NO <sub>2</sub>	Dwutlenek azotu
NO <sub>x</sub>	Tlenki azotu
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tlenek fosforu (V)
SiF <sub>4</sub>	Fluorek krzemu
SiO <sub>2</sub>	Dwutlenek krzemu
SO <sub>2</sub>	Dwutlenek siarki
SO <sub>3</sub>	Trójtlenek siarki
TiO <sub>2</sub>	Dwutlenek tytanu
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pięciotlenek wanadu
ZnO	Tlenek cynku
ZnS	Siarczek cynku

## 14 ZAŁĄCZNIKI

### 14.1 Kosztorys modernizacji zakładu produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tabela 14.1 przedstawia kosztorys modernizacji zakładu produkcji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w oparciu o następujące założenia:

Zawartość SO <sub>2</sub> :	SO <sub>2</sub> 5 – 7 %, obliczono według 5 % SO <sub>2</sub> 9 – 12 %, obliczono według 10 %
Zawartość O <sub>2</sub> :	SO <sub>2</sub> 5 – 7 % odpowiada 6 – 9 % O <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> 9 – 12 % odpowiada 8 – 11 % O <sub>2</sub>
Stopień konwersji w %:	z dokładnością do 0,1 %
Wartości stałe:	żywność wszystkich instalacji: 10 lat koszt operacyjny: 3 % stopa procentowa: 4 % cena H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : EUR 20/t (z zakładu) robocizna: EUR 37000/pracownik/rok media do obsługi układów PERACIDOX oraz płuczki alkalicznej: + 30 % do kosztów inwestycyjnych gwarantowana zawartość SO <sub>2</sub> po przeprowadzeniu płuczki: <200 mg SO <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> (<70 ppm SO <sub>2</sub> ) cena pary: EUR 10/t
Skróty:	SC – pojedynczy kontakt SA – absorpcja pojedyncza DC – podwójny kontakt DA – absorpcja podwójna.

	Wydajność	Wlot SO <sub>2</sub>	Proces		Średnia konwersji SO <sub>2</sub>		Koszt	
					%		EUR/t SO <sub>2</sub>	EUR/t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	ton H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /dzień	%	przed modernizacją	po modernizacji	przed	po	obniżenie zanieczyszczeń	dotatkowo
1	250	5-7	4 złoża SC/SA	4 złoża DC/DA	98,00	99,60	1,317	13,76
2			4 złoża SC/SA	4 złoża DC/DA + Cs w 4 złożu	98,00	99,70	1,159	12,87
3			4 złoża SC/SA	+ Cs w 4 złożu	98,00	99,10	3	0,02
4			4 złoża SC/SA	+ płuczka gazu resztkowego Peracidox	98,00	99,87	1,048	12,80
5			4 złoża SC/SA	+ płuczka gazu resztkowego (alkaliczna)	98,00	99,87	1,286	15,70
6		9-12	4 złoża DC/DA	+ Cs w 4 złożu	99,60	99,70	367	0,24
7			4 złoża DC/DA	5 złoż DC/DA + Cs w 5 złożu	99,60	99,80	3,100	4,03
8			4 złoża DC/DA	+ płuczka gazu resztkowego Peracidox	99,60	99,94	3,910	8,68
9			4 złoża DC/DA	+ płuczka gazu resztkowego (alkaliczna)	99,60	99,94	6,636	14,73
10	500	5-7	4 złoża SC/SA	4 złoża DC/DA	98,00	99,60	867	9,06
11			4 złoża SC/SA	4 złoża DC/DA + Cs w 4 złożu	98,00	99,70	835	9,27
12			4 złoża SC/SA	+ Cs w 4 złożu	98,00	99,10	5	0,04
13			4 złoża SC/SA	+ płuczka gazu resztkowego Peracidox	98,00	99,87	718	8,77
14			4 złoża SC/SA	+ płuczka gazu resztkowego (alkaliczna)	98,00	99,87	883	10,78
15		9-12	4 złoża DC/DA	+ Cs w 4 złożu	99,60	99,70	363	0,24
16			4 złoża DC/DA	5 złoża DC/DA + Cs w złożu5	99,60	99,80	1,559	2,03
17			4 złoża DC/DA	+ płuczka gazu resztkowego Peracidox	99,60	99,94	2,209	4,90
18	4 złoża DC/DA		+ płuczka gazu resztkowego (alkaliczna)	99,60	99,94	4,591	10,19	
19	1000	9-12	4 złoża DC/DA	+ Cs w 4 złożu	99,60	99,70	356	0,23
20			4 złoża DC/DA	5 złoża DC/DA + Cs w 5 złożu	99,60	99,80	1,020	1,33
21			4 złoża DC/DA	+ płuczka gazu resztkowego Peracidox	99,60	99,94	1,359	3,02
22			4 złoża DC/DA	+ płuczka gazu resztkowego (alkaliczna)	99,60	99,94	3,432	7,62

**Tabela 155:**