

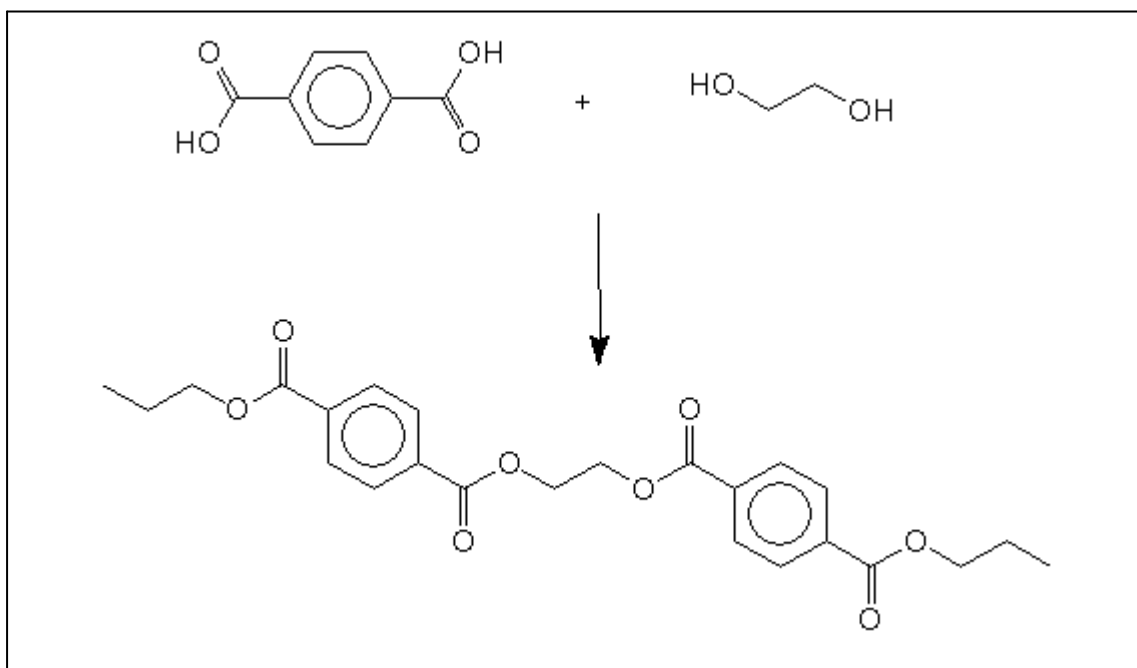


KOMISJA EUROPEJSKA

Dokument Referencyjny na temat
Najlepszych Dostępnych Technik w produkcji

Polimerów

Sierpień 2007 r.



Dokument ten jest jednym z serii dokumentów przewidzianych poniżej (w chwili pisania tego tekstu, nie wszystkie dokumenty zostały sporządzone):

Dokument referencyjny na temat Najlepszych dostępnych technik. . .	Kod
Duże obiekty energetycznego spalania	LCP
Rafinerie Olejów Mineralnych i Gazu	REF
Produkcja Żelaza i Stali	I&S
Przemysł Przetwórstwa Metali Żelaznych	FMP
Przemysł Metali Nieżelaznych	NFM
Kuźnie i Odlewnie	SF
Obróbka Powierzchniowa Metali i Tworzyw Sztucznych	STM
Przemysł Cementowo-wapienniczy	CL
Przemysł Szklarski	GLS
Przemysł Ceramiczny	CER
Przemysł Wielkotonażowych Związków Organicznych	LVOC
Produkcja Związków Organicznych Głęboko Przetworzonych	OFC
<i>Produkcja polimerów</i>	<i>POL</i>
Przemysł Chloro-alkaliczny	CAK
Przemysł Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych	LVIC-AAF
Przemysł Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych - Substancji Stałych i Innych	LVIC-S
Produkcja Związków Nieorganicznych Specjalnego Przeznaczenia	SIC
Systemy Utylizacji / Zarządzania Wodami i Gazami Odpadowymi w Sektorze Chemicznym	CWW
Przemysł Przetwarzania Odpadów	WT
Spalanie Odpadów	WI
Gospodarka Odpadami Przeróbczymi i Skałą Płonną Rud w Górnictwie	MTWR
Przemysł Celulozowo-papierniczy	PP
Przemysł Tekstylny	TXT
Garbarstwo Skór i Skórek	TAN
Rzeźnie i Przetwórstwo Produktów Ubocznych Pochodzenia Zwierzęcego	SA

Przemysł Spożywczy, Produkcja Napojów i Mleka	FDM
Intensywna Hodowla Drobiu i Świń	ILF
Obróbka Powierzchniowa Metali i Tworzyw Sztucznych	STS
Przemysłowe Systemy Chłodzenia	CV
Emisje z magazynowania	ESB
Dokument referencyjny. . .	
Ogólne Zasady Monitoringu	MON
Apekty Ekonomiczne i Oddziaływanie Między Komponentami Środowiska	ECM
Techniki Efektywnego Wykorzystania Energii	ENE

Elektroniczne wersje projektu i dokumentów zakończonych, są publicznie dostępne i mogą być pobrane z <http://eippcb.jrc.es>

STRESZCZENIE

1) Wstęp

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

2) Zakres niniejszego dokumentu

Niniejszy dokument skupia się na głównych produktach europejskiego przemysłu polimerów, zarówno pod względem wielkości produkcji, jak i oddziaływania na środowisko, wytwarzanych głównie w instalacjach specjalnie przeznaczonych do produkcji jednego określonego polimeru. Wykaz objętych produktów nie jest ostateczny, lecz zawiera poliolefiny, polistyren, polichlorek winylu, nienasycone poliestry, polimeryzowane w emulsji kauczuki styrenowo-butadienowe, polimeryzowane w roztworze kauczuki zawierające butadien, poliamidy, włókna polietylenowo-tereftalanowe oraz włókna wiskozowe.

Dla instalacji produkcji polimerów nie ustalono określonego progu przy wyznaczaniu granicy między instalacjami IPPC i instalacjami innymi niż IPPC, gdyż nie przewidziano tego w dyrektywie IPPC.

3) Sektor a zagrożenia dotyczące środowiska

Przedsiębiorstwa produkcji polimerów wytwarzają różnorodny asortyment podstawowych produktów, począwszy od artykułów powszechnego użytku a skończywszy na materiałach o wysokiej wartości dodanej, które są produkowane w procesach zarówno okresowych, jak i ciągłych obejmując instalacje o wydajności od około 10000 ton na rok do około 300000 ton na rok.

Podstawowe polimery sprzedawane są przedsiębiorstwom przetwórczym obsługującym ogromny wachlarz rynków użytkowników końcowych.

Na chemię produkcji polimerów składają się z trzy podstawowe typy reakcji: polimeryzacja, polikondensacja i poliaddycja, tak więc liczba operacji/procesów pozostaje stosunkowo mała. Obejmują one przygotowanie, samą reakcję i rozdział produktów. W wielu przypadkach niezbędne jest chłodzenie, ogrzewanie bądź zastosowanie próżni lub ciśnienia. Nieuniknione strumienie odpadów są obrabiane w systemach odzysku i/lub zmniejszania emisji lub są usuwane jako odpady.

Główne problemy środowiskowe sektora polimerów, to emisje lotnych związków organicznych, w niektórych przypadkach ścieki o potencjalnie dużych ładunkach związków organicznych, stosunkowo duże ilości zużytych rozpuszczalników i odpadów nie nadających się do zawrócenia do obiegu, jak również zapotrzebowanie energetyczne. Biorąc pod uwagę różnicowanie sektora oraz szeroki wachlarz produkowanych polimerów, niniejszy dokument

nie daje pełnego przeglądu emisji pochodzących z sektora polimerów. Jednak przedstawiono dane dotyczące emisji i zużycia z wielu różnych zakładów aktualnie działających w sektorze.

4) Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT

Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT są zgrupowane w sekcji ogólnej oraz w specyficznych dla produktów sekcjach dotyczących niektórych polimerów. Ta pierwsza zawiera narzędzia do zarządzania środowiskiem, projektowanie i konserwację urządzeń, monitorowanie i pewne ogólne techniki odnoszące się do energii oraz środki końcowe.

5) Najlepsze dostępne techniki

Przedstawione poniżej podsumowanie nie zawiera stwierdzeń wprowadzających oraz odniesień, które można znaleźć w pełnym tekście. Ponadto pełny tekst zawiera najlepszą dostępną technikę dotyczącą zarządzania środowiskiem, o której nie wspomniano w niniejszym streszczeniu.

Związek z BREF dotyczącym CWW

Tematyczny dokument referencyjny (BREF) dotyczący „Wspólnych systemów obróbki/gospodarowania gazami odpadowymi i ściekami w sektorze chemicznym” opisuje techniki, które znajdują powszechne zastosowanie do całego spektrum przemysłu chemicznego. Szczegółowe opisy technik odzysku lub zmniejszania zawartości zanieczyszczeń można znaleźć w BREF dotyczącym CWW.

Związane z BAT poziomy emisji technik końcowych opisanych w BREF dotyczącym CWW są najlepszą dostępną techniką wszędzie, gdzie tylko techniki te są stosowane w sektorze polimerów.

Przepływ masy i poziomy stężenia

Niniejszy dokument nawiązuje głównie do związanych z BAT poziomów emisji i zużycia odnoszących się do produkcji, a także nawiązuje on do technik końcowych, których osiągi odnoszące się do stężenia można znaleźć w BREF dotyczącym CWW. Wszystkie związane z BAT poziomy emisji odnoszą się do całkowitych emisji obejmujących zarówno źródła punktowe, jak i emisje niezorganizowane.

Rozumienie zastosowania BAT

Wymienione najlepsze dostępne techniki (BAT) obejmują ogólne BAT i BAT szczegółowe, swoiste dla różnych polimerów omówionych w niniejszym dokumencie. Ogólne BAT to takie, które uważane są za znajdujące ogólne zastosowanie do wszelkich typów instalacji do produkcji polimerów. BAT swoiste dla polimerów to takie, które uważane są za BAT specjalnie przeznaczone dla instalacji zajmujących się głównie lub całkowicie pewnymi typami polimerów.

Ogólne BAT, to

- obniżenie emisji niezorganizowanych dzięki zaawansowanemu projektowi urządzeń, obejmującemu:
 - zastosowanie zaworów z mieszkami lub podwójną uszczelką lub równie skutecznych urządzeń. Zawory z mieszkami są zalecane zwłaszcza do pracy z substancjami silnie toksycznymi
 - pompy o napędzie magnetycznym lub obudowane bądź pompy z podwójnymi uszczelkami i barierą cieczową

- sprężarki o napędzie magnetycznym lub obudowane bądź sprężarki, w których zastosowano podwójne uszczelki i barierę cieczową
 - mieszadła o napędzie magnetycznym lub obudowane bądź mieszadła z podwójnymi uszczelkami i barierą cieczową
 - zmniejszenie do minimum liczby kołnierzy (złączy)
 - skuteczne uszczelnienia
 - zamknięte układy próbkowania
 - odprowadzenie zanieczyszczonych ścieków w układach zamkniętych
 - zbieranie zrzutów.
- przeprowadzanie oceny i pomiaru strat niezorganizowanych w celu sklasyfikowania składników pod względem typu, eksploatacji i warunków procesowych, tak aby rozpoznać te elementy, które wykazują największe możliwości straty niezorganizowanej
 - ustanowienie i prowadzenie programu monitorowania i konserwacji urządzeń oraz/lub wykrywania i naprawy nieszczelności w oparciu o bazę danych części i obsługi w połączeniu z oceną i pomiarem straty niezorganizowanej
 - obniżenie emisji pyłu za pomocą połączenia następujących technik:
 - przenoszenie fazy gęstej jest bardziej skuteczne w zapobieganiu emisjom pyłu niż przenoszenie fazy rozcieńczonej
 - obniżenie prędkości w układach przenoszenia fazy rozcieńczonej do możliwie jak najniższych wartości
 - zmniejszenie wytwarzania pyłu w liniach przenoszących poprzez obróbkę powierzchniową i odpowiednie osiowanie rur
 - zastosowanie cyklonów i/lub filtrów w wylotach powietrza z urządzeń odpylających. Używanie układów filtrów tkaninowych jest bardziej efektywne, zwłaszcza w przypadku drobnego pyłu
 - zastosowanie płuczek wodnych.
 - zmniejszenie do minimum rozruchów i wyłączeń instalacji w celu uniknięcia emisji szczytowych i zmniejszenia ogólnego zużycia (np. energii i monomerów na tonę produktu)
 - zabezpieczenie zawartości reaktora na wypadek wyłączeń awaryjnych (np. przez zastosowanie systemów zamknięcia)
 - zwracanie zanieczyszczonego materiału do procesu lub użycie go jako paliwa
 - zapobieganie zanieczyszczeniu wody poprzez odpowiednie zaprojektowanie i dobór materiałów instalacji rurowej w celu ułatwienia kontroli i naprawy, układy zbierania ścieków w nowych instalacjach i zmodernizowanych układach mają, np.:
 - rury i pompy umieszczone powyżej gruntu
 - rury umieszczone w kanałach dostępnych dla kontroli i naprawy.
 - zastosowanie oddzielnych układów zbierania ścieków dla:
 - zanieczyszczonych ścieków procesowych
 - potencjalnie zanieczyszczonej wody z wycieków i innych źródeł, w tym wody chłodzącej i powierzchniowej wody spływowej z terenów instalacji procesowych, itp.

- niezanieczyszczonej wody.
- obróbka strumieni powietrza przepływającego pochodzących z otworów wentylacyjnych silosów odgazowujących i reaktorów za pomocą jednej lub więcej spośród następujących technik:
 - recykling
 - utlenianie termiczne
 - utlenianie katalityczne
 - adsorpcja
 - spalanie w pochodniach (tylko w przypadku ciągłych przepływów)
- zastosowanie systemów spalania w pochodniach do obróbki nieciągłych emisji z układu reaktorów. Spalanie w pochodniach emisji nieciągłych z reaktorów jest najlepszą dostępną techniką tylko wówczas, jeżeli emisji tych nie można zawrócić do procesu lub użyć jako paliwa
- zastosowanie, gdzie to możliwe, mocy i pary z instalacji kogeneracji. Kogeneracja jest zwykle zainstalowana, gdy instalacja zużywa wytwarzaną parę lub tam, gdzie dostępny jest wylot dla wytwarzanej pary. Wytworzona energia elektryczna może być zużywana przez instalację lub wysyłana na zewnątrz
- odzysk ciepła reakcji poprzez wytwarzanie pary niskociśnieniowej w procesie lub instalacjach, gdy istnieją wewnętrzni lub zewnętrzni odbiorcy pary niskociśnieniowej
- powtórne użycie potencjalnego odpadu z instalacji do produkcji polimerów
- zastosowanie systemów czyszczenia tłokowego w instalacjach wieloproduktowych z ciekłymi surowcami i produktami
- zastosowanie bufora ścieków przed oczyszczalnią ścieków, aby osiągnąć stałą jakość ścieków. Dotyczy to wszystkich procesów wytwarzających ścieki, takich jak PVC i ESR
- efektywna obróbka ścieków. Obróbkę ścieków można przeprowadzać w centralnej instalacji lub w instalacji przeznaczonej do specjalnych działań. W zależności od jakości ścieków, wymagana jest dodatkowa wyspecjalizowana obróbka wstępna.

BAT dla polietylenu, to

- odzysk monomerów ze sprężarek tłokowych w procesie LDPE w celu:
 - zawrotu ich do procesu i/lub
 - wysłania ich do utleniacza termicznego.
- odbieranie gazów odlotowych z wylotów. Gazy odlotowe z sekcji wylotów (tylna uszczelka wylotów) w produkcji LDPE są bogate w lotne związki organiczne (LZO). Przed odessaniem oparów z sekcji wylotów emisja monomerów zostaje zmniejszona
- obniżenie emisji z sekcji wykończeniowej i sekcji magazynowania przez obróbkę powietrza przepływającego
- eksploatacja reaktora przy najwyższym możliwym stężeniu polimeru. Dzięki zwiększeniu stężenia polimeru w reaktorze ogólna sprawność energetyczna procesu produkcyjnego zostaje zoptymalizowana
- zastosowanie systemów chłodzenia w obiegu zamkniętym.

BAT LDPE, to

- eksploatawanie zbiornika separatora niskociśnieniowego przy minimalnym ciśnieniu i/lub
- dobór rozpuszczalnika oraz
- wytłaczanie bez ulatniania się substancji lotnych lub
- obróbka powietrza przepływającego z silosów odgazowujących.

BAT dla procesu zawieszinowego, to

- zastosowanie systemów przepłukiwania azotem w obiegu zamkniętym oraz
- optymalizacja procesu odpędzania oraz
- zawracanie monomerów z procesu odpędzania oraz
- kondensacja rozpuszczalnika oraz
- dobór rozpuszczalnika.

BAT dla procesów w fazie gazowej, to

- zastosowanie systemów przepłukiwania azotem w obiegu zamkniętym oraz
- dobór rozpuszczalnika i komonomeru.

BAT dla roztworowych procesów LLDPE, to

- kondensacja rozpuszczalnika i/lub
- dobór rozpuszczalnika oraz
- wytłaczanie bez ulatniania się substancji lotnych lub
- obróbka powietrza przepływającego z silosów odgazowujących.

BAT dla polistyrenu, to

- obniżenie i kontrola emisji z magazynowania za pomocą jednej lub więcej spośród następujących technik:
 - zmniejszenie do minimum wahań poziomu
 - linie wyrównawcze gazu
 - pływające pokrywy (dotyczy tylko dużych zbiorników)
 - zainstalowanie skraplaczy
 - odzysk zrzutów do obróbki.
 - odzysk wszystkich strumieni przepływających i zrzutów z reaktorów
 - zbieranie i obróbka powietrza odlotowego z granulowania. Zwykle, powietrze odsysane z sekcji granulowania jest obrabiane razem ze zrzutami z reaktorów i strumieniami przepływającymi. Dotyczy to wyłącznie procesów GPPS i HIPS
- obniżenie emisji z przygotowania w procesach EPS za pomocą jednej lub więcej spośród następujących lub równorzędnych technik:
 - linie wyrównawcze pary

- skraplacze
- odzysk zrzutów do dalszej obróbki.

- obniżenie emisji z układu rozpuszczania w procesach HIPS za pomocą jednej lub więcej spośród następujących technik:
 - cyklony do rozdziału powietrza przenoszącego
 - wysokostężeniowe układy pompujące
 - układy ciągłego rozpuszczania
 - linie wyrównawcze pary
 - odzysk zrzutów do dalszej obróbki
 - skraplacze.

BAT dla polichlorku winylu, to

- używanie odpowiednich obiektów i urządzeń magazynowych dla materiału wsadowego VCM, zaprojektowanych i utrzymywanych tak, aby zapobiec wyciekom i powstającemu wskutek tego zanieczyszczeniu powietrza, gruntu i wody:
 - magazynowanie VCM w chłodzonych zbiornikach pod ciśnieniem atmosferycznym lub
 - magazynowanie VCM w zbiornikach pod podwyższonym ciśnieniem w temperaturze otoczenia oraz
 - zapobieganie emisjom VCM przez zaopatrzenie zbiorników w chłodzone skraplacze powrotu i/lub
 - zapobieganie emisjom VCM przez zaopatrzenie zbiorników w przyłącze do układu odzysku VCM lub do odpowiedniego urządzenia do obróbki zrzutów.

- zapobieżenie emisjom ze złączy podczas rozładowywania VCM poprzez
 - zastosowanie linii wyrównawczych pary i/lub
 - usunięcie i obróbkę VCM ze złączy przed ich rozłączeniem

- zmniejszenie emisji resztkowego VCM z reaktorów za pomocą odpowiedniego połączenia następujących technik:
 - zmniejszenie częstotliwości otwierania reaktora
 - obniżenie ciśnienia w reaktorze przez dokonanie zrzutu do układu odzysku VCM
 - spuszczenie ciekłej zawartości do zamkniętych zbiorników
 - przepłukanie i wyczyszczenie reaktora wodą
 - spuszczenie tej wody do układu odpędzania
 - przemycie parą i/lub przepłukanie reaktora gazem obojętnym w celu usunięcia pozostałych śladów VCM z przesłaniem gazów do odzysku VCM

- zastosowanie odpędzania do zawiesiny lub lateksu w celu uzyskania niskiej zawartości VCM w produkcji

- obróbka ścieków za pomocą połączenia:
 - odpędzania
 - flokulacji
 - biologicznego oczyszczania ścieków.
- zapobieganie emisjom pyłu z procesu suszenia za pomocą cyklonów dla PCW zawieszinowego, filtrów workowych dla mikrozawiesiny oraz filtrów wieloworkowych dla PCW emulsyjnego
- obróbka emisji VCM z układu odzysku za pomocą jednej lub więcej spośród następujących technik:
 - absorpcja
 - adsorpcja
 - utlenianie katalityczne
 - spopielanie.
- zapobieganie i kontrola niezorganizowanych emisji VCM z połączeń i uszczelnień urządzeń
- zapobieganie przypadkowym emisjom VCM z reaktorów polimeryzacji za pomocą jednej lub więcej spośród następujących technik:
 - specjalne oprzyrządowanie sterujące dla zasilania reaktorów i warunków roboczych
 - systemy inhibitorów chemicznych do zatrzymywania reakcji
 - możliwość awaryjnego ochłodzenia reaktora
 - awaryjne zasilanie mieszania (dotyczy tylko nierozpuszczalnych w wodzie katalizatorów)
 - możliwość kontrolowanego zrzutu awaryjnego do układu odzysku VCM.

BAT dla poliestrów nienasyconych, to

- obróbka gazów wylotowych za pomocą jednej lub więcej spośród następujących technik:
 - utlenianie termiczne
 - węgiel aktywny
 - płuczki glikolowe
 - skrzynie sublimacyjne.
- termiczna obróbka ścieków powstających głównie z reakcji (przeważnie wraz z gazem odlotowym).

BAT dla ESR, to

- zaprojektowanie i konserwacja zbiorników magazynowych instalacji tak, aby zapobiec wyciekom i powstałemu wskutek tego zanieczyszczeniu powietrza, gruntu i wody oraz stosowanie do magazynowania jednej lub więcej spośród następujących technik:

- ograniczenie do minimum zmienności poziomu (dotyczy tylko zintegrowanych instalacji)
 - linie wyrównawcze gazu (tylko w pobliżu zbiorników)
 - pływające pokrywy (dotyczy tylko dużych zbiorników)
 - skraplacze zrzutów
 - poprawa odpędzania styrenu
 - odzysk zrzutów do zewnętrznej obróbki (zwykle spopielania).
- kontrola i ograniczenie do minimum rozproszonych (niezorganizowanych) emisji za pomocą następujących lub równorzędnych im technik:
 - monitorowanie kołnierzy, pomp, uszczelek, itp.
 - konserwacja profilaktyczna
 - próbkowanie w pętli zamkniętej
 - modernizacje instalacji: posobne uszczelki mechaniczne, szczelne zawory, udoskonalone uszczelnienia.
 - zbieranie zrzutów z urządzeń procesowych w celu obróbki (zwykle spopielania)
 - zawracanie wody do obiegu
 - oczyszczanie ścieków za pomocą obróbki biologicznej lub równorzędnych im technik
 - ograniczenie do minimum ilości niebezpiecznych odpadów poprzez dobrą segregację i zbieranie ich w celu wysłania do zewnętrznej obróbki
 - ograniczenie do minimum ilości nie niebezpiecznych odpadów poprzez dobrą gospodarkę i recykling poza terenem zakładu.

BAT dla polimeryzowanych w roztworze kauczuków zawierających butadien, to

- usunięcie rozpuszczalników z produktu za pomocą jednej z następujących lub równorzędnych im technik:
 - wyłaczanie bez ulatniania się substancji lotnych
 - odpędzanie pary.

BAT dla poliamidów, to

- obróbka gazów odlotowych z procesów produkcji poliamidów przez płukanie.

BAT dla włókien polietylenowo-tereftalanowych, to

- stosowanie wstępnej obróbki ścieków, takiej jak jedna lub więcej spośród następujących technik:
 - odpędzanie
 - recykling
 - lub równorzędna technika

przed wysłaniem ścieków z procesów produkcji PET do oczyszczalni ścieków

- obróbka strumieni ścieków z produkcji PET za pomocą utleniania katalitycznego lub równorzędnych mu technik.

BAT dla włókien wiskozowych, to

- eksploatacja przędzarek w budynkach
- kondensacja powietrza wylotowego z uliczek przędzalniczych w celu odzysku CS₂ i zawrócenia go do procesu
- odzysk CS₂ ze strumieni powietrza odlotowego poprzez adsorpcję na węglu aktywnym. W zależności od stężenia H₂S w powietrzu odlotowym, dostępne są różne technologie do adsorpcyjnego odzysku CS₂
- zastosowanie procesów odsiarczania powietrza odlotowego opartych o katalityczne utlenianie z wytwarzaniem H₂SO₄. W zależności od przepływów masowych i stężeń, istnieje dostępnych szereg różnych procesów do utleniania gazów odlotowych zawierających siarkę
- odzysk siarczanu z kąpieli przędzalniczych. BAT to usunięcie siarczanu w postaci Na₂SO₄ ze ścieków. Produkt uboczny jest ekonomicznie wartościowy i jest sprzedawany
- obniżenie ilości Zn w ściekach przez wytrącanie alkaliczne z następującym po nim wytrącaniem siarczku
- zastosowanie technik beztlenowej redukcji siarczanu w przypadku czułych zbiorników wodnych
- zastosowanie fluidalnych pieców do spopielenia w celu spalania niebezpiecznych odpadów i odzysku ciepła do produkcji pary lub energii.

6) Związane z BAT poziomy emisji i zużycia

Biorąc pod uwagę ogólne i szczególne najlepsze dostępne techniki (BAT), z BAT związane są następujące poziomy emisji i zużycia (patrz poniższa tabela):

	LZO (g/t)	Pył (g/t)	ChZT (g/t)	Zawieszone cząstki stałe (g/t)	Energia bezpośrednia (GJ/t)	Odpady niebezpieczne (kg/t)
LDPE	Nowe: 700 - 1100 Istniejące: 1100 - 2100	17	19 - 30		Rura: 2.88 - 3.24 * Autoklaw: 3.24 - 3.60	1.8 - 3.0
LDPE kopolimery	2000	20			4.50	5.0
HDPE	Nowe: 300 - 500 Istniejące: 500 - 1800	56	17		Nowe: 2.05 Istniejące: 2.05 - 2.52	3.1
LLDPE	Nowe: 200 - 500 Istniejące: 500 - 700	11	39		Nowe: 2.08 Istniejące: 2.08 - 2.45	0.8
GPPS	85	20	30	10	1.08	0.5
HIPS	85	20	30	10	1.48	0.5
EPS	450 - 700	30			1.80	3.0
	VCM:					

S-PVC	18 - 45 Odrębna opinia: 18 - 72	10 - 40	50 - 480	10**		0.01 - 0.055
E-PVC	100 - 500 Odrębna opinia: 160 - 700	50 - 200	50 - 480	10**		0.025 - 0.075
UP	40 - 100	5 - 30			2 - 3.50	7
ESBR	170 - 370		150 - 200			
<p>* Wyklucza możliwy dodatni kredyt w wysokości 0 – 0,72 GJ/t z tytułu pary niskociśnieniowej (w zależności od możliwości wysyłania na zewnątrz pary niskociśnieniowej)</p> <p>Określenia „nowe” i „istniejące” odnoszą się do nowych i istniejących instalacji.</p> <p>** Alternatywnie, w przypadku instalacji produkcji PCW lub połączonych instalacji z produkcją PCW osiąga się 1 – 12 g/t AOX</p>						
	S do powietrza (kg/t)	SO₄²⁻ do wody (kg/t)	ChZT (g/t)	Zn do wody (g/t)	Energia bezpośrednia (GJ/t)	Odpady niebezpieczne (kg/t)
Wiskozowe włókna staplowe	12 - 20	200 - 300	3000 - 5000	10 - 50	20 - 30	0.2 - 2.0

Trzy państwa członkowskie chciały, aby zapisać odrębną opinię w stosunku do związanych z BAT średnich poziomów emisji (AEL) dla emisji VCM do powietrza podczas produkcji PCW. Związane z BAT AEL zaproponowane przez te państwa członkowskie przedstawiono w tabeli. Podano następujące uzasadnienie ich odrębnej opinii: *Górna wartość przedziału stosuje się do małych instalacji produkcyjnych. Szeroki przedział związanych z BAT AEL nie należy do różnych właściwości technicznych BAT, lecz do wytwarzania różnych mieszanin produktów. Każdy związany z BAT AEL odnosi się do instalacji stosujących BAT we wszystkich swoich procesach.*

7) Uwagi końcowe

Wymiana informacji na temat „Najlepsze dostępne techniki dla produkcji polimerów” została przeprowadzona w latach 2003 - 2005. Proces wymiany informacji zakończył się pomyślnie i osiągnięto wysoki stopień konsensusu podczas i po końcowym posiedzeniu Technicznej Grupy Roboczej. Odnotowano tylko jedną odrębną opinię i dotyczyła ona związanych z BAT poziomów emisji w produkcji PCW.

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 pożyteczny wkład w prace nad przyszłymi przeglądami dokumentów referencyjnych. Z tego względu Czytelnicy są proszeni o informowanie Europejskiego Biura IPPC o wszelkich, mających znaczenie dla niniejszego dokumentu wynikach badań (zob. także przedmowę do dokumentu).

PRZEDMOWA

1. Status tego dokumentu

Jeśli nie zaznaczono inaczej, odniesienia do „Dyrektywy” oznaczają w niniejszym dokumencie Dyrektywy Rady 96/61/WE, w sprawie zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli. Ponieważ Dyrektywa ma zastosowanie bez uszczerbku dla przepisów wspólnotowych dotyczących zdrowia i bezpieczeństwa w miejscu pracy, tak samo jest w przypadku tego dokumentu.

Niniejszy dokument stanowi część z serii prezentującej wyniki wymiany informacji między państwami członkowskimi UE i przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik (BAT), związanego z nimi monitorowania oraz zachodzących w nich zmianach. Został on opublikowany przez Komisję Europejską zgodnie z art 16 (2) Dyrektywy, a zatem musi być brany pod uwagę zgodnie z załącznikiem IV Dyrektywy, podczas określania „najlepszych dostępnych technik”.

2. Istotne zobowiązania prawne wynikające z Dyrektywy IPPC oraz definicja BAT

Aby ułatwić czytelnikowi zrozumienie kontekstu prawnego, w którym dokument ten został sporządzony, w niniejszej przedmowie opisano niektóre najważniejsze postanowienia Dyrektywy IPPC, w tym definicję pojęcia „najlepsze dostępne techniki”. Opis ten jest niepełny (w nieunikniony sposób) i ma wyłącznie charakter informacyjny, nie ma mocy prawnej i w żaden sposób nie zmienia i nie powoduje uszczerbku dla właściwych przepisów Dyrektywy.

Celem Dyrektywy jest osiągnięcie zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń powstających z rodzajów działalności wymienionych w załączniku I, prowadzącego do wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości. Podstawa prawna Dyrektywy związana jest z ochroną środowiska. Jego wdrożenie powinno również uwzględniać inne cele Wspólnoty takie, jak konkurencyjność Wspólnoty, przyczyniając się do zrównoważonego rozwoju.

W szczególności, przewiduje stworzenie systemu pozwoleń dla pewnych kategorii instalacji przemysłowych, wymagającego zarówno od prowadzących, jak i od organów regulacyjnych przyjęcia zintegrowanego, ogólnego spojrzenia na zanieczyszczenia i potencjał zużycia przez daną instalację. Ogólnym celem takiego zintegrowanego podejścia musi być poprawa zarządzania i kontroli procesów przemysłowych, tak aby zapewnić wysoki poziom ochrony środowiska jako całości. Kluczowe znaczenie dla tego podejścia ma zasada ogólna podana w artykule 3, mówiąca, że prowadzący powinni podjąć wszystkie właściwe środki zapobiegawcze przed zanieczyszczeniem, w szczególności poprzez zastosowanie najlepszych dostępnych technik umożliwiających im poprawę ochrony środowiska naturalnego.

Określenie „najlepsze dostępne techniki”, zostało zdefiniowane w art 2 (11) Dyrektywy, jako „najbardziej zaawansowany poziom rozwoju technologii i metod prowadzenia danej działalności, wykorzystywany, jako podstawa ustalania granicznych wielkości emisyjnych, mających na celu eliminowanie emisji lub, jeżeli nie jest to praktycznie możliwe, ograniczanie emisji i wpływu na środowisko, jako całość”. Artykuł 2 (11) przechodzi do dalszego wyjaśnienia tej definicji:

„techniki”- oznacza zarówno stosowaną technologię, jak i sposób, w jaki dana instalacja jest projektowana, wykonywana, eksploatowana oraz likwidowana,

„dostępne” - oznacza techniki o takim stopniu rozwoju, który umożliwia ich praktyczne zastosowanie w danej dziedzinie przemysłu, z uwzględnieniem warunków ekonomicznych i technicznych oraz rachunku kosztów inwestycyjnych i korzyści dla środowiska, a które to techniki prowadzący daną działalność może uzyskać,

„najlepsze” - oznacza najbardziej efektywną technikę w osiągnięciu wysokiego ogólnego poziomu ochrony środowiska, jako całości.

Ponadto, załącznik IV Dyrektywy zawiera wykaz „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 obejmują informacje publikowane przez Komisję zgodnie z art 16 (2).

Właściwe organy odpowiedzialne za wydawanie pozwoleń są zobowiązane do uwzględnienia ogólnych zasad określonych w artykule 3 przy ustalaniu warunków pozwolenia. Warunki te muszą zawierać dopuszczalne wartości emisji, uzupełnione lub zastąpione w stosownych przypadkach przez równoważne parametry lub środki techniczne. Zgodnie z art 9 (4) Dyrektywy, te dopuszczalne wartości emisji, równoważne parametry i środki techniczne muszą być oparte na najlepszych dostępnych technikach, bez uszczerbku dla zgodności z normami, jakości środowiska, bez zalecania stosowania jakiegokolwiek techniki lub konkretnej technologii, ale biorąc pod uwagę właściwości techniczne przedmiotowej instalacji, jej geograficzne położenie i lokalne warunki środowiskowe. We wszystkich przypadkach, warunki pozwolenia muszą obejmować postanowienia dotyczące minimalizacji zanieczyszczeń o dużym zasięgu lub transgranicznych i muszą gwarantować wysoki poziom ochrony środowiska, jako całości.

3. Cel niniejszego Dokumentu

Artykuł 16 (2) Dyrektywy, zobowiązuje Komisję do organizowania „wymiany informacji między państwami członkowskimi oraz zainteresowanymi sektorami przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik, związanego z nimi monitorowania oraz ich rozwoju” oraz do publikowania wyników takiej wymiany.

Cel wymiany informacji przedstawiono w motywie 25 Dyrektywy, który stanowi, że „opracowanie i wymiana informacji na poziomie wspólnotowym dotycząca najlepszych dostępnych technik, pomoże przywrócić równowagę technologiczną we Wspólnocie, będzie wspierać ogólnościatowe upowszechnianie dopuszczalnych wartości i technik stosowanych we Wspólnocie oraz pomoże państwom członkowskim w skutecznym wdrożeniu niniejszej Dyrektywy”.

Komisja (DG ds. Środowiska) utworzyła forum wymiany informacji (IEF), aby wspomóc pracę na podstawie art 16 (2), ustanowiono także kilka technicznych grup roboczych pod auspicjami IEF. Zarówno w IEF, jak i technicznych grupach roboczych znajdują się przedstawiciele m.in. państw członkowskich i przemysłu, zgodnie z wymaganiami art 16 (2).

Celem tej serii dokumentów jest wierne przedstawienie wymiany informacji, która miała miejsce zgodnie z art 16 (2) oraz udzielanie informacji referencyjnych dla organu udzielającego

pozwoleń, które mają być wzięte pod uwagę przy ustalaniu warunków pozwolenia. Poprzez zapewnienie odpowiednich informacji dotyczących najlepszych dostępnych technik, dokumenty te powinny działać, jako wartościowe narzędzia napędzające działania w zakresie ochrony środowiska.

4. Źródła informacji

Niniejszy dokument stanowi zestawienie informacji z kilku źródeł, w tym w szczególności ekspertyzy opracowanych przez grupy utworzone w celu wspierania Komisji w jej pracach i poddane weryfikacji przez służby Komisji. Każdy wkład został przyjęty z wdzięcznością.

5. Jak rozumieć niniejszy dokument

Informacje zawarte w niniejszym dokumencie są przeznaczone do wykorzystania, jako wkład do określenia BAT w poszczególnych przypadkach. Podczas określania BAT i ustalania warunków pozwoleń opartych na BAT, należy zawsze brać pod uwagę ogólny cel, jakim jest osiągnięcie wysokiego poziomu ochrony środowiska, jako całości.

Reszta tej sekcji opisuje rodzaje informacji, które przedstawiono w każdej sekcji dokumentu.

Rozdział 1 zawiera informacje ogólne na temat rozpatrywanego sektora przemysłu. Rozdział 2 zawiera informacje ogólne na temat procesów i technik stosowanych w tym sektorze. Rozdziały od 3 do 11 zawierają informacje ogólne, informacje na temat stosowanych procesów przemysłowych oraz dane na temat bieżących poziomów emisji i zużycia, odzwierciedlające sytuację w istniejących instalacjach w momencie pisania dla określonych polimerów i grup polimerów.

Rozdział 12 opisuje bardziej szczegółowo redukcję emisji i inne techniki, które uznaje się za najważniejsze przy określaniu BAT oraz oparte na BAT warunki pozwoleń. Informacje te obejmują poziomy zużycia i emisji uważane za osiągalne dzięki zastosowaniu techniki, pewne pojęcie kosztów i zagadnienia cross-media (oddziaływanie na środowisko), związane z techniką oraz stopień w jakim technika ma zastosowanie dla zakresu instalacji IPPC, wymagających pozwoleń, na przykład nowych, istniejących, dużych lub małych instalacji. Techniki, które są powszechnie postrzegane jako przestarzałe, nie zostały uwzględnione.

W Rozdziale 13 przedstawiono techniki oraz poziomy emisji i zużycia, które są uważane za zgodne z BAT w sensie ogólnym. Celem tej części jest zatem podanie ogólnych wskazówek dotyczących poziomów zużycia i emisji, które mogą być uznane za odpowiedni punkt odniesienia przy określaniu warunków pozwoleń opartych na BAT lub ustanowienia ogólnych, wiążących zasad, zgodnie z art 9 (8). Należy jednak podkreślić, że ten dokument nie proponuje wartości granicznych dla emisji. Określenie odpowiednich warunków pozwolenia będzie wymagało wzięcia pod uwagę lokalnych, szczególnych czynników dla obiektu, takich jak charakterystyka techniczna danej instalacji, jej geograficzne położenie oraz lokalne warunki środowiskowe. W przypadku istniejących instalacji, należy również wziąć pod uwagę ekonomiczną i techniczną wykonalność ich modernizacji. Nawet pojedynczy cel, zapewnienie wysokiego poziomu ochrony środowiska, jako całości, będzie często wymagał kompromisowych wyborów pomiędzy różnymi oddziaływaniami na środowisko, a wybory te będą często podyktowane uwarunkowaniami lokalnymi.

Chociaż podjęto próbę odniesienia się do niektórych z tych kwestii, to pełne ich uwzględnienie w tym dokumencie nie jest możliwe. Tym samym techniki i poziomy przedstawione w rozdziale 5 nie muszą być odpowiednie dla wszystkich instalacji. Z drugiej strony, obowiązek zapewnienia wysokiego poziomu ochrony środowiska, w tym minimalizacji zanieczyszczeń o dużym zasięgu lub transgranicznych powoduje, że warunki pozwoleń nie mogą być ustalane na podstawie rozważań czysto lokalnych. Jest zatem niezwykle ważne, aby informacje zawarte w niniejszym dokumencie były w pełni brane pod uwagę przez organy wydające pozwolenia.

Ponieważ najlepsze dostępne techniki BAT zmieniają się z upływem czasu, dokument ten będzie poddawany przeglądom i odpowiednio aktualizowany. Wszelkie uwagi i sugestie należy kierować do Europejskiego Biura IPPC w Instytucie Studiów Perspektyw Technologicznych pod następującym adresem:

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sewilla, Hiszpania

Telefon: +34 95 4488 284

Fax: +34 95 4488 426

e-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu

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

Dokument Referencyjny na temat Najlepszych Dostępnych Technik w Produkcji Polimerów

STRESZCZENIE	i
PRZEDMOWA	xi
ZAKRES	xxxvi
1 INFORMACJE OGÓLNE NA TEMAT PRODUKCJI POLIMERÓW	37
1.1 Definicja.....	37
1.2 Struktura.....	37
1.3 Właściwości	39
1.3.1 Właściwości ogólne	39
1.3.2 Właściwości termiczne	40
1.3.2.1 Tworzywa termoplastyczne.....	40
1.3.2.2 Tworzywa termoutwardzalne	40
1.3.2.3 Kauczuki i elastomery	40
1.3.2.4 Elastomery termoplastyczne.....	41
1.4 Główne zastosowania.....	41
1.4.1 Obszary zastosowań.....	41
1.4.2 Technologie przetwarzania	41
1.5 Główne produkty	42
1.5.1 Polimery oparte na ropie naftowej.....	42
1.5.2 Polimery oparte na źródłach odnawialnych.....	44
1.5.3 Polimery biodegradowalne	45
1.6 Produkcja i rynek	46
1.6.1 Ogólny	46
1.6.2 Niemcy.....	51
1.6.3 Francja	52
1.6.4 Hiszpania	53
1.6.5 Belgia.....	55

2	PROCESY OGÓLNE ORAZ TECHNIKI STOSOWANE W PRODUKCJI POLIMERÓW	56
2.1	Surowce i wymagania surowcowe	56
2.2	Energia.....	57
2.3	Reakcje chemiczne	57
2.3.1	Polimeryzacja (reakcja wzrostu łańcuchowego)	58
2.3.1.1	Reakcje ogólne.....	58
2.3.1.2	Typowe cechy	60
2.3.2	Polikondensacja (reakcja wzrostu krokowego)	60
2.3.2.1	Reakcje ogólne.....	60
2.3.2.2	Typowe cechy	61
2.3.3	Poliaddycja	61
2.4	Procesy produkcyjne.....	62
2.4.1	Polimeryzacja zawiesinowa.....	62
2.4.2	Polimeryzacja blokowa	63
2.4.3	Polimeryzacja emulsyjna.....	63
2.4.4	Polimeryzacja w fazie gazowej	64
2.4.5	Polimeryzacja w roztworze	65
2.4.6	Podsumowanie procesów	65
3	POLIOLEFINY	66
3.1	Informacje ogólne.....	66
3.1.1	Polietylen.....	66
3.1.1.1	Polietylen o niskiej gęstości (LDPE)	67
3.1.1.2	Polietylen o wysokiej gęstości (HDPE)	67
3.1.1.3	Polietylen liniowy o małej gęstości (LLDPE)	68
3.1.2	Polipropylen (PP)	69
3.2	Zastosowane procesy i techniki w produkcji poliolefin	70
3.2.1	Procesy alternatywne.....	70
3.2.1.1	Procesy polietylenu o niskiej gęstości.....	70

3.2.1.2	Procesy polietylenu liniowego o niskiej gęstości	71
3.2.1.3	Proces polietylenu o dużej gęstości	72
3.2.2	Polietylen o niskiej gęstości	73
3.2.2.1	Reaktor – autoklaw	75
3.2.2.2	Reaktor rurowy	76
3.2.2.3	Parametry techniczne	77
3.2.2.4	Inne polimery na bazie etylenu, wytworzone w procesie wysokociśnieniowym	77
3.2.3	Polietylen o wysokiej gęstości	78
3.2.3.1	Procesy zawieszinowe	79
3.2.3.1.1	Reaktory z mieszalnikiem	79
3.2.3.1.2.1	Proces zawieszinowy z reaktorami z pętlą poziomą	81
3.2.3.1.2.2	Proces zawieszinowy z reaktorami z pętlą, stosujący heksan jako rozcieńczalnik	81
3.2.3.2	Proces w fazie gazowej.	82
3.2.3.3	Połączony proces zawieszinowy/ w fazie gazowej	84
3.2.3.4	Parametry techniczne	85
3.2.4	Polietylen liniowy o niskiej gęstości (LLDPE)	85
3.2.4.1	Proces roztworowy	85
3.2.4.2	Reaktor ze złożem fluidalnym	87
3.2.4.3	Parametry techniczne	87
3.2.5	Polipropylen	87
3.2.5.1	Katalizatory wykorzystywane do produkcji polipropylenu	87
3.2.5.1.1	Katalizatory pierwszej generacji	87
3.2.5.1.2	Katalizatory drugiej generacji	87
3.2.5.1.3	Katalizatory trzeciej generacji	88
3.2.5.1.4	Katalizatory czwartej generacji	88
3.2.5.1.5	Katalizatory piątej generacji	88
3.2.5.1.6	Katalizatory metallocenowe	88
3.2.5.2	Proces w zawieszinie	89

3.2.5.2.1	Proces Spheripol	90
3.2.5.2.2	Proces Hypol.....	92
3.2.5.2.3	Proces Borstar	92
3.2.5.3	Procesy w fazie gazowej	92
3.2.5.3.1	Proces w fazie gazowej w reaktorze ze złożem fluidalnym.....	93
3.2.5.3.2	Proces w fazie gazowej w reaktorze pionowym.....	93
3.2.5.3.3	Proces w fazie gazowej w reaktorze poziomym.....	95
3.2.5.3.4	Parametry techniczne.....	96
3.3	Aktualne poziomy emisji i zużycia	96
3.3.1	Polietylen o niskiej gęstości (LDPE).....	96
3.3.2	Kopolimery LDPE (kopolimer etylen-octan winylu (EVA)).....	97
3.3.3	Polietylen o wysokiej gęstości (HDPE)	98
3.3.4	Polietylen liniowy niskiej gęstości (LLDPE).....	99
3.3.5	Polipropylen (PP)	100
3.3.6	Parametry ekonomiczne dla produkcji polietylenu	101
4	POLISTYREN	102
4.1	Informacje ogólne.....	102
4.1.1	Polistyren ogólnego stosowania (GPPS).....	102
4.1.2	Polistyren wysoko udarowy (HIPS)	103
4.1.3	Polistyren ekspandowany (EPS).....	104
4.2	Zastosowane procesy i techniki w produkcji polistyrenu.....	105
4.2.1	Przegląd procesu.....	105
4.2.1.1	Właściwości chemiczne produkcji styropianu	105
4.2.1.1.1	Inicjacja	106
4.2.1.1.2	Propagacja.....	106
4.2.1.1.3	Transfer łańcuchowy	106
4.2.1.1.4	Wygaszenie.....	106
4.2.1.2	Surowce.....	106
4.2.1.2.1	Styren.....	106

4.2.1.2.2	Inicjatory wolnorodnikowe	107
4.2.1.2.3	Środki transferu łańcucha.....	107
4.2.1.2.4	Stabilizatory	107
4.2.1.2.5	Wewnętrzne środki smarne i środki antyadhezyjne	107
4.2.1.2.6	Barwniki.....	107
4.2.1.2.7	Kauczuk	108
4.2.2	Proces polistyrenu ogólnego stosowania (GPPS).....	108
4.2.2.1	Opis procesu	108
4.2.3	Proces polistyrenu wysoko udarowego (HIPS)	111
4.2.3.1	Opis procesu	111
4.2.3.2	Parametry techniczne.....	112
4.2.4	Proces polistyrenu ekspandowanego (EPS).....	114
4.2.4.1	Opis procesu	114
4.2.4.2	Parametry techniczne.....	115
4.3	Aktualne poziomy emisji i zużycia	117
4.3.1	Polistyren ogólnego stosowania (GPPS)	117
4.3.2	Polistyren wysoko udarowy (HIPS).....	119
4.3.3	Polistyren ekspandowany (EPS).....	121
5	POLICHLOREK WINYLU.....	123
5.1	Informacje ogólne	123
5.2	Zastosowane procesy i techniki w produkcji polichloru winylu.....	126
5.2.1	Surowce	126
5.2.1.1	Monomer chlorku winylu (VCM)	126
5.2.1.2	Media w kontakcie z płynami technologicznymi	126
5.2.1.3	Chemikalia technologiczne.....	126
5.2.2	Dostawy VCM, przechowywanie i rozładunek	126
5.2.3	Polimeryzacja.....	127
5.2.3.1	Popularne właściwości	127
5.2.3.2	Proces PVC w zawiesinie	127

5.2.3.3	Proces PVC w emulsji.....	128
5.2.4	Odpędzanie.....	131
5.2.5	Suszenie.....	131
5.2.6	Przesiewanie i mielenie	132
5.2.7	Odzysk VCM.....	132
5.2.8	Przetwarzanie wody	133
5.3	Aktualne poziomy emisji i zużycia	134
5.3.1	Standardy branżowe	134
5.3.2	Emisje.....	135
5.3.2.1	PVC w zawiesinie	135
5.3.2.2	PVC w emulsji	135
5.3.3	Zużycie energii	136
5.3.4	Dane dotyczące emisji z przykładowego zakładu S-PVC.....	136
6	POLIESTER NIENASYCONY.....	138
6.1	Informacje ogólne.....	138
6.2	Zastosowane procesy i techniki w produkcji poliestrów nienasyconych	140
6.2.1	Surowce.....	140
6.2.1.1	Monomery.....	142
6.2.1.2	Reaktywne monomery	142
6.2.1.3	Utwardzacze i przyspieszacze.....	142
6.2.1.4	Inhibitory.....	142
6.2.1.5	Dodatki i wypełniacze.....	142
6.2.2	Kwestie bezpieczeństwa i zagrożeń dla procesu	143
6.2.3	Rozplanowanie i eksploatacja zakładu.....	143
6.2.4	Magazynowanie.....	144
6.2.5	Polikondensacja.....	144
6.2.5.1	Produkcja poliestru orto i izoftalowego	145
6.2.5.1.1	Reakcja	145
6.2.5.1.2	Mieszanie.....	145

6.2.5.1.3	Wykańczanie	146
6.2.5.2	Proces produkcji poliestru z dicyklopentadieniem (DCPD).....	146
6.2.5.2.1	Reakcja.....	146
6.2.5.3	Procesu produkcji żywicy estru winylu.....	148
6.2.5.3.1	Nasycanie grup epoksydowych	148
6.2.5.3.2	Mieszanie	148
6.2.5.4	Wykańczanie	148
6.2.6	Utwardzanie	149
6.3	Aktualne poziomy emisji i zużycia	149
6.3.1	Dane na temat emisji i zużycia z przykładowych zakładów.....	150
6.3.2	Źródła oddziaływania na środowisko	151
7	KAUCZUK BUTADIENOWO-STYRENOWY, POLIMERYZOWANY W EMULSJI	
	152	
7.1	Informacje ogólne	152
7.2	Zastosowane procesy i techniki w produkcji emulsyjnego kauczuku butadienowo-styrenowego	155
7.2.1	Przygotowanie bel kauczuku	157
7.2.2	Modyfikacja olejem	157
7.2.3	Lateks ESBR.....	157
7.2.4	Parametry techniczne	158
7.3	Aktualne poziomy emisji i zużycia	159
8	POLIMERYZOWANY W ROZTWORZE KAUCZUK ZAWIERAJĄCY	
	BUTADIEN	160
8.1	Informacje ogólne	160
8.1.1	Polibutadien (kauczuk butadienowy, BR)	162
8.1.2	Roztworowy kauczuk butadienowo-styrenowy (SSBR).....	162
8.1.3	Styrenowe kopolimery blokowe (SBC)	163
8.2	Zastosowane procesy i techniki	164
8.2.1	Sekcja oczyszczania.....	165
8.2.2	Sekcja polimeryzacji.....	166

8.2.3	Sekcja uwodornienia	166
8.2.4	Sekcja mieszania	166
8.2.5	Usuwanie i odzysk rozpuszczalnika.....	166
8.2.5.1	Odpędzanie parą.....	167
8.2.5.2	Odgazowanie wytłaczania.....	168
8.2.5.3	Eliminacja wody dla odpędzanych parą kauczuków.....	168
8.2.5.4	Opakowania	169
8.2.6	Parametry techniczne dla zakładów roztworów typowych	169
8.3	Aktualne poziomy emisji i zużycia	170
9	POLIAMIDY	171
9.1	Informacje ogólne.....	171
9.2	Zastosowane procesy i techniki w produkcji poliamidów.....	173
9.2.1	Poliamid 6.....	173
9.2.1.1	Procesy ogólne	173
9.2.1.1.1	Polimeryzacja	173
9.2.1.1.2	Cięcie	173
9.2.1.1.3	Ekstrakcja	173
9.2.1.1.4	Suszenie	173
9.2.1.1.5	Przetwarzanie wody z ekstrakcji.....	173
9.2.1.2	Polimeryzacja ciągła PA 6	174
9.2.1.3	Polimeryzacja nieciągła PA 6	175
9.2.2	Poliamid 66.....	176
9.2.2.1	Procesy ogólne	176
9.2.2.2	Polimeryzacja ciągła PA 66	177
9.2.2.3	Polimeryzacja wsadowa PA 66.....	179
9.2.3	Techniki przędzalnicze.....	181
9.2.3.1	Procesy ogólne	181
9.2.3.1.1	Przechowywanie i postpolimeryzacja.....	181
9.2.3.1.2	Przędzenie.....	182

9.2.3.1.3	Ciągnienie i nawijanie.....	182
9.2.3.2	Przetwórstwo przędzy włókienniczej	182
9.2.3.3	Przetwarzanie przędzy technicznej.....	183
9.2.3.4	Przetwarzanie włókien staplowych	184
9.2.3.5	Przetwarzanie przędzy BCF	185
9.3	Aktualne poziomy emisji i zużycia	186
9.3.1	Produkcja poliamidów	186
9.3.2	Przędzenie poliamidów.....	186
9.3.3	Potencjalne źródła zanieczyszczeń w procesach poliamidów	186
9.3.3.1	Energia.....	186
9.3.3.2	Woda	186
9.3.3.3	Ścieki.....	186
9.3.3.4	Emisje gazowe.....	187
9.3.3.5	Odpady	188
9.3.3.6	Hałas.....	188
10	WŁÓKNA POLITEREFTALANU ETYLENU.....	194
10.1	Informacje ogólne	194
10.2	Procesy i techniki zastosowane w produkcji włókien PET.....	195
10.2.1	Polikondensacja ciągła w oparciu o dimetylowy kwas tereftalony (DMT) 195	
10.2.2	Polikondensacja ciągła w oparciu o kwas tereftalowy (TPA)	196
10.2.3	Postkondensacja ciągła stanu stałego.....	197
10.2.3.1	Opis procesu	197
10.2.3.2	Parametry techniczne.	198
10.2.4	Postkondensacja wsadowa stanu stałego	199
10.2.4.1	Opis procesu	199
10.2.4.2	Parametry techniczne.....	200
10.2.5	Polikondensacja wsadowa w oparciu o DMT.....	200
10.2.6	Produkcja wiórków przędzalniczych	201

10.2.7	Produkcja włókien staplowych.....	202
10.2.8	Produkcja przędzy z włókien ciągłych.....	203
10.3	Aktualne poziomy emisji i zużycia	205
10.3.1	Polikondensacja ciągła na podstawie DMT, TPA i procesów wsadowych DMT-BPU	205
10.3.2	Procesy postkondensacyjne	205
10.3.3	Przetwarzanie PET	206
11	PRODUKCJA WŁÓKIEN WISKOZOWYCH.....	207
11.1	Informacje ogólne.....	207
11.2	Zastosowane procesy i techniki w produkcji włókien wiskozowych	207
11.2.1	Procesy i produkty.....	207
11.2.2	Produkcja włókien staplowych.....	209
11.2.2.1	Alkalizacja i dojrzewanie wstępne.....	209
11.2.2.2	Proces dializy	209
11.2.2.3	Proces siarkowania.....	209
11.2.2.4	Etap dojrzewania.....	210
11.2.2.5	Przędzenie	210
11.2.2.6	Przetwarzanie następcze.....	210
11.2.2.7	Suszenie i pakowanie	211
11.2.3	Produkcja przędzy z włókien ciągłych.....	211
11.2.4	Włókna Lyocell	212
11.3	Aktualne poziomy emisji i zużycia	213
12	TECHNIKI, KTÓRE NALEŻY ROZWAŻYĆ PRZY OKREŚLANIU BAT DLA PRODUKCJI POLIMERÓW	217
12.1	Techniki ogólne	218
12.1.1	Narzędzia zarządzania środowiskowego	218
12.1.2	Projektowanie sprzętu	225
12.1.3	Ocena i pomiar strat niezorganizowanych.....	226
12.1.4	Monitorowanie i utrzymanie sprzętu.....	227

12.1.5	Redukcja emisji pyłu	228
12.1.6	Ograniczanie zatrzymywania i uruchamiania zakładu.....	229
12.1.7	Systemy powstrzymywania	230
12.1.8	Zapobieganie zanieczyszczeniu wody	230
12.1.9	Przetwarzanie wtórne przepływów powietrza pochodzących z sekcji wykończeniowej i odpowietrzników reaktora	231
12.1.10	Systemy spalania w pochodni i minimalizacja strumieni spalanych w pochodni 233	
12.1.11	Wykorzystanie mocy i pary z instalacji kogeneracji	234
12.1.12	Odzysk ciepła z reakcji egzotermicznej poprzez wytwarzanie pary niskociśnieniowej.....	235
12.1.13	Korzystanie z pompy zębatej zamiast wycłaczarki lub w połączeniu z nią	236
12.1.14	Łączenie wycłaczania	237
12.1.15	Powtórne użycie odpadów	237
12.1.16	Systemy inspekcji rurociągów tłokami inteligentnymi (pigging).....	238
12.1.17	Bufor ścieków	239
12.1.18	Przetwarzanie ścieków.....	240
12.2	Techniki PE.....	241
12.2.1	Odzyskiwanie monomerów ze sprężarek tłokowych.....	241
12.2.2	Zbieranie gazów odlotowych z wycłaczarek	242
12.2.3	Emisje z sekcji wykańczania i magazynowania produktów	242
12.2.3.1	Obniżanie zawartości węgłowodoru w polietylenie, w sekcji wycłaczania	243
12.2.3.2	Optymalizacja odpędzania w procesach zawiesinowych (PP, HDPE).....	243
12.2.3.3	Skraplanie rozpuszczalnika	244
12.2.3.4	Wybór rozpuszczalnika i komonomeru dla procesów PE	245
12.2.3.5	Odgazowywanie związków lotnych podczas etapu wycłaczania dla procesów LDPE i LLDPE.....	246
12.2.3.6	Utlenianie termiczne w celu przetworzenia przepływu powietrza oczyszczającego z silosów produktów.....	248
12.2.4	Zwiększenie do maksimum stężenia polimeru w reaktorze.....	249
12.2.5	Dostarczenie produktu w oryginalnym kształcie cząstek	250

12.2.6	Systemy obiegu zamkniętego wody chłodzącej	250
12.3	Techniki PS	251
12.3.1	GPPS	251
12.3.2	HIPS	252
12.3.3	EPS	253
12.4	Techniki PVC	254
12.4.1	Zapobieganie emisjom z obiektów magazynowych	254
12.4.2	Zapobieganie emisjom z obiektów wyładunku VCM	254
12.4.3	Zapobieganie emisjom z polimeryzacji	255
12.4.4	Odgazowywanie	256
12.4.5	Zapobieganie emisjom pyłów z suszenia	257
12.4.6	Oczyszczanie gazów spalinowych z systemu odzyskiwania	259
12.4.7	Zapobieganie niezorganizowanym emisjom VCM i ich kontrola	259
12.4.8	Zapobieganie przypadkowym emisjom VCM	260
12.5	Techniki UP	261
12.5.1	Technologie dla przetwarzania odpadów gazowych	261
12.5.2	Termiczne przetwarzanie ścieków	262
12.5.3	Biologiczne przetwarzanie ścieków	263
12.6	Techniki ESBR	264
12.6.1	Magazynowanie	265
12.7	Techniki włókien wiskozowych	265
12.7.1	Obudowy przędzarek	265
12.7.2	Odzysk CS ₂ , poprzez kondensację	266
12.7.3	Odzysk CS ₂ poprzez adsorpcję na węglu aktywnym	267
12.7.3.1	Odzysk tylko CS ₂	267
12.7.3.2	Odzysk CS ₂ i siarki elementarnej	268
12.7.4	Odsiarczanie z produkcją H ₂ SO ₄	269
12.7.4.1	Mokry proces katalityczny (pojedyncza warstwa katalizatora)	269
12.7.4.2	Mokry – suchy, katalityczny proces podwójnego kontaktu	270

12.7.5	Odzyskiwanie siarczanu z kąpieli prądniczych	271
12.7.6	Przetwarzanie strumieni ścieków zawierających ZnSO ₄	272
12.7.7	Beztlenowa redukcja siarczanu	272
12.7.8	Przetwarzanie odpadów innych niż niebezpieczne	273
12.7.9	Biologiczne przetwarzanie ścieków	274
13	NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI.....	276
13.1	Ogólne BAT	278
13.2	BAT dla produkcji poliolefin	282
13.3	BAT dla produkcji polistyrenu	287
13.4	BAT dla produkcji PVC	290
13.5	BAT dla produkcji poliestru nienasyconego	293
13.6	BAT dla produkcji ESBR	293
13.7	BAT dla produkcji kauczuków polimeryzowanych w roztworze, zawierających butadien	295
13.8	BAT dla produkcji poliamidów	295
13.9	BAT dla produkcji włókien z politereftalanu etylenu	295
13.10	BAT dla produkcji włókien wiskozowych	295
14	NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI	297
14.1	Proces katalitycznej regeneracji ciepła dla odzysku H ₂ SO ₄ w produkcji włókien wiskozowych	297
15	UWAGI KOŃCOWE	299
	ODNIESIENIA	301
	SŁOWNICZEK	303

Spis rysunków

Rysunek 1.1: Podstawowe struktury polimerów.	37
Rysunek 1.2: Skład chemiczny kopolimerów liniowych AB.....	38
Rysunek 1.3: Skład kopolimera szczepionego	38
Rysunek 1.4: Znormalizowane krzywe rozkładu masy cząsteczkowej, dwóch różnych próbek polietylenu.....	39
Rysunek 1.5: Główne zastosowania dla polimerów w 2003.	41
Rysunek 1.6: Klasyfikacja polimerów termoplastycznych	43
Rysunek 1.7: Wzrost produkcji polimeru w porównaniu do stali i aluminium.....	46
Rysunek 1.8: Roczne zużycie polimeru na jednego mieszkańca w UE-15	46
Rysunek 1.9: Rozwój i tendencja marż dla polimerów surowcowych (np. polipropylenu).....	49
Rysunek 1.10: Rozwój marż dla inżynierskich tworzyw sztucznych (np. PBT, POM oraz PA).	50
Rysunek 1.11: Udział z PKB Hiszpańskiego przemysłu chemicznego.....	54
Rysunek 2.1: Schemat ogólny produkcji.....	56
Rysunek 2.2: Polimeryzacja przez otwarcie wiązania podwójnego (np. etylen).....	58
Rysunek 2.3: Krzywa energii homopolimeryzacji.	59
Rysunek 2.4: Widok schematyczny na reakcję polikondensacyjną.	60
Rysunek 2.5: Widok schematyczny reakcji poliaddycji.....	62
Rysunek 3.1: Struktura molekularna LDPE.	67
Rysunek 3.2: Struktura molekularna HDPE.....	67
Rysunek 3.3: Rozkłady masy molowej HDPE.....	68
Rysunek 3.4: Struktura molekularna LLDPE.....	68
Rysunek 3.5: Jednostka bazowa polipropylenu.....	69
Rysunek 3.6: Struktury molekularne polipropylenu.....	69
Rysunek 3.7: Schemat przepływu pokazujący produkcję LDPE.	75
Rysunek 3.8: Schemat przepływu HDPE STR.....	80
Rysunek 3.9: Schemat przepływu pętli HDPE.....	82
Rysunek 3.10: Schemat przepływu pokazujący HDPE w fazie gazowej.	83

Rysunek 3.11: Schemat przepływu pokazujący proces fazy zawieszinowej / gazowej HDPE. ...	85
Rysunek 3.12: Schemat przepływu pokazujący proces roztworowy LLDPE.....	86
Rysunek 3.13: Ogólny schemat przepływu pokazujący tradycyjny proces w zawieszinie („zawieszinowy”).	90
Rysunek 3.14: Schemat przepływu procesu polipropylenu - Spheripol	91
Rysunek 3.15: Schemat przepływu procesu polipropylenu w fazie gazowej ze złożem fluidalnym.....	93
Rysunek 3.16: Schemat przepływu procesu w fazie gazowej pionowego reaktora polipropylenu	94
Rysunek 3.17: Schemat przepływu procesu w fazie gazowej poziomego reaktora polipropylenu	95
Rysunek 3.18: Schemat interpretacyjny danych dla emisji i zużycia w tej sekcji.	96
Rysunek 4.1: Struktura molekularna polistyrenu.....	102
Rysunek 4.2: Struktura molekularna polistyrenu wysoko udarowego.....	103
Rysunek 4.3: Propagacja łańcuchowa w procesie polistyrenu.....	106
Rysunek 4.4: Schemat przepływu pokazujący proces GPPS.....	109
Rysunek 4.5: Schemat przepływu pokazujący proces HIPS.....	112
Rysunek 4.6: Schemat przepływu pokazujący proces EPS.	115
Rysunek 5.1: Schemat przepływu procesu S-PVC.	128
Rysunek 5.2: Schemat przepływu procesu E-PVC.	130
Rysunek 6.1: Podstawowy schemat reakcji kondensacji dla produkcji nienasyconych żywic poliestrowych.....	138
Rysunek 6.2: Schemat przepływu procesu produkcji UP.	144
Rysunek 7.1: Udział produkcji kauczuków syntetycznych.....	152
Rysunek 7.2: Parametry techniczne procesu ESBR.....	154
Rysunek 7.3: Schemat przepływu procesu produkcji ESBR.	155
Rysunek 8.1: Główny schemat przepływu - polimeryzacja w roztworze.	165
Rysunek 9.1: Podstawowa reakcja poliamidów typu AB.	171
Rysunek 9.2: Podstawowa reakcja poliamidów typu AA-BB.	172
Rysunek 9.3: Główne zastosowania dla poliamidów.....	172
Rysunek 9.4: Schemat przepływu procesu ciągłego PA 6.....	175

Rysunek 9.5: Schemat przepływu procesu nieciągłego PA 6.....	176
Rysunek 9.6: Schemat przepływu procesu zagęszczenia soli dla produkcji PA 66.	178
Rysunek 9.7: Schemat przepływu procesu ciągłego PA 66.	179
Rysunek 9.8: Schemat przepływu wsadowego procesu polikondensacji PA 66.....	181
Rysunek 9.9: Schemat przepływu procesu przedzenia dla przędzy włókienniczej.....	183
Rysunek 9.10: Schemat przepływu procesu przedzenia włókien technicznych.....	184
Rysunek 9.11: Schemat przepływu przetwarzania włókien staplowych.....	185
Rysunek 9.12: Schemat przetwarzania przędzy BCF.....	186
Rysunek 10.1: Podstawowe reakcje glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym.....	194
Rysunek 10.2: Schemat blokowy procesu PET DMT.....	196
Rysunek 10.3: Schemat blokowy procesu TPA PET.....	197
Rysunek 10.4: Schemat przepływu polimeryzacji ciągłej stanu stałego.....	198
Rysunek 10.5: Schematyczny widok procesu wsadowego stanu stałego.....	199
Rysunek 10.6: Schemat przepływu procesu DMT-BPU.....	201
Rysunek 10.7: Schemat przepływu produkcji wiórków przedzalnianych.....	202
Rysunek 10.8: Schemat przepływu przedzenia włókien staplowych.....	203
Rysunek 10.9: Schemat przepływu wykańczania włókien staplowych.....	203
Rysunek 10.10: Schemat blokowy produkcji przędzy z włókien ciągłych.....	204
Rysunek 11.1: Schemat przepływu procesu produkcji włókien wiskozowych.....	208
Rysunek 11.2: Schemat przepływu procesu Lyocell.....	213
Rysunek 12.1: Schematyczny obraz pompy zębatej.....	236
Rysunek 12.2: Schematyczny obraz kondensacji CS ₂ z produkcji włókien wiskozy.....	267
Rysunek 12.3: Schematyczny obraz biologicznego przetwarzania ścieków.....	274
Rysunek 14.1: Odsiarczanie i produkcja H ₂ SO ₄ z podwójną katalizą.....	297

Spis tabel

Tabela 1.1: Zużycie tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych w Europie Zachodniej w roku 2001, 2002 i 2003	47
Tabela 1.2: Zużycie tworzyw sztucznych przez przetwórców w podziale na kraje, nowe państwa członkowskie oraz nowe kraje akcesyjne, 2003	48
Tabela 1.3: Zużycie polimeru w nowych państwach członkowskich oraz krajach akcesyjnych, w podziale na rodzaj tworzyw sztucznych.....	48
Tabela 1.4: Koszty surowca 1993 – 1999.....	49
Tabela 1.5: Produkcja towarowa dla UE-25 +Norwegia+ Szwajcaria.....	50
Tabela 1.6: Zdolności produkcyjne w Europie Zachodniej, w 2003 roku dla produkcji tworzyw sztucznych.....	50
Tabela 1.7: Struktura niemieckiego przemysłu polimeru w 1998 roku	51
Tabela 1.8: Niemiecka produkcja polimeru towarowego 2003	52
Tabela 1.9: Liczba niemieckich producentów polimerów towarowych	52
Tabela 1.10: Kluczowe dane gospodarcze francuskiego przemysłu polimeru w 2000r.	53
Tabela 1.11: Podstawowe dane z francuskiego przemysłu polimeru z 2000 roku.	53
Tabela 1.12: Dane produkcyjne z hiszpańskiej branży polimerów, w 2002 roku	55
Tabela 1.13: Belgijskie dane na temat głównej produkcji polimeru (zdolności w 2003 roku)...	56
Tabela 2.1: Zależność stopnia polimeryzacji od wskaźnika konwersji w reakcji wzrostu krokowego.....	61
Tabela 2.2: Produkt - proces macierzowy dla niektórych polimerów.	65
Tabela 3.1: Wzrost zużycia polietylenu.....	66
Tabela 3.2: Główne, zachodnioeuropejskie obiekty produkujące polietylen w 2001 roku.	67
Tabela 3.3: Zachodnioeuropejska produkcja polipropylenu w 2000 – 2002.	69
Tabela 3.4: Parametry techniczne LDPE.	77
Tabela 3.5: Przegląd procesu HDPE.....	79
Tabela 3.6: Parametry techniczne HDPE.....	85
Tabela 3.7: Parametry techniczne HDPE.....	87
Tabela 3.8: Parametry techniczne PP.....	96
Tabela 3.9: Dane nt. emisji i zużycia instalacji LDPE.....	97
Tabela 3.10: Dane na temat emisji i zużycia w przeliczeniu na tonę kopolimera EVA.	98

Tabela 3.11: Dane na temat emisji i zużycia instalacji HDPE.	99
Tabela 3.12: Dane na temat emisji instalacji HDPE w Niemczech.....	99
Tabela 3.13: Dane na temat emisji i zużycia instalacji LLDPE.	100
Tabela 3.14: Parametry ekonomiczne produkcji polietylenu.	101
Tabela 4.1: Rozwój zastosowania polistyrenu na całym świecie w mln t / rok.	102
Tabela 4.2: Producenci PS (GPPS + HIPS) w EU-15 w 2000.	104
Tabela 4.3: Producenci EPS w EU-15 w 2000.	105
Tabela 4.4: Parametry techniczne GPPS.	109
Tabela 4.5: Podsumowanie procesu GPPS.....	110
Tabela 4.6: Parametry techniczne HIPS.	112
Tabela 4.7: Posumowanie procesu HIPS.....	113
Tabela 4.8: Parametry techniczne EPS.....	115
Tabela 4.9: Podsumowanie procesu EPS.	116
Tabela 4.10: Dane nt. emisji i zużycia, na tonę produktu, z zakładów GPPS.	117
Tabela 4.11: Źródła emisji w procesach GPPS.	118
Tabela 4.12: Dane nt. emisji i zużycia, na tonę produktu zakładów HIPS.....	119
Tabela 4.13: Źródła emisji w procesach HIPS.	120
Tabela 4.14: Dane nt. emisji i zużycia, na tonę produktu, z zakładów EPS.....	121
Tabela 4.15: Źródła emisji w procesach EPS.	122
Tabela 5.1: Zachodnioeuropejska produkcja PVC.	124
Tabela 5.2: Obiekty produkcyjne w Europie i możliwości prod. w kilotonach, dla roku 1999.	125
Tabela 5.3: Typowe cechy procesu E-PVC.....	130
Tabela 5.4: Emisje VCM według OSPAR i ECVM.....	134
Tabela 5.5: Dane nt. emisji z S-PVC w g/tonę, jak przedstawiono przez ECVM.....	135
Tabela 5.6: Emisje pyłu oraz VCM z niemieckich zakładów referencyjnych S-PVC.	135
Tabela 5.7: Dane nt. emisji z E-PVC w g/tonę, jak przedstawiono przez ECVM.	135
Tabela 5.8: Emisje pyłu oraz VCM z niemieckich zakładów referencyjnych E-PVC.	136
Tabela 5.9: Typowe zużycie energii procesu PVC.....	136
Tabela 5.10: Dane nt. zużycia z zakładu S-PVC.....	136

Tabela 5.11: Emisje VCM z różnych źródeł.....	136
Tabela 5.12: Emisje do wody z zakładu S-PVC.....	137
Tabela 6.1: Zachodnioeuropejska produkcja UP w 2000 - 2002.....	139
Tabela 6.2: Europejskie obiekty produkujące UP.....	140
Tabela 6.3: Przegląd surowca w procesach produkcyjnych UP.....	141
Tabela 6.4: Aktualne, maksymalne poziomy zużycia i emisji.....	149
Tabela 6.5: Dobre praktyki, wartości branżowe dla poziomów emisji i zużycia.....	150
Tabela 6.6: Dane nt. zużycia energii i wody dla zakładów UP.....	150
Tabela 6.7: Dane nt. zużycia energii i wody dla zakładów UP.....	151
Tabela 7.1: Europejscy producenci ESBR, lokalizacje i moce produkcyjne.....	153
Tabela 7.2: Parametry techniczne procesu ESBR.....	158
Tabela 7.3: Dane nt. emisji i zużycia z zakładów ESBR (na tonę produktu).	159
Tabela 8.1: Udział wielkości produkcji głównych rodzajów kauczuku syntetycznego.....	160
Tabela 8.2: Firmy i zdolności 15 zakładów w Europie, produkujących kauczuk roztworowy.....	161
Tabela 8.3: Parametry techniczne dla zakładów roztworów typowych.....	170
Tabela 8.4: Poziomy emisji zgłoszone z 16 zakładów w UE.....	170
Tabela 9.1: Zachodnioeuropejska produkcja poliamidu, w latach 2000 - 2002.....	173
Tabela 9.2: Dane nt. ścieków z produkcji poliamidu.....	187
Tabela 9.3: Emisje i zużycia z procesów produkcji poliamidu.....	101
Tabela 9.4: Emisje i zużycia z przetwarzania poliamidu.....	102
Tabela 9.5: Dane nt. emisji i zużycia z procesu produkcji ciągłej PA6.....	191
Tabela 9.6: Dane nt. emisji i zużycia z wsadowego procesu produkcyjnego PA6.....	191
Tabela 9.7: Dane nt. emisji i zużycia z procesu produkcji ciągłej PA66.....	192
Tabela 9.8: Dane nt. emisji i zużycia z wsadowego procesu produkcyjnego PA66.....	192
Tabela 9.9: Dane nt. emisji i zużycia z procesu przędzy włókienniczej.....	193
Tabela 9.10: Dane nt. emisji i zużycia z procesów przędzy i włókien staplowych PA BCF....	193
Tabela 10.1: Europejska produkcja PET 2000 – 2002.....	194
Tabela 10.2: Parametry techniczne postkondensacji ciągłej stanu stałego.....	198

Tabela 10.3: Parametry techniczne postkondensacji wsadowej stanu stałego.	200
Tabela 10.4: Dane nt. emisji i zużycia procesów produkcji PET.	205
Tabela 10.5: Dane nt emisji i zużycia procesów postkondensacyjnych.	206
Tabela 10.6: Dane nt. emisji i zużycia technik przetwarzania PET.	206
Tabela 11.1: Dane nt. emisji i zużycia dla produkcji staplowych włókien wiskozowych.....	215
Tabela 11.2: Dane nt. emisji i zużycia dla produkcji przędzy wiskozowej.....	216
Tabela 12.1: Podział informacji dla każdej techniki, jak opisano w tym rozdziale.....	217
Tabela 12.2: Czynniki kosztowe dla projektowania sprzętu.	226
Tabela 12.3: Sytuacja kosztowa dla zastosowania nowej pompy.	226
Tabela 12.4: Efektywność i skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska technik przetwarzania LZO.	232
Tabela 12.5: Efektywność energetyczna systemów kogeneracyjnych o różnej wielkości.	235
Tabela 12.6: Porównanie kosztów dla systemów rurociągów konwencjonalnych i pigging. ...	239
Tabela 12.7: Zawartość monomeru w kopolimerze EVA, z i bez korzystania ze sprzętu odgazowującego.	247
Tabela 12.8: Koszty operacyjne w przeliczeniu na tonę produktu homopolimerowego (2 MIF) z (B) i bez (A) wyłaczania odgazowującego.	248
Tabela 12.9: System oceny dla technik redukcji emisji w procesach PS.	251
Tabela 12.10: Techniki użyte w procesach GPPS.	252
Tabela 12.11: Techniki użyte w procesach HIPS.	253
Tabela 12.12: Techniki użyte w procesach EPS.	253
Tabela 12.13: Techniki użyte w procesach ESBR.	264
Tabela 13.1: Jak łączyć BAT opisane w tym rozdziale dla różnych polimerów.	278
Tabela 13.2: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji LDPE. ...	284
Tabela 13.3: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL) związane z BAT dla produkcji kopolimerów LDPE.	284
Tabela 13.4: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL) związane z BAT dla produkcji HDPE. ...	285
Tabela 13.5: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL) związane z BAT dla produkcji LLDPE. .	286
Tabela 13.6: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji GPPS. ...	288
Tabela 13.7: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji HIPS.	289

Tabela 13.8: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji EPS.	289
Tabela 13.9: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji PVC.....	292
Tabela 13.10: Odrębne stanowiska - emisje VCM związane z technikami BAT.	292
Tabela 13.11: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji UP.	293
Tabela 13.12: Związane z BAT poziomy emisji i zużycia dla produkcji ESBR na tonę produktu.	294
Tabela 13.13: Związane z BAT poziomy emisji i zużycia dla produkcji staplowych włókien wiskozowych.....	296
Tabela 15.1: Harmonogram pracy dla tego dokumentu.....	299

ZAKRES

W załączniku I do Dyrektywy IPPC, zdefiniowane są kategorie działalności przemysłowej, o których mowa w artykule 1 Dyrektywy. Sekcja 4 załącznika I odnosi się do przemysłu chemicznego. Dokument ten koncentruje się na produkcji materiałów polimerowych w zakładach na skalę przemysłową. W szczególności, dokument ten odnosi się do części następujących sekcji z załącznika 1 do Dyrektywy IPPC:

4.1. Instalacje chemiczne do produkcji podstawowych związków organicznych, takich jak:

- (a) podstawowe tworzywa sztuczne (polimery, włókna syntetyczne i włókna na bazie celulozy)
- (b) kauczuki syntetyczne
- (c) węglowodory zawierające tlen, takie jak alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry, octany, etery, nadtlenki, żywice epoksydowe.

Zakres obejmuje ogromną różnorodność produkowanych substancji. Dlatego dokument ten opisuje produkcję polimerów, wybranych w zależności od wielkości produkcji i potencjalnego wpływu środowiskowego wynikającego z ich produkcji, jak również ze względu na dostępność danych oraz zajmuje się istotnymi dla środowiska procesami jednostkowymi i operacjami jednostkowymi, wraz ze zwykłą infrastrukturą, zwykle znajduwaną w typowym obiekcie. Niniejszy dokument nie może i nie jest przeznaczony do wymiany podręczników chemicznych nt. „zielonej chemii” i w rzeczy samej daje tylko ogólne wytyczne dla wczesnych etapów procesu projektowania. Dokument ten zajmuje się głównie ze zmianami procesu eksploatacji instalacji i utrzymania, a zwłaszcza zarządzaniem nieuniknionymi strumieniami odpadów.

Dalsze przetwarzanie polimerów w celu wytworzenia produktów końcowych nie jest wliczone w zakres tego dokumentu. Jednakże, techniki przetwarzania, takie jak produkcja włókien lub mieszanie są włączone, gdy są one technicznie połączone z produkcją polimeru i przeprowadzane w tym samym obiekcie i gdy mają one wpływ na oddziaływanie środowiskowe instalacji.

W niniejszym dokumencie zawarty jest również temat przetwarzanie gazów odpadowych i ścieków, tam gdzie wymagają tego szczególne warunki sektora, ale bardziej pod względem zastosowania i wydajności w sektorze polimeru niż w odniesieniu do opisu technicznego poszczególnych technik przetwarzania. Na ten temat czytelnik może znaleźć przydatne informacje w BREF zajmującym się tematem „Wspólne zarządzanie i przetwarzanie gazów odpadowych i ścieków w sektorze chemicznym”.

1 INFORMACJE OGÓLNE NA TEMAT PRODUKCJI POLIMERÓW

[1, APME, 2002, 16, Uniwersytet w Stuttgarcie, 2000]

Wyjaśnienia najważniejszych, określonych terminów i skrótów użytych w tym dokumencie można znaleźć w słowniczku na końcu.

1.1 Definicja

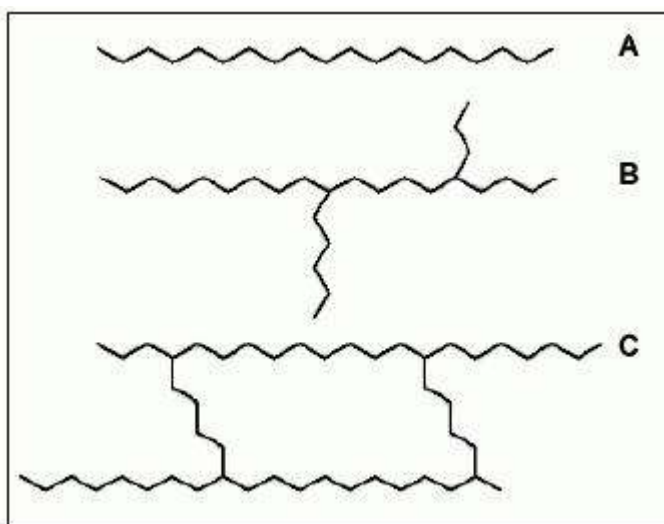
Polimery - z greckiego „poli” (wiele) i „meros” (części) - to grupa produktów chemicznych, które mają wspólną zasadę budowy. Składają się one z tzw. makrocząsteczek, które są długimi łańcuchami cząsteczek, zawierających dużą liczbę mniejszych konstytucyjnych, powtarzających się jednostek. Cząsteczki składające się z niewielkiej liczby monomerów nazywane są często „oligomerami”, co oznacza „pewne części”.

Istnieją różne rodzaje polimerów: polimery naturalne (na przykład wełna, jedwab, drewno, bawełna), polimery pół syntetyczne (naturalne polimery, które zostały zmodyfikowane chemicznie, np. kazeinowe tworzywa sztuczne, celulozowe tworzywa sztuczne) i polimery syntetyczne [27, Komentarze TWG, 2004].

Monomery, które w większości należą do grupy produktów o dużych ilościach, są obecnie w większości produkowane z surowców petrochemicznych (ropy naftowej lub gazu). Wyjątkami są materiały celulozowe, które produkowane są z bawełny, włókien drewna lub produktów ulegających biodegradacji, wytwarzanych z surowców odnawialnych.

1.2 Struktura

Makrocząsteczki mogą być liniowe lub rozgałęzione (zawierające łańcuchy boczne), jak również usieciowane, łącząc jeden łańcuch innym. Na rysunku 1.1. pokazane są przykłady tych trzech rodzajów makrocząsteczek.



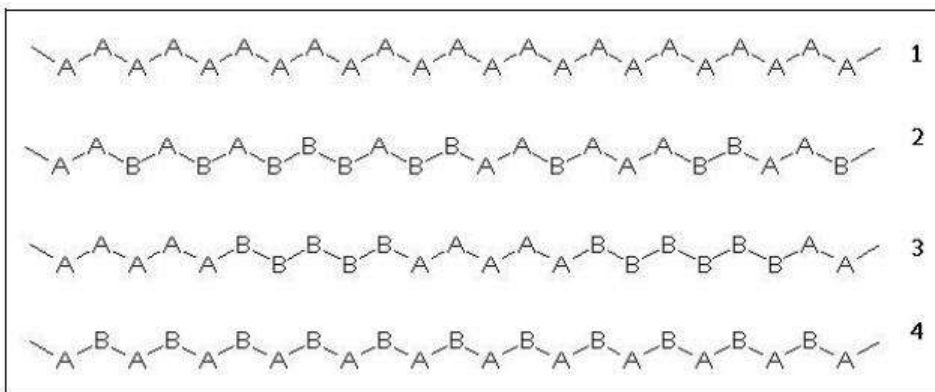
Rysunek 1.1: Podstawowe struktury polimerów.

- a) polimer liniowy
- b) polimer rozgałęziony
- c) polimer usieciowany

Polimery mogą być zbudowane tylko z jednego rodzaju monomeru (homopolimer) lub z różnych typów (kopolimer). W przypadku kopolimera liniowego, składającego się z dwóch różnych monomerów (np. A i B), różne monomery mogą być zasadniczo ułożone na trzy różne sposoby:

- kopolimer przypadkowy: brak regularności w układzie dwóch różnych monomerów w polimerze
- kopolimer blokowy: bloki czystego oligomeru A przeplatają się z blokami czystego oligomeru B
- kopolimer naprzemienny: monomery A i B zmieniają się naprzemiennie w składzie polimeru.

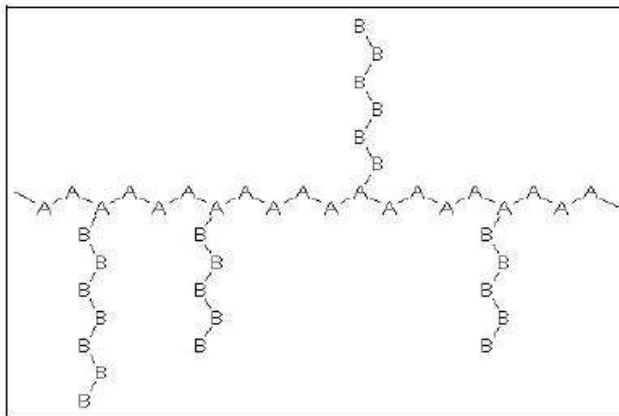
Skład i ułożenie różnych monomerów w kopolimerze silnie wpływa na jego właściwości fizyko-chemiczne. Rysunek 1.2 przedstawia strukturę homopolimeru liniowego i trzy rodzaje kopolimerów liniowych wymienionych powyżej.



Rysunek 1.2: Skład chemiczny kopolimerów liniowych AB

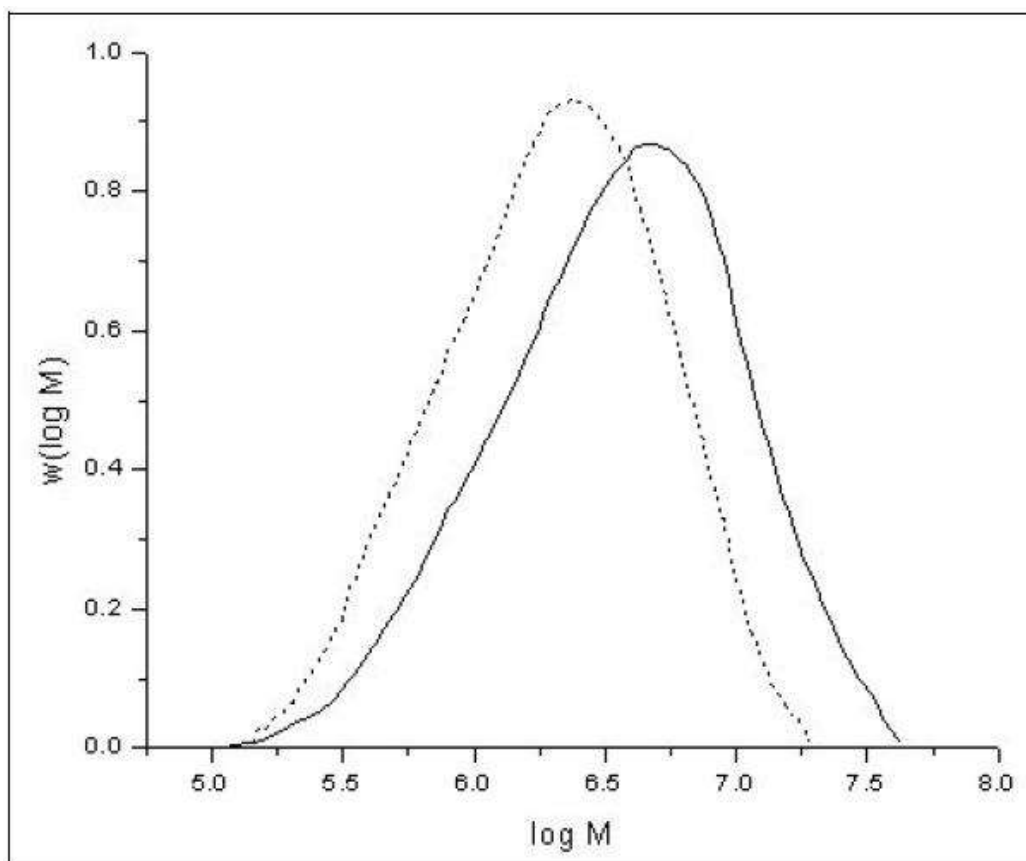
- 1) homopolimer
- 2) kopolimer
- 3) kopolimer blokowy
- 4) kopolimer naprzemienny

Oprócz kopolimerów liniowych, kopolimery rozgałęzione mogą być produkowane przez zaszczipienie łańcuchów bocznych (składających się z monomeru B) na istniejących homopolimerowych łańcuchach głównych (składających się z monomeru A) (rysunek 1.3).



Rysunek 1.3: Skład kopolimera szczepionego

Reakcje polimeryzacji są procesami rządzanymi regułami statystyki. Dlatego, w przeciwieństwie do naturalnych polimerów, takich jak DNA, syntetyczne polimery, zawsze wykazują (ze względu na mechanizmy reakcji zaangażowanych w procesy produkcji) pewną dystrybucję masy molowej, a nie konkretną masę cząsteczkową. Masa cząsteczkowa polimerów syntetycznych może wahać się od kilku tysięcy g / mol do kilku milionów g / mol. Jako przykład, rysunek 1.4 pokazuje znormalizowany rozkład masy cząsteczkowej (MMD), krzywe dwóch różnych próbek polietylenu.



Rysunek 1.4: Znormalizowane krzywe rozkładu masy cząsteczkowej, dwóch różnych próbek polietylenu

[29, M. Parth, et al., 2003].

1.3 Właściwości

1.3.1 Właściwości ogólne

Podstawowa zasada budowy jest bardzo elastyczna, tak więc polimery mogą być produkowane z szeroką gamą właściwości i kombinacjami właściwości. Polimerami w postaci obiektów, włókien lub folii, mogą być:

- sztywne lub elastyczne
- przezroczyste, półprzezroczyste lub nieprzezroczyste
- twarde lub miękkie
- odporne na warunki atmosferyczne lub degradowalne
- odporne na zarówno wysokie, jak i niskie temperatury.

Ponadto, mogą one być zmieszane z wypełniaczami, mieszane z innymi produktami (np. włóknami szklanymi) tworząc tzw. kompozyty lub z innymi polimerami uzyskując mieszaniny polimerów.

Konkretny polimer zwykle nie jest jedynym materiałem, który można zastosować w danej dziedzinie zastosowań. Istnieją materiały alternatywne i polimery muszą być udane na tym konkurencyjnym rynku. Polimery często przynoszą korzyści w wielu zastosowaniach, na przykład:

- zmniejszenie masy, co w konsekwencji przynosi oszczędności w transporcie i paliwie
- elektryczne właściwości izolacyjne, odpowiednie do instalacji kablowych, przełączników, wtyczek, narzędzi elektrycznych i elektroniki
- przezroczystość optyczna, odpowiednia do pakowania, oświetlenia i zastosowań w obiektach
- odporność na korozję, co jest ważne dla hydrauliki, nawadniania, ubrań przeciwdeszczowych i artykułów sportowych
- odporność na chemikalia, grzyby i pleśnie
- łatwość przetwarzania, czyniąc możliwym tworzenie skomplikowanych kształtów
- oszczędności kosztowe w porównaniu do rozwiązań alternatywnych.

1.3.2 Właściwości termiczne

Zazwyczaj, substancje mogą występować w trzech możliwych stanach fizycznych: stałym, płynnym i gazowym. W materiałach polimerowych, nie jest to takie proste. Na przykład, większość polimerów ulegnie rozkładowi, zanim osiągną stan wrzenia, zaś polimery usieciowane ulegają rozkładowi zanim się stopią. Zgodnie z ich podstawowymi właściwościami termicznymi, rozróżniane są cztery różne typy polimerów.

1.3.2.1 Tworzywa termoplastyczne

Tworzywa termoplastyczne są materiałami polimerowymi, które są mniej lub bardziej sztywne w temperaturze pokojowej i mogą być stopione gorącem.

1.3.2.2 Tworzywa termoutwardzalne

Tworzywa termoutwardzalne są również sztywne w temperaturze pokojowej, ale ze względu na wzajemne powiązania w ich strukturze molekularnej, nie mogą być stopione.

1.3.2.3 Kauczuki i elastomery

Kauczuki są elastyczne w temperaturze pokojowej. Większość z nich to materiały amorficzne i nie wykazują punktu topnienia, zamiast tego posiadają punkt zeszklenia, który znajduje się znacznie poniżej temperatury pokojowej. Poniżej tej temperatury zeszklenia są sztywne.

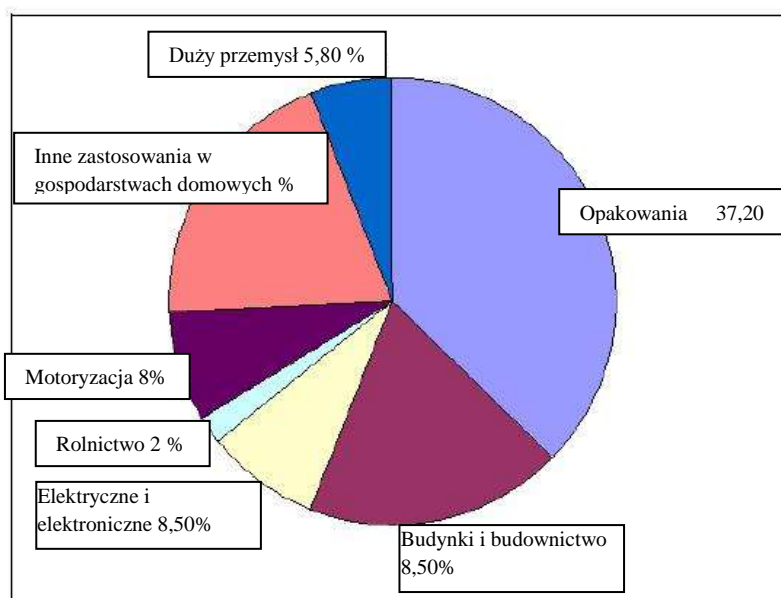
1.3.2.4 Elastomery termoplastyczne

Elastomery termoplastyczne są kopolimerami blokowymi lub mieszaninami polimerów, które są elastyczne i wykazują w temperaturze pokojowej właściwości podobne do kauczuków wulkanizowanych, ale które mogą być zmiękczone lub stopione gorącem. Proces ten jest odwracalny, więc produkty mogą być powtórnie przetwarzane i formowane.

1.4 Główne zastosowania

1.4.1 Obszary zastosowań

Materiały polimerowe stosowane są w prostych przedmiotach gospodarstwa domowego, takich jak plastikowe torby, jak również w zaawansowanych komponentach optycznych lub elektronicznych lub w zastosowaniach medycznych. Na rysunku 1.5 pokazane są główne obszary zastosowań w Europie Zachodniej, który nie zawiera danych o elastomerach i włóknach celulozowych. W roku 2003 całkowita ilość zużytych tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych w Europie Zachodniej wyniosła 48788 kiloton.



Rysunek 1.5: Główne zastosowania dla polimerów w 2003.

1.4.2 Technologie przetwarzania

Do konwersji surowych polimerów do wymaganego kształtu produktu końcowego używa się szerokiego zakresu technologii przetwarzania. Ten etap konwersji jest zwykle całkowicie oddzielony od miejsca produkcji granulek polimeru. Sam etap przetwarzania to głównie krok fizycznej transformacji używając różnych technologii, takich jak:

- wytłaczanie dla rur, profili, blach i izolacji
- formowanie wtryskowe dla produktów o różnych, często bardzo złożonych kształtach, takich jak części maszyn, wtyczki

	elektryczne i urządzenia medyczne, takie jak strzykawki; tworzywa termoplastyczne i termoutwardzalne
• rozdmuchiwanie	butelek, pojemników i folii
• kalandrowanie	dla folii
• formowanie rotacyjne	dla dużych kształtów
• pultruzja	dla prętów, rur itp.
• rozdmuchiwanie folii	dla tworzyw termoplastycznych
• folia wylewana	dla tworzyw termoplastycznych
• powlekanie	dla cienkich warstw na różnych podłożach
• prasowanie	dla żywic
• przędzenie	dla włókien
• formowanie przetłoczone	dla tworzyw termoutwardzalnych
• formowanie tłoczone	dla tworzyw termoutwardzalnych
• wulkanizacja	dla kauczuków
• mieszanie	powszechnie stosowana technika.

Reakcje chemiczne zwykle nie występują podczas tych czynności przetwarzania, za wyjątkiem wulkanizacji kauczuku, w czasie sieciowania w procesie niektórych rodzajów izolacji kablowych wykonanych z polietylenu i podczas przetwarzania niektórych żywic z polimeryzacją na miejscu. Takie szczególne etapy przetwarzania są opisane w literaturze [14, Winnacker-Kuechler, 1982].

1.5 Główne produkty

1.5.1 Polimery oparte na ropie naftowej

Różne wymagania rynkowe, zaowocowały szeroką gamą materiałów polimerowych, które dzielą się na:

materiały konstrukcyjne, gdzie polimer jest głównym i najbardziej widocznym elementem konstrukcyjnym z podgrup:

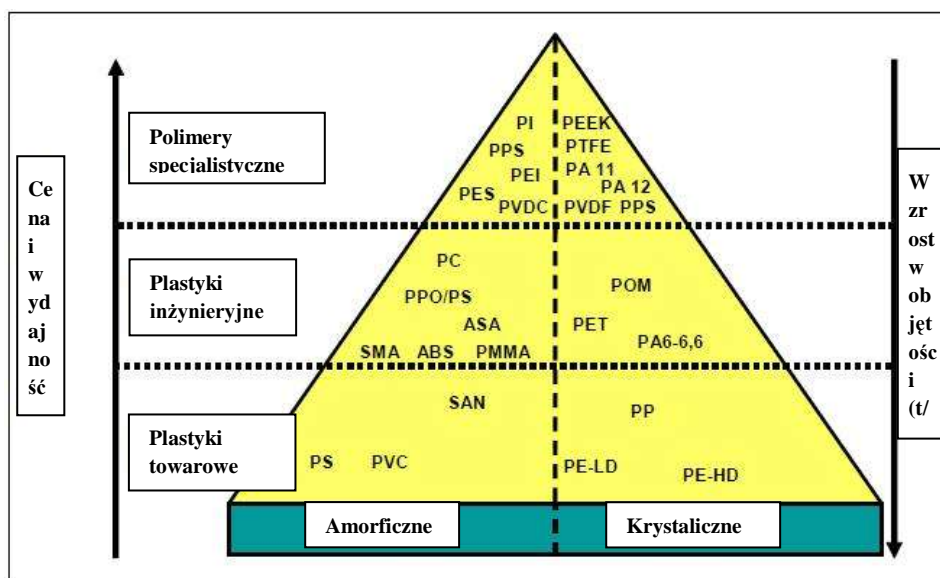
- polimery towarowe (polietylen, polipropylen, polistyren, polichlorek winylu, ESBR, itp.). Takie polimery są stosowane w dużych ilościach i przy stosunkowo niskich kosztach dla dużych zastosowań, takich jak rury, folie, profile, pojemniki, butelki, arkusze, opony, itp.
- polimery inżynierskie i kauczuki specjalistyczne (ABS, poliamidy, poliestry, poliacetale, polimetylometakrylany, EPDM, NBR, itp.). Takie polimery są używane do specjalnych wymagań na średnim poziomie kosztowym, często dla bardzo małych części (spinacze, zaworów, specjalnych części maszyn, itp.).
- produkty o wysokiej wydajności (polimid, politetrafluoroetylen, polisulfon, polieteroketon, fluorowane i silikonowe kauczuki, itp.). Takie materiały, które mają wysoką cenę i występują w niewielkich ilościach, są używane aby spełnić ekstremalne wymagania, takie jak wysoka temperatura, pogoda lub odporność na rozpuszczalniki, specjalne właściwości optyczne lub zużycia, ekstremalna czystość dla krytycznych zastosowań medycznych, itp.

- polimery termoutwardzalne (poliestry, żywice epoksydowe, fenole i żywice alkidowe) często wykorzystywane jako powłoki żywiczne i spoiwa do wzmocnień włóknistych w zakresie zastosowań od łodzi do okładzin hamulcowych.

i **materiały funkcjonalne**, gdzie polimery są wykorzystywane jako pomoc do osiągnięcia funkcji specjalnej. W większości stanowią one małą i często niewidoczną część całego systemu tylko z następującymi podgrupami.

- zastosowania towarowe takie jak dyspergatory, detergenty, flokulanty, zagęszczacze, superabsorbenty lub spoiwa i kleje. Tutaj wykorzystywane są polimery wielko objętościowe na bazie poliocianu winylu, kwasu poliakrylowego i jego pochodnych, oraz alkohol poliwinylowy.
- specjalne zastosowania techniczne, takie jak membrany, światłowody, produkty z przewodnością elektryczną oraz produkty emitujące światło. Tutaj używane są materiały w wysokiej cenie i w małych ilościach, gdzie ważna jest funkcjonalność, a nie głównie właściwości mechaniczne.

Na rysunku 1.6 pokazano klasyfikację wyrobów z tworzyw termoplastycznych (bez elastomerów i żywic termoutwardzalnych).



Rysunek 1.6: Klasyfikacja polimerów termoplastycznych

Ogólnie rzecz biorąc, polimery amorficzne posiadają struktury nieuporządkowane, jak i punkt miękczenia oraz są bardzo często przezroczyste, podczas gdy polimery krystaliczne mają strukturę uporządkowaną, posiadają miękczenie i temperaturę topnienia, jak również są przeważnie nieprzezroczyste.

Wśród polimerów opartych na ropie naftowej, siedem grup polimerów - poliolefiny (PE i PP), polistyren (PS), polichlorek winylu (PCW), politereftalan etylenu (PET), polimeryzowany w emulsji kauczuk butadienowo-styrenowy (ESBR), poliamidy (PA) i żywice poliestru nienasyconego (UP), stanowią około 80% całkowitego zużycia polimerów.

W obrębie każdej grupy produktów, istnieje szeroki wybór poszczególnych klas produktów, zoptymalizowanych dla konkretnego zastosowania (na miarę).

Na przykład:

- PE o dobrych właściwościach dla formowania wtryskowego lub na przykład dla pudełek i pojemników.
- PE o doskonałej stabilności długookresowej dla rur
- PE o dobrych właściwościach formowania rozdmuchowego dla zbiorników paliwa w samochodach.

Nie są one zamienne dla tych konkretnych zastosowań. Niektóre posiadają niską masę cząsteczkową, niektóre posiadają wysoką masę cząsteczkową i podczas gdy niektóre posiadają wąski rozkład masy cząsteczkowej, inne oferują bardzo szeroki rozkład masy cząsteczkowej. Ostateczne właściwości mechaniczne, reologiczne i inne właściwości fizyczne, zależą od tych parametrów.

1.5.2 Polimery oparte na źródłach odnawialnych

Historycznie pierwsze polimery były wytwarzane z surowców odnawialnych:

- włókna z celulozy (bawełna) lub pochodne (octan celulozy)
- włókna z polipeptydów (wełna)
- tworzywa sztuczne z octanu celulozy
- kauczuk z żywicy drzewa (poliizopren).

Chociaż niektóre z tych produktów pozostały konkurencyjne (kauczuki, włókna wiskozowe), inne, zwłaszcza w dziedzinie zastosowań materiałów termoplastycznych, nie, głównie ze względów ekonomicznych lub niewystarczające właściwości, ale czasami również ze względu na wysokie koszty środowiskowe.

Nowsze próby stworzenia tworzyw sztucznych na bazie drewna („imitacji drewna”) nie ogranicza się do zastosowań niszowych (laminaty do podłóg, łodzi, instrumentów muzycznych).

Produkty pochodne z kukurydzy (np. kwas mlekowy) i systemy mieszania skrobi i petrochemicznie wytwarzanych polimerów stwarzają nowe możliwości wykorzystania odnawialnych zasobów surowców dla tworzyw sztucznych.

Ogólnie rzecz biorąc, surowce odnawialne mogą być stosowane zarówno do produkcji produktów długowiecznych takich jak materiały konstrukcyjne do samochodów, statków oraz dla sektora budowlanego lub produktów krótkowiecznych takich jak opakowania kompostowalne lub biodegradowalne warstwy ściółkowe.

1.5.3 Polimery biodegradowalne

Rynek materiałów ulegających biodegradacji jest ograniczony do zastosowań niszowych. Ogólne, politycznie umotywowane cele w przeszłości, takie jak zastąpienie produktów towarowych ze względów ekologicznych, wywołały kilka kosztownych rozwiązań przemysłowych w okresie wielu lat. Wreszcie, niektóre z nich okazały się nierealistyczne, jako, że alternatywy zawiodły w ich właściwościach, jak również w przetwarzalności i ekonomii a czasem także ze względu na nieokreślony wynik dla środowiska.

Ta klasa polimerów nie jest opisana w tym dokumencie, ponieważ ich produkcja w Unii Europejskiej nie ma obecnie znaczącego wpływu na środowisko.

Dziś produkty ulegające biodegradacji są rozwijane z myślą o rynkach, gdzie biodegradowalność jest uważana za przewagę techniczną, jak na przykład:

- warstwa ściółkowa w rolnictwie
- worki na śmieci do kompostowania, które mogą zapewnić łatwiejszą obsługę i eko-efektywne korzyści w zakresie zarządzania odpadami
- powlekanie papieru
- warstwy higieniczne, w tym zastosowania pogrzebowe, podpaski.

Biodegradalność nie zależy od pochodzenia surowców, ale od struktury chemicznej. Tak więc, na rynku znajdują się materiały ze źródeł odnawialnych, jak i syntetycznych. Podczas gdy celofan, skrobia i polihydroksymaślan istniały na rynku od wielu lat, nowsze rozwiązania obejmują poli (L-laktyd), jak również liczne polimery biodegradowalne oparte na kopalinach, np. kopoliestry.

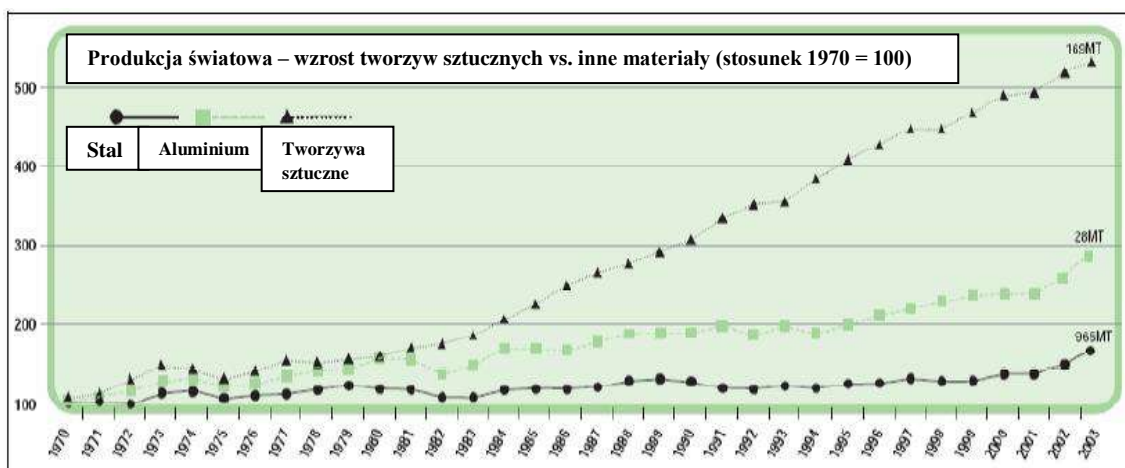
Sytuacja prawna, uznająca, zorganizowane kompostowanie jako jeden ze sposobów recyklingu oraz standaryzowane testy zachowania degradacji są ważnymi warunkami wstępnymi dla ich pomyślnego rozwoju.

Całkowity segment rynku w Europie Zachodniej wymagający biodegradowalności jest obecnie szacowany na około 50 - 200 kt / rok. Rzeczywiste zużycie wynosi około 8 kt / rok, zgodnie z Raportem z Badań Marketingowych CEH w „Chemical Economics Handbook” (Podręczniku Ekonomii Chemicznej) - SRI International 2000.

1.6 Produkcja i rynek

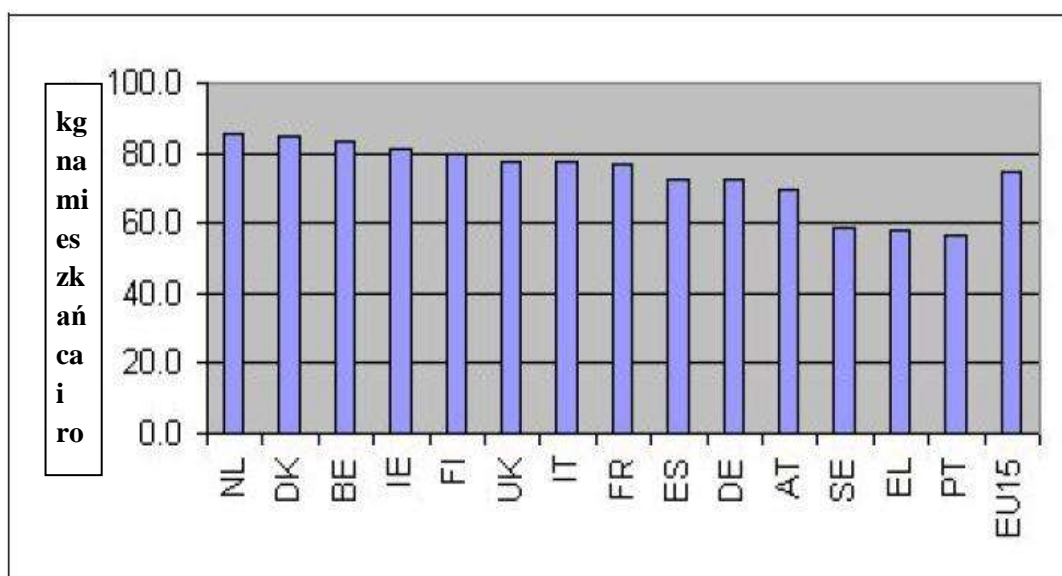
1.6.1 Ogólny

W roku 2003 wyprodukowano na całym świecie około 169 milionów ton tworzyw sztucznych. Rysunek 1.7 pokazuje wzrost tworzyw sztucznych w porównaniu do stali i aluminium.



Rysunek 1.7: Wzrost produkcji polimeru w porównaniu do stali i aluminium

Regionalne różnice zużycia polimerów konstrukcyjnych w Europie Zachodniej (UE-15), są nadal dość wysokie, jeśli zużycie / na mieszkańca / rok, ogółem jest traktowane jako wyznacznik, co jest pokazane na rysunku 1.8.



Rysunek 1.8: Roczne zużycie polimeru na jednego mieszkańca w UE-15

Ogólnie rzecz biorąc, branża polimerów składa się z producentów polimeru, przetwórców i producentów maszyn. W UE-15, przy produkcji polimerów zatrudnionych jest około 71 200 osób, podczas gdy w szerszym łańcuchu przemysłu, w tym producenci maszyn i przetwórcy, zatrudniają około 1,4 mln osób (2003).

Około 45 firm w UE-15 - głównie międzynarodowe koncerny - produkują duże ilości materiałów termoplastycznych, które są sprzedawane do około 30 000 małych i średnich firm, które przetwarzają polimery na produkty do użytku końcowego.

Tabela 1.1 pokazuje dane nt. zużycia tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych w UE-15 i ich udział względny. Produkty omówione w tym dokumencie obejmują około 80% ogólnego zużycia tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych.

Produkt/kiloton na rok	2001	2002	2003	Udział 2003
LDPE/LLDPE	7758	7996	8062	16.5 %
HDPE	5047	5348	5430	11.1 %
Podsuma PE	12805	13344	13492	27.6 %
PP	7247	7707	7879	16.1 %
PVC	5725	5748	5832	11.9 %
PET	3424	3678	3802	7.8 %
PS/EPS	3083	3118	3136	6.4 %
Poliamidy	1305	1330	1328	2.7 %
Inne mat. termoplastyczne	530	556	594	1.2 %
ABS/SAN	792	788	803	1.6 %
Akryle	368	363	298	0.6 %
PMMA	302	317	327	0.7 %
Poliwęglany	411	446	471	1.0 %
Acetale	176	181	186	0.4 %
Podsuma mat. termoplastycznych	36168	37576	38148	78.2 %
Amina	2664	2615	2630	5.4 %
Poliiuretany	2493	2575	2672	5.5 %
Fenole	1001	976	980	2.0 %
Poliester nienasycony	484	480	490	1.0 %
Alkidy	357	360	370	0.8 %
Żywice epoksydowe	400	397	398	0.8 %
Inne mat. termoutwardzalne	3120	3100	3100	6.3 %
Podsuma mat. termoutwardzalnych	10519	10503	10640	21.8 %
Ogółem	46648	48079	48788	100 %

Tabela 1.1: Zużycie tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych w Europie Zachodniej w roku 2001, 2002 i 2003

[38, Tworzywa sztuczne, Europa 2004].

Tabela 1.2 pokazuje dane dotyczące zużycia dla nowych państw członkowskich oraz krajów akcesyjnych dla tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych w 2003 roku.

Kraj	Zużycie w 2003 (kilotony)
Cypr	40
Republika Czeska	710
Estonia	70
Węgry	580
Łotwa	50
Litwa	90
Malta	20

Polska	1730
Słowacja	250
Słowenia	180
Bułgaria	260
Rumunia	280
Ogółem	4260

Tabela 1.2: Zużycie tworzyw sztucznych przez przetwórców w podziale na kraje, nowe państwa członkowskie oraz nowe kraje akcesyjne, 2003

[38, Tworzywa sztuczne Europa, 2004].

Tabela 1.3 pokazuje udział nowych państw członkowskich oraz krajów akcesyjnych w całkowitym zużyciu Europejskim w podziale na rodzaj tworzywa.

Produkt	Ilość (kilotony)	Udział
HDPE	550	13 %
LDPE	760	18 %
PP	780	18 %
PVC	800	19 %
EPS	140	3 %
PET	300	7 %
PS	390	9 %
Inne	540	13 %

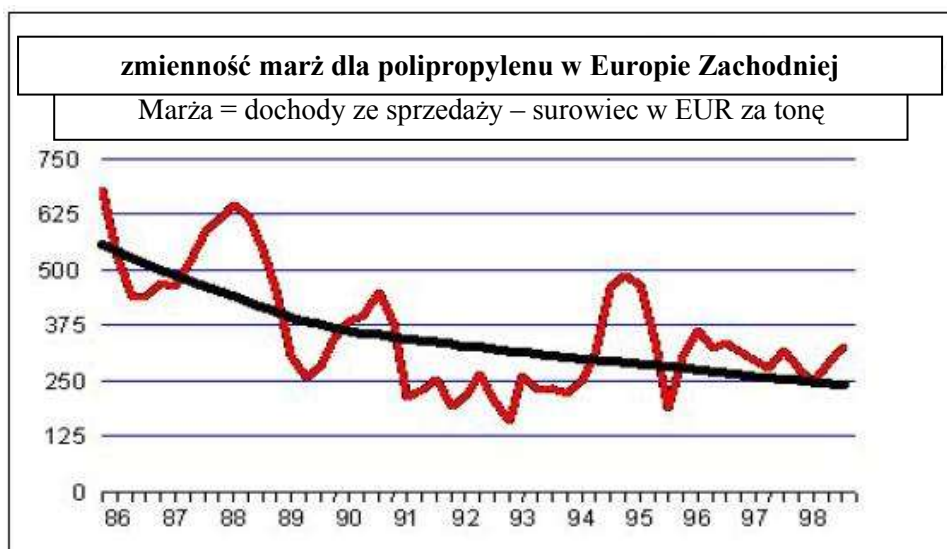
Tabela 1.3: Zużycie polimeru w nowych państwach członkowskich oraz krajach akcesyjnych, w podziale na rodzaj tworzyw sztucznych

[38, Tworzywa sztuczne, Europa, 2004].

Oczekuje się, że rozwój polimerów będzie kontynuowany, choć w wolniejszym tempie niż w przeszłości w Europie, z silniejszym wzrostem w innych rejonach, zwłaszcza w Azji. Siłami napędowymi są wzrost populacji i wzrost poziomu życia w tych regionach. Nowe zastosowania i dalsze zastąpienia innych materiałów, przyczynią się do dalszego wzrostu w Europie.

Zaobserwowano następujące tendencje dla **polimerów towarowych**:

- zwiększenie jakości i dostępności towarowych tworzyw sztucznych rozszerza zakres zastosowań, czego wynikiem są większe rynki, a także zwiększone udziały w rynku. Tak więc, specjalne tworzywa sztuczne lub specjalne gatunki, często mogą nie być konieczne. Otwiera to drogę dla standaryzacji. Produkty pochodzące od różnych producentów stają się wymienne z odpowiednimi wpływami na cenę
- marże jednostkowe z produkcji polimeru maleją ze względu na utrzymującą się dostępność (nadmierna podaż) oraz zwiększenie skali działania (średnia wielkość zakładu). Na rysunku 1.9, pokazano sytuację dla typowego towarowego tworzywa sztucznego (polipropylen).



Rysunek 1.9: Rozwój i tendencja marż dla polimerów surowcowych (np. polipropylenu)

- koszty surowców stanowią znaczną część kosztów całkowitych. Ich cena jest międzynarodowa. Ceny surowców są bardzo cykliczne. Tabela 1.4 zawiera informacje nt. ceny za okres 1993 - 1999 dla najniższych, najwyższych i wielkości kosztowe za 3 kwartał 1999r.

Ceny EUR/t	Najwyższe 93/99 EUR/t/data	Najniższe 93/99 EUR/t/data	3 kwartał 1999 EUR/t/data
Nafta	182 /1 kwartał 97	94 /1 kwartał 99	178 /3 kwartał 99
Etylen	521 /2 kwartał 97	321 /2 kwartał 93	360 /3 kwartał 99
Propylen	453 /2 kwartał 95	222 /1 kwartał 93	320 /3 kwartał 99
Benzen	289 /4 kwartał 94	186 /1 kwartał 99	240 /3 kwartał 99

Tabela 1.4: Koszty surowca 1993 – 1999.

- spadek w marżach jednostkowych jest częściowo kompensowany przez wzrost wielkości zakładów, co prowadzi do tzw. „zdolności skali światowej”, od 100000 - 450000 t / rok dla towarowych tworzyw sztucznych w zależności od produktu i 50000 - 100000 t / rok dla żywic inżynierskich. Te duże jednostki zasadniczo pozwalają na bardzo znaczące zmniejszenie kosztów stałych, podczas gdy koszty zmienne pozostają niezmiennione lub tylko nieznacznie zmienione. Jest to siła napędowa dla producentów, aby współpracować, w celu utworzenia spółek joint venture lub sprzedać swój biznes. Dlatego też w ostatnich latach liczba producentów w Europie Zachodniej znacznie się zmniejszyła, podczas gdy zdolności ogólne wzrosły.
- wzrost presji konkurencyjnej na zakłady zlokalizowane w Europie Zachodniej, mogą być kompensowane tylko przez racjonalizację, budowę wysoko wydajnych zakładów na skalę światową i ciągle rozwijanie wysokiej jakości produktów oraz innowacyjne nowe zastosowania.

W tabeli 1.5 przedstawiono sytuację w latach 2001, 2002 i 2003 dla tych towarowych tworzyw sztucznych, które stanowią 75% całkowitej ilości sprzedanych polimerów.

Towarowe tworzywa sztuczne/kiloton na rok	2001	2002	2003
LDPE	4681	4727	4681
LLDPE	2236	2187	2493
HDPE	4570	4685	4845
PP	7526	8113	8638
PVC	5681	6531	6694
PET	1770	1760	1854
PS	2410	2550	2540

Tabela 1.5: Produkcja towarowa dla UE-25 +Norwegia+ Szwajcaria

[39, APME, 2003].

W porównaniu do danych produkcyjnych przedstawionych w tabeli 1.5, w Europie istnieje znaczna nadprodukcja. Tabela 1.6 przedstawia dane dotyczące zdolności produkcyjnych dla produkcji towarowej w Europie Zachodniej w 2003 roku.

	Zdolności w kilotonach
LDPE	5900
LLDPE	3400
HDPE	7300
PP	9300
PVC	600
PS	2800
EPS	1000
PET	2300

Tabela 1.6: Zdolności produkcyjne w Europie Zachodniej, w 2003 roku dla produkcji tworzyw sztucznych.

W zasadzie, inżynierskie tworzywa sztuczne i polimery o wysokiej wydajności pozostają pod wpływem tych trendów w ten sam sposób, w jaki pokazuje rozwój marż dla poliestrów i poliacetali (patrz rysunek 1.10.)



Rysunek 1.10: Rozwój marż dla inżynierskich tworzyw sztucznych (np. PBT, POM oraz PA).

Jednakże niektóre usługi techniczne i nowe produkty, na przykład modyfikacje produktu, mieszanki, kompozyty, itp. ciągle mają większy wpływ w tym sektorze rynku.

Żywice inżynieryjne, są bardzo często używane do uruchamiania nowych aplikacji i później, gdy rozwój wydaje się zabezpieczony, „nadmierna inżynieria” zostanie zmniejszona. To czasami powoduje zmianę na bardziej ekonomiczne towary tworzywa sztuczne.

1.6.2 Niemcy

[16, Uniwersytet w Stuttgarcie, 2000].

Niemiecki przemysł tworzyw sztucznych odgrywa ważną rolę na światowym rynku. W 1998 roku, 7,9% światowej produkcji tworzyw sztucznych pochodziło z Niemiec. To sprawia, że Niemcy są trzecim na świecie producentem tworzyw sztucznych po USA (27,2%) i Japonii (8,9%).

Znaczenie niemieckiego przemysłu tworzyw sztucznych dla gospodarki narodowej jest również znaczący. W roku 1998 w branży tworzyw sztucznych stanowiła 6,4% całkowitej produkcji przemysłowej, przemysł chemiczny 8,1%.

Przemysł tworzyw sztucznych obejmuje produkcję, przetwarzanie i budowę maszyn do tworzyw sztucznych. Jednak tylko branża produkcji tworzyw sztucznych może być postrzegana jako część przemysłu chemicznego. Udział produkcji przemysłowej (przemysł chemiczny, w tym tworzywa sztuczne) wynosi zatem 14,5%. Przemysł chemiczny zajmuje trzecie miejsce za inżynierią mechaniczną (19,6%) i branżą motoryzacyjną (17%).

Ogólnie branżę można podzielić na trzy części: produkcja tworzyw sztucznych, przetwórstwo tworzyw sztucznych i inżynieria mechaniczna dla tworzyw sztucznych. Struktura tych trzech częściowych sektorów różni się znacząco. Podczas gdy produkcja tworzyw sztucznych jest zdominowana przez tylko kilka firm o wysokich obrotach, to przetwórstwo tworzyw sztucznych i budowa maszyn do tworzyw sztucznych charakteryzują się dużą liczbą małych i bardzo małych firm (patrz tabela 1.7).

	Liczba firm	Pracownicy	Obrót (milionów EUR)
Produkcja	55	60600	16100
Przetwarzanie	6000	280000	36400
Inżynieria mechaniczna	180	27500	5600

Tabela 1.7: Struktura niemieckiego przemysłu polimeru w 1998 roku

Przemysł produkcji tworzyw sztucznych jak większość gospodarki niemieckiej jest zorientowany na eksport. W 1998 roku handlu zagranicznym wytworzono nadwyżkę w wysokości 3,36 miliardów, co stanowi około 20% całkowitego obrotu sektora. UE-15 jest największym partnerem handlowym w dziedzinie tworzyw sztucznych, 72% eksportu i 82% importu następuje do lub z krajów UE-15.

Pomimo tego, że w sektorze tworzyw sztucznych produkowana jest szeroka gama produktów, większość rynku przypada na zaledwie kilka towarów lub „masowych tworzyw sztucznych”. Grupa tworzyw termoplastycznych jest największą grupą tworzyw sztucznych, zaś tworzywami masowymi pomiędzy tworzywami termoplastycznymi są PE, PP, PVC, PS i PA. Tylko tych pięć materiałów, stanowi 54,5% całkowitej produkcji tworzyw sztucznych. Tabela 1.8 pokazuje dane związane z produkcją polimerów wymienionych powyżej, za rok 1998.

Produkt	Produkcja (millionów ton)	Udział (%)
PE	2.875	30
PVC	1.915	20
PP	1.785	18.6
PA	0.565	5.9
Różnorodne (w tym PS /EPS)	2.420	25.5
Całkowita produkcja	9.560	100

Tabela 1.8: Niemiecka produkcja polimeru towarowego 2003

Towarowe tworzywa sztuczne są produkowane przez kilku producentów w instalacjach o wysokich zdolnościach produkcyjnych. Tabela 1.9, przedstawiająca liczbę producentów dla niektórych tworzyw sztucznych, jest oparty na badaniach VKE, ale tylko 40% firm zostało uwzględnionych.

Produkt	Liczba producentów
LDPE	3
HDPE	4
PP	5
PS/EPS	2
PVC	4
PA	9
ABS/SAN	2

Tabela 1.9: Liczba niemieckich producentów polimerów towarowych

1.6.3 Francja

[21, G. Verrhiest, 2003].

Francja posiada 15% udział w całkowitej europejskiej produkcji tworzyw sztucznych i zajmuje drugie miejsce w skali europejskiej za Niemcami. W skali światowej, Francja zajmuje czwartą pozycję, po USA, Japonii i Niemczech.

Z produkcją w wys. 6 560 000 ton w 2001 r., francuska produkcja tworzyw sztucznych wzrosła o 0,9% od 2000 do 2001 roku. Jednakże w odniesieniu do obrotów, we Francji nastąpił spadek dla sektora produkcji tworzyw sztucznych, w wysokości 3% między 2000 i 2001, reprezentujący 7 700 mln EUR. Spadek ten był częściowo spowodowany spadkiem cen ropy w tym okresie.

Rosnąca globalizacja rynków i zmniejszenie znaczenia barier celnych, spowodowały intensyfikację konkurencji na całym świecie, na co firmy odpowiedziały strategią konsolidacji.

W 2001 r. zużycie tworzyw sztucznych we Francji wyniosło 5 35 mln ton. Plasturgia jest odpowiedzialna za 85% zużycia, z czego 40% jest wchłaniane przez przemysł opakowaniowy, 25% przez czynności budowlane, a 13% przez przemysł motoryzacyjny. W tabeli 1.10, podano kluczowe dane gospodarcze z produkcji tworzyw sztucznych, dla sektora we Francji w 2000 roku¹.

¹ Service des Etudes et des Statistiques Industrielles, Ministère de l'Economie, des Finances, et de l'Industrie.

Liczba firm	46
Liczba pracowników	9300
Obrót, wolny od podatku (TO)	62700 mln EUR
Inwestycje i leasing	235 mln EUR
Wartość dodana na osobę	94000 EUR
Wydatki osobiste na osobę	52000 EUR
Eksport/TO	62.7 %
Wartość dodana (wolna od podatku)/TO	13.8 %
EBITDA*/TO	35.6 %
Przychód netto/wartość dodana (wolna od podatku)	6.9 %
* Wpływy przed spłatą odsetek, podatków, deprecjacji i amortyzacji	

Tabela 1.10: Kluczowe dane gospodarcze francuskiego przemysłu polimeru w 2000r.

Francuska sytuacja w zakresie produkcji, importu, eksportu oraz zużycia polimerów jest podsumowana w tabeli 1.11 (wszystkie dane pochodzą z 2001).

Polimer	Produkcja (kt/rok)	Import (kt/rok)	Eksport (kt/rok)	Konsumpcja (kt/rok)
PP	1388	274	646	840
PVC	1213	312	851	745
PUR	(możliwości prod. = 320)			
Fenoplasty	75	49	55	70
Aminoplasty	220	163	27	380
Żywice alkidowe	35	22	11	48
Poliestry nienasycone	154	27	97	83
LDPE	788	358	450	549
LLDPE	504	130	55	314
HDPE	500	432	352	614
Politereftalan etylenu	96	347	18	345
Polistyren	387	118	293	274
Polistyren ekspandowany	180	68	102	119
Polimery winylowe (inne niż PVC)	37	55	29	66
Polimery na bazie akrylu	200	193	350	118
PMMA	30			

Tabela 1.11: Podstawowe dane z francuskiego przemysłu polimeru z 2000 roku.

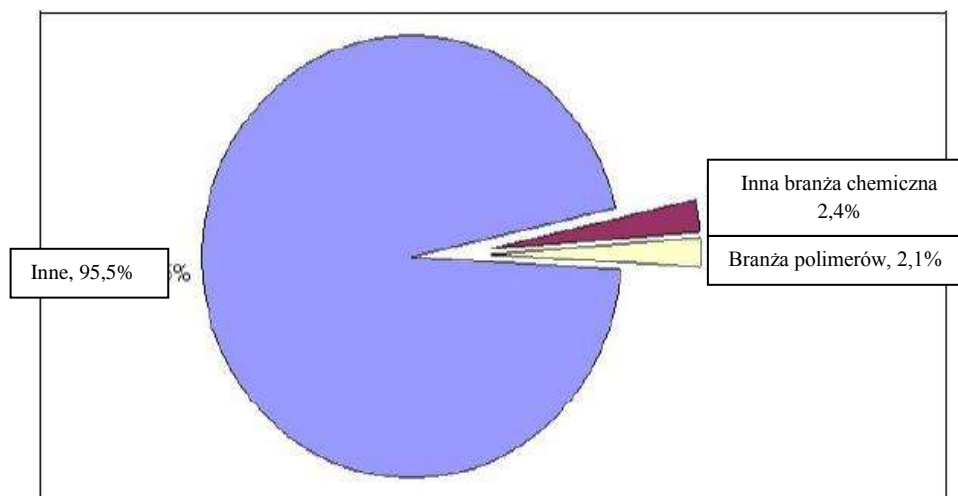
W 2001 roku średnia cena tworzyw sztucznych wyniosła około 1270 EUR za tonę dla importu i 1110 EUR za tonę dla eksportu. Produkcja tworzyw sztucznych zmienia się z czasem i różnymi wzorcami pomiędzy tworzywami sztucznymi. W 2001 r., rozwój francuskiej produkcji, w porównaniu do 2000 roku, dla kilku podstawowych tworzyw sztucznych był następujący:

- polietylen (PE) + 6,2%
- polipropylen (PP) - 0,1%
- polichlorek winylu (PVC) - 3,7%
- polimer styrenu (PS-PSE) - 1,0%
- politereftalan etylenu (PET) + 6,7%
- polimerowy powłokowe - 0,4%
- polimery wydajnościowe + 2,6%
- poliestry nienasycone - 2,3%.

1.6.4 Hiszpania

[22, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

W 2002 r. przemysł chemiczny wniósł ok. 4,5% do hiszpańskiego produktu krajowego brutto (PKB). Około 47% obrotów całego przemysłu chemicznego zostało osiągniętych przez przemysł produkcji polimeru (nie wliczając elastomerów), jak pokazano na rysunku 1.11.



Rysunek 1.11: Udział z PKB Hiszpańskiego przemysłu chemicznego.

W 2002 r. zdolności produkcyjne hiszpańskiej branży polimeru wynosiły 4800 kiloton, z czego 3780 kiloton zostało faktycznie wyprodukowane. Daje to wykorzystanie mocy produkcyjnych w wys. 85%. Tabela 1.12 podsumowuje dane dotyczące produkcji i rocznego rozwoju.

Produkt	Produkcja w kilotonach	Różnica % do poprzedniego roku
Polietylen LD	390	+ 3.6
Polietylen HD	345	- 3.5
Polipropylen	680	+ 3.6
Polistyren	240	+ 13.1
PVC	415	+ 4.8
PET	348	+ 6.3
Podsuma towarów	2418	+ 4.0
Żywice alkidowe (1)	39	+ 3.7
Aminoplasty: Żywice mocznikowe (2) Proszek formujący / żywice płynne	264	- 12.3
Fenoplasty: Proszek formujący + 42.7 Żywice płynne i stałe + 8.4	46	+ 26.3
	5	+ 42.7
	60	+ 8.4
Poliestry nienasycone	86	+ 8.5
Podsuma tworzyw termoutwardzalnych	500	- 2.5
ABS/SAN	128	+ 32.0
PMMA (3)	17	- 1.7
Żywice epoksydowe	19	+ 0.3
Poliwęglan (4)	-	-
Poliamid	5	- 32.7
Podsuma inżynierskich tworzyw sztucznych	169	
Winyly (5)	87	+ 3.3
Poliuretany	206	+ 12.3
Regenerowana celuloza	-	-
Inne (6)	412	+ 9.3
Podsuma innych tworzyw sztucznych	705	+ 9.1
Ogółem	3792	+ 4.6
(1) nie wliczono zużycia własnego dużych producentów farb (2) 100 % stałe (3) wielkości szacunkowe (4) produkcja zawarta w innych, produkcję rozpoczęto w 1999 roku (5) octan winylu i alkohol poliwinylowy (6) w tym PC, LLDPE i inne.		

Tabela 1.12: Dane produkcyjne z hiszpańskiej branży polimerów, w 2002 roku

1.6.5 Belgia

[40, Fechiplast - Belgijskie Stowarzyszenie Przetwórców Tworzyw Sztucznych].

Belgia posiada niezwykle wysokie nagromadzenie fabryk tworzyw sztucznych. Ponadto, port w Antwerpii przyciągnął dużą liczbę sektorów petrochemicznych.

W 2003 r. Belgia wyprodukowała ponad 8070 kiloton tworzyw sztucznych o wartości 6 883 mln EUR.

Tabela 1.13 przedstawia dane o zdolnościach produkcyjnych dla głównych rodzajów tworzyw sztucznych w Belgii w 2003 roku.

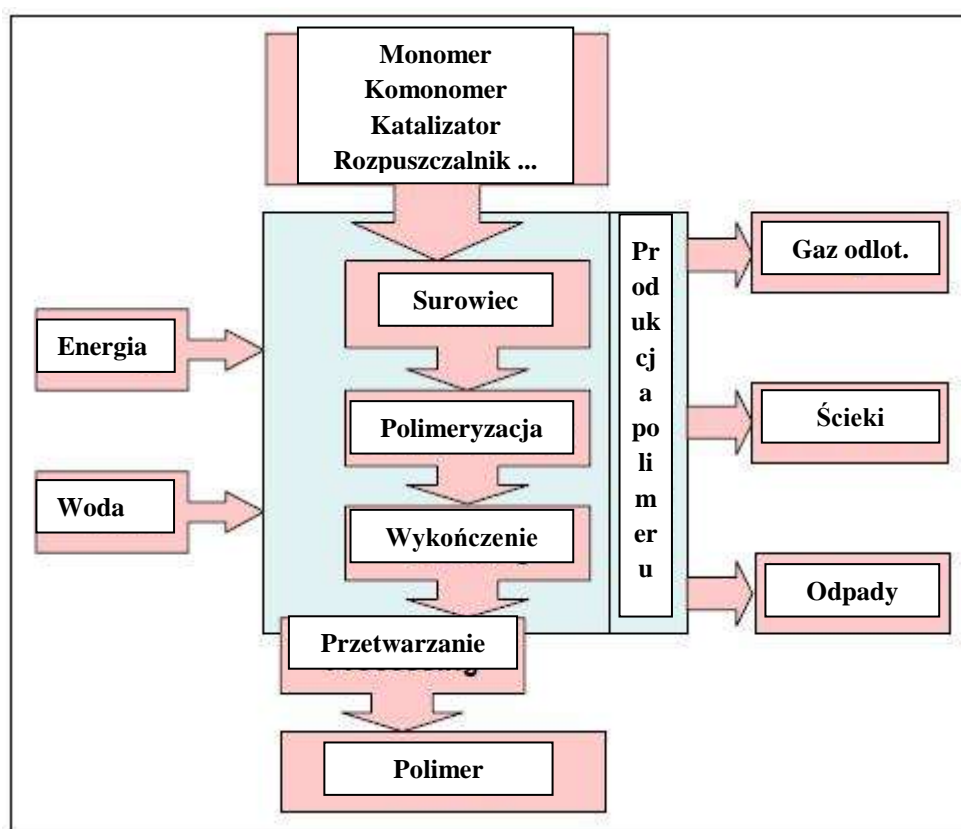
Produkt	kiloton
PP	2000
HPDE	1485
LDPE	905
PUR	700
PS & EPS	705
PVC	645
PC	200

Tabela 1.13: Belgijskie dane na temat głównej produkcji polimeru (zdolności w 2003 roku).

2 PROCESY OGÓLNE ORAZ TECHNIKI STOSOWANE W PRODUKCJI POLIMERÓW

[1, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Uniwersytet w Stuttgarcie, 2000].

Produkcja polimerów następuje według schematu przedstawionego na rysunku 2.1, z monomerami, komonomerami, katalizatorami, rozpuszczalnikami, jak również energią i wodą po stronie wejściowej oraz produktem, gazami odlotowymi, ściekami i odpadami po stronie wyjściowej.



Rysunek 2.1: Schemat ogólny produkcji.

2.1 Surowce i wymagania surowcowe

Sam proces produkcji polimerów potrzebuje - ze względu na charakter procesu - niezwykle czystych surowców. Dlatego też, produkty uboczne syntezy monomerów, zanieczyszczenia z pojemników do przechowywania, tlen, produkty procesu rozkładu lub stabilizatory dodane do transportu, muszą być usunięte przed użyciem. Ogólna czystość w wys. 99,99% często nie jest wystarczająca, jeśli powinny zostać osiągnięte produkty o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej

W tych przypadkach, wymagana jest czystość w wys. 99,9999%, jak to jest w przypadku politetrafluoroetyleny. Podejmowane są specjalne środki ostrożności dla zanieczyszczeń, które przeszkadzają w procesie oraz dla tlenu ze względów bezpieczeństwa. Gazy obojętne, takie jak azot lub gazy niereaktywne, są czasami dopuszczalne do pewnego poziomu ppm.

Jednostki oczyszczania ogólnego, takie jak destylacja, ekstrakcja lub krystalizacja frakcjonowana są zwykle częścią dostaw monomeru; najczęściej spotykane monomery są opisane w dokumencie BREF zajmującym się wielkoobjętościowymi związkami organicznymi (LVOC). Jeśli urządzenie polimeryzacji wymaga monomeru specjalnej jakości oraz wymagane dodatkowe oczyszczanie jest częścią zakładu polimeru, to jest to zawarte w niniejszym dokumencie.

Ważnymi grupami monomerów są:

- etylen, propylen, butadien, izopren, styren
- chlorek winylu, estry winylowe, etery winylowe, chloropren
- estry akrylowe i metakrylowe, amidy oraz nityle
- kwas adypinowy, heksametylenodiamina, kaprolaktam
- kwas tereftalowy, glikol etylenowy
- formaldehyd
- związki aromatyczne, takie jak fenol, krezol, bisfenol
- bezwodnik maleinowy.

2.2 Energia

Energia jest potrzebna do produkcji polimerów, nawet w przypadku systemów polimeryzacji, gdzie sam proces jest egzotermiczny, czyli generuje energię. Zapotrzebowania na energię zależy również od sytuacji lokalnej, gdy jednostka polimeryzacji jest zintegrowana z większym kompleksem, na przykład z potrzebą pary o niskim ciśnieniu lub nie. Tak więc musi być brana pod uwagę wymiana energii pomiędzy różnymi lokalizacjami obiektów.

2.3 Reakcje chemiczne

[1, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Uniwersytet w Stuttgarcie, 2000, 23, Roempp, 1992, 25, J. Brandrup and E. Immergut, 1998].

Produkcja polimerów składa się zasadniczo z trzech części:

- przygotowanie
- etap reakcji
- separacja produktów.

Przygotowanie oznacza - zaczynając od monomerów o określonej jakości – zazwyczaj mieszanie poszczególnych, wymaganych komponentów. Może to oznaczać, homogenizację, emulsyfikację lub mieszanie gazów i cieczy. Może to nastąpić przed wejściem do reaktora lub po prostu wewnątrz reaktora. Czasami wymagana jest, dodatkowa destylacja dostarczanego monomeru przed przygotowaniem.

Rzeczywisty etap reakcji może być etapem polimeryzacji, polikondensacji lub poliaddyzacji, które są z natury fundamentalnie różne.

Po reakcji właściwej, następuje proces separacji, aby uzyskać polimer o określonej czystości i stanie. Zazwyczaj stosowane są termiczne i mechaniczne operacje jednostkowe. Polimery mogą

zawierać pozostałości monomerów i rozpuszczalników, które są często trudne do usunięcia. Należy zwrócić szczególną uwagę na ten temat w branży polimerów w perspektywie wpływu cyklu życia produktów. W kontekście Dyrektywy IPPC, uwaga koncentruje się na minimalizacji emisji monomerów na terenach przemysłowych [27, Komentarze TWG, 2004].

Odseparowane monomery, głównie w postaci gazów, mogą być zawrócone bezpośrednio do procesu, zawrócone do jednostki monomeru, w celu przygotowania do oczyszczenia, przekazane do specjalnej jednostki oczyszczania, lub spalone. Inne odseparowane ciecze i substancje stałe są wysyłane do centralnej jednostki oczyszczania lub recyklingu. Dodatki niezbędne do przetwarzania lub ochrony mogą w tym momencie być dodawane do polimeru.

W większości przypadków polimery potrzebują ustabilizowania lub dodatków w celu spełnienia wymogów dla zastosowania. Tak więc mogą być dodane, przeciwutleniacze, stabilizatory UV, środki pomocnicze itp. po reakcji właściwej, ale przed formowaniem granulek.

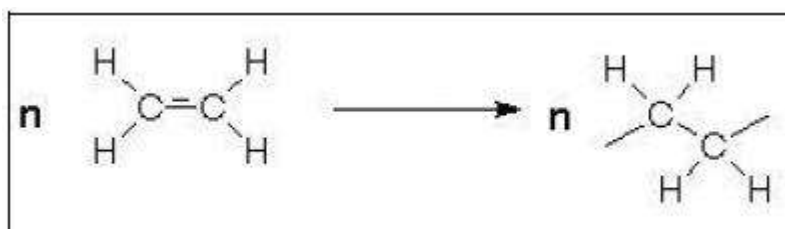
2.3.1 Polimeryzacja (reakcja wzrostu łańcuchowego)

2.3.1.1 Reakcje ogólne

[27, Komentarze TWG, 2004]

Polimeryzacja jest najważniejszym procesem reakcji i wytwarza m.in. tworzywa sztuczne polietylen (PE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PVC) i polistyren (PS). Zasada reakcji obejmuje otwarcie podwójnego wiązania monomeru (rys. 2.2) i łączenie wielu monomerycznych cząsteczek tworzących razem nasycony długi łańcuch makrocząsteczki.

Reakcje te są zwykle egzotermiczne, tworząc w ten sposób energię.



Rysunek 2.2: Polimeryzacja przez otwarcie wiązania podwójnego (np. etylen).

Liczba cząsteczek w połączeniu, n , może się różnić w dolnym końcu między 10 - 20. Produkty są wówczas nazywane telomery lub oligomery. W przypadku polimerów, n wynosi od 1000 do 1000000 lub więcej. Wzrost polimeru następuje bardzo szybko, w ciągu kilku sekund lub minut. Tak więc, w pełni ukształtowane makrocząsteczki istnieją niemal od początku reakcji. Jednak całkowity czas wymagany dla wysokiej konwersji monomeru do polimeru wynosi często kilka godzin.

W zależności od aktywacji (rodzaj inicjacji reakcji), tworzone jest rozróżnienie pomiędzy polimeryzacją rodnikową i jonową.

- inicjatorem rodnikowym może być tlen lub w przypadku wyższych temperatur procesu, nadtlenki organiczne lub azozwiązki lub po prostu ciepło, jak w przypadku polistyrenu, a dla niższych temperatur przetwarzania układy redoks, takie jak nadsiarcezan / wodorosiarczyn

- katalizatory jonowe (w tym metaloorganiczne) są w większości skomplikowane i często wymagają osobnego procesu produkcji w zakładzie. Nowoczesne katalizatory jonowe są tak skuteczne, że usuwanie katalizatora po polimeryzacji nie jest wymagane dla większości zastosowań. Tylko jeden gram metali przejściowych, na przykład, wytwarza ponad 200 ton produktów końcowych. Tak więc, poziom stężenia metalu przejściowego wynosi nie więcej niż kilka części na milion.

Inicjatory bardzo często wymagają szczególnej uwagi, ponieważ są one albo potencjalnie wybuchowe, jak nadtlenki lub gwałtownie reagują z wodą i są łatwopalne, takie jak alkile metali. Zazwyczaj, stężenia inicjatorów są zróżnicowane i wynoszą od 0,1 - 0,5% wag. Produkty dysocjacji inicjatora rodnikowego są usuwane z polimeru lub wbudowane, podczas gdy rozłożone pozostałości metali alkilowych inicjator pozostają w produkcie i czasami mają wpływ na właściwości zastosowania końcowego.

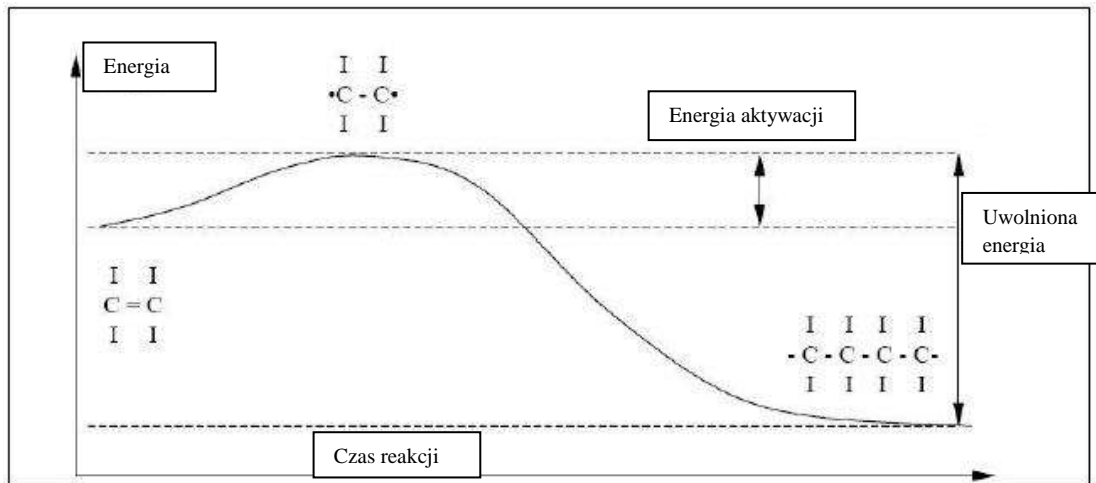
Ponieważ stężenie czynnego, rosnącego łańcucha jest bardzo niskie (10^{-5} mol / l) wymagana jest najwyższa czystość monomeru dla uniknięcia rozwiązania katalizatora. Efekt ten jest wykorzystywany do modyfikowania masy cząsteczkowej poprzez dodanie określonej ilości, określonej „nieczystości”, nazywanej czynnikiem przeniesienia łańcucha. Często wykorzystywanym przykładem dla takich reakcji przeniesienia łańcucha jest wodór. Tlen musi być utrzymywany na bardzo niskim poziomie, ponieważ działa jak trucizna dla katalizatorów metali przejściowych. Tlen może działać jako inhibitor w niskich temperaturach w polimeryzacji wolnorodnikowej, zaś przy wysokich temperaturach przyspieszy on reakcję. Dlatego polimeryzacje są prowadzone w atmosferze obojętnej.

Rzeczywista polimeryzacja może być prowadzona blokowo w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych lub dyspergatorach.

Przebieg procesu reakcji można ogólnie opisać jako:

- rozpoczęcie reakcji
- reakcja wzrostu
- wygaszenie reakcji.

Rysunek 2.3 przedstawia krzywą energii w czasie reakcji homopolimeryzacji z etylenu do polietylenu.



Rysunek 2.3: Krzywa energii homopolimeryzacji.

2.3.1.2 Typowe cechy

Głównym problemem w zakresie bezpieczeństwa jest kontrola temperatury reakcji oraz tlenu ze względu na egzotermiczny charakter procesu i wynikające z tego niebezpieczeństwo reakcji niekontrolowanej. Wskaźnik polimeryzacji wzrasta wraz z temperaturą, zaś tempo przenikania ciepła maleje wraz ze zwiększeniem konwersji ze względu na zwiększoną lepkość. Skuteczna kontrola procesu ma zasadnicze znaczenie dla utrzymywania reakcji pod kontrolą.

Monomery szcążkowe stanowią jeden z głównych produktów ubocznych na koniec reakcji. Zwykle nie są one emitowane, ale separowane lub zawracane do procesu w obiegu zamkniętym lub wysyłane do oddzielnej jednostki przetwarzania lub palone, jeśli to możliwe, z odzyskiem energii. Monomery szcążkowe mogą również rozpuścić się w produkcie końcowym. Redukcja do poziomów prawnie określonych lub niższych, wymaga dodatkowego przetwarzania w trakcie fazy pracy.

Substancje pomocnicze, takie jak inicjatory, środki przeniesienia łańcuchowego lub czasami emulgatory lub stabilizatory koloidalne, stają się albo częścią produktu lub zostają odseparowane.

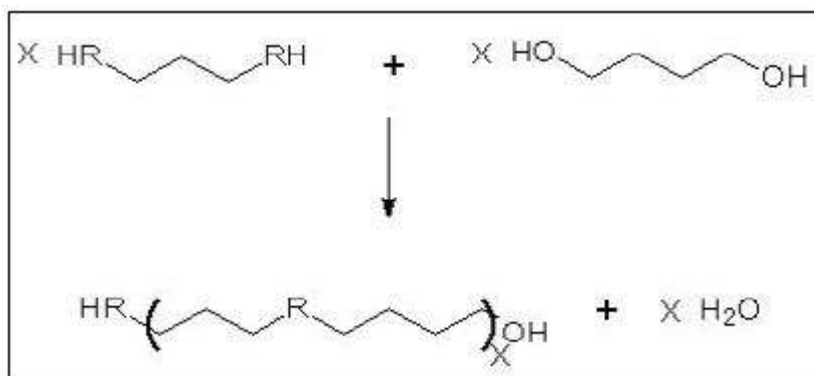
Niektóre z monomerów, dysperganty i dodatki, mogą być niebezpieczne dla zdrowia człowieka i / lub środowiska, zaś dostępne informacje na temat redukcji emisji lub ich substytucji muszą być brane pod uwagę przy wyborze BAT [27, Komentarze TWG, 2004].

Reaktory polimeryzacji mają tendencję do budowania warstw stałych produktu wzdłuż wewnętrznej ściany reaktora lub wymienników ciepła po dłuższym okresie eksploatacji. Dokładne warunki dla tego niepożądanego działania są różne dla każdego monomeru i każdego procesu. Warstwa ta będzie kolidować z niezbędnym usuwaniem ciepła i może powodować zanieczyszczenia produktu, powodujące na przykład tak zwany efekt „rybich oczu” w aplikacji cienkiej warstwy. Dlatego od czasu do czasu jest usuwana. Konieczne otwarcia w reaktorze mogą powodować emisję nieprzereagowanych monomerów i / lub rozpuszczalników.

2.3.2 Polikondensacja (reakcja wzrostu krokowego)

2.3.2.1 Reakcje ogólne

Zasada reakcji zawiera reakcję monomeru z dwoma charakterystycznymi, reaktywnymi grupami funkcyjnymi lub łączenie dwóch dwufunkcyjnych monomerów tworząc polimer i generując produkt uboczny, którym w wielu przypadkach jest woda. Na rysunku 2.4 pokazano schematyczny widok reakcji.



Rysunek 2.4: Widok schematyczny na reakcję polikondensacyjną.

Reaktywnymi grupami mogą być na przykład:

- alkohol z kwasem dla poliestrów
- aminy z kwasem do poliamidów.

Proces ten, jak większość reakcji chemicznych, jest procesem równowagi, może zostać przesunięty w obu kierunkach w zależności od warunków. Wysokie uzyski są osiągane poprzez staranne usunięcie produktów ubocznych (woda lub alkohole), które zostały stworzone. W przeciwnym razie, produkt uboczny mógłby ingerować i zmniejszać długość łańcucha molekularnego. Produkt uboczny jest usuwany za pomocą ciepła i przez wysoką próżnię pod koniec reakcji. Staje się to coraz bardziej problematyczne, jako, że lepkość medium reakcji zwiększa się. Czasami stosowane jest termiczne przetwarzanie wtórne w fazie stałej w celu dalszego zwiększenia masy cząsteczkowej. W każdym razie do ostatniej fazy reakcji potrzebna jest specjalna konstrukcja reaktora.

Polikondensacja jest uważana za „reakcję wzrostu krokowego”. Proces często (ale nie zawsze) wymaga katalizatora, którym jest zazwyczaj sól metalu lub kombinacja soli metali.

Stopień polimeryzacji jest zwykle niższy niż w przypadku polimeryzacji łańcuchowej (między 1000 a 10000) ze względu na nieodłączne charakterystyki procesu. Cząsteczka rośnie krok po kroku w stosunkowo wolnym tempie. Wzrost przebiega powoli z monomeru do dimeru, trimeru, itp. do czasu sformowania makrocząsteczek pełnej wielkości, tylko przy bardzo wysokich współczynnikach konwersji pod koniec czasu reakcji, jak zilustrowano w tabeli 2.1.

Stopień polimeryzacji	Potrzebna konwersja
2	50 %
10	90 %
100	99 %
1000	99.9 %
10000	99.99 %

Tabela 2.1: Zależność stopnia polimeryzacji od wskaźnika konwersji w reakcji wzrostu krokowego.

Ogólnie rzecz biorąc, reakcje polikondensacji są przeprowadzane blokowo lub w rozpuszczalnikach organicznych.

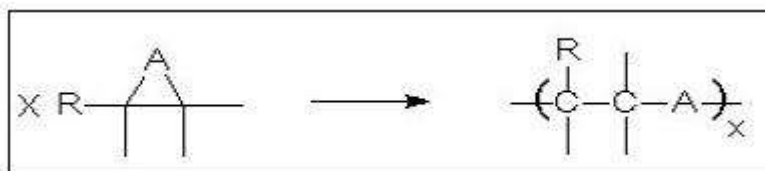
2.3.2.2 Typowe cechy

Kontrola tlenu jest ważna nie tylko ze względów bezpieczeństwa, ale także dla jakości produktu. Tlen powoduje reakcje uboczne objawiające się powstawaniem produktu, który odbarwia produkt końcowy i zwiększa stężenie produktów o niskiej wadze cząsteczkowej. Części te albo pozostają w produkcie, albo muszą być usunięte i przekazane do przetwarzania odpadów, np. spalania. Wysoka temperatura reakcji na końcu reakcji może również prowadzić do degradacji produktów, co również powoduje przebarwienia. Należy unikać miejscowych, gorących punktów.

W tych reakcjach również występuje nagromadzenie warstw stałych wewnątrz reaktorów lub wymienników ciepła (patrz sekcja 2.3.2.1).

2.3.3 Poliaddycja

Zasada reakcji obejmuje otwarcie pierścienia reaktywnego lub grupy reaktywnej, tworząc polimer (patrz rys. 2.5).



Rysunek 2.5: Widok schematyczny reakcji poliaddycji.

Jeśli A jest atomem tlenu, to uzyskuje się poliepoksydy, gdy pierścień reaguje z inną grupą dwufunkcyjną jak diole, diaminy lub bezwodniki kwasu węglowego, formowane są żywice epoksydowe.

Charakterystyka tych procesów ściśle podąża za reakcjami polikondensacji; w ten sposób, można zaobserwować wzrost krokowy, ze wszystkimi ograniczeniami, jak opisano w Sekcji 2.3.2. Zaleta - również z ekologicznego punktu widzenia jest taka, że nie powstają produkty o niskiej wadze cząsteczkowej.

2.4 Procesy produkcyjne

Ogólnie rzecz biorąc, reakcja monomerów do polimerów może być przeprowadzana w sposób nieciągły lub ciągły, przez jeden z następujących procesów:

- polimeryzacja zawieszinowa
- polimeryzacja blokowa
- polimeryzacja emulsyjna
- polimeryzacja w fazie gazowej
- polimeryzacja w roztworze.

2.4.1 Polimeryzacja zawieszinowa

W polimeryzacji zawieszinowej, reakcja chemiczna następuje w kroplach, które są w zawieszynie w rozpuszczalniku. Polimeryzacja zawieszinowa charakteryzuje się dobrym transferem ciepła reakcji, niską lepkością dyspersji i niskimi kosztami separacji z jednej strony, ale także przez fakt, że jest to proces nieciągły i występują stosunkowo duże ilości ścieków, znaczne zanieczyszczenie ścian reaktora, zaś w produkcie końcowym i strumieniu odpadów pozostają środki zawieszinowe.

Typowe produkty wytworzone przez procesy zawieszinowe to:

- polichlorek winylu
- polimetakrylan metylu
- polistyren (HIPS i EPS)
- politetrafluoroetylen
- poliolefiny jako zawieszina we frakcjach ropy naftowej.

Polimeryzacja zawieszinowa produkuje cząsteczki lateksu w zakresie wielkości od 1 do 1000 μm . Proces ten zawiera monomer + inicjator + rozpuszczalnik (zwykle woda) + środek powierzchniowo czynny. Monomer i inicjator są nierozpuszczalne w rozpuszczalniku (woda), np. styren i nadtlenuk benzoilu, stąd monomer jest rozpraszany w postaci kropelek (jak w polimeryzacji emulsyjnej), ale inicjator jest obecny w tych kropelkach (a nie w fazie wodnej). Rola środka powierzchniowo czynnego służy wyłącznie stabilizacji tych kropelek.

Brak miceli w fazie wodnej. Polimeryzacja skupia się teraz całkowicie wewnątrz kropelek monomeru. Stąd polimeryzacja przypomina (mikro-) polimeryzację blokową, ale ograniczoną do każdej kropli monomeru oddzielnie.

Problemy wymiany ciepła są znacznie zmniejszone w porównaniu do rzeczywistej polimeryzacji blokowej, ponieważ faza wodna może odprowadzić większość wytwarzanego ciepła. Rozkład wielkości cząstek końcowych powinien podążać ściśle, za tym z kropelek emulsji monomeru początkowego (pod warunkiem, iż uniknięto, koalescencji).

2.4.2 Polimeryzacja blokowa

W polimeryzacji blokowej, polimer jest wytwarzany w reaktorze, gdzie obecny jest tylko monomer i mała ilość inicjatora. Procesy polimeryzacji blokowej charakteryzują się produktem o wysokiej czystości, wysokimi wydajnościami reaktora i niskimi kosztami separacji, ale także wysokimi lepkościami w reaktorach. Procesy blokowe powodują zanieczyszczenia reaktora, a w przypadku produktów polikondensacji, wymagana jest wysoka próżnia.

Typowymi produktami wytwarzanymi przez procesy blokowe są:

- poliolefiny
- polistyren
- polichlorek winylu
- polimetakrylan metylu
- poliamidy
- poliestry.

Jest to typowa metoda dla polimeryzacji wzrostu krokowego (kondensacji). Reakcja jest często przeprowadzana w wysokiej temperaturze, ale nie ma rzeczywistych problemów z transferem ciepła z naczynia reakcyjnego (tj. narastania temperatury). Stopień polimeryzacji wzrasta liniowo z czasem, tak, że lepkość mieszaniny reakcyjnej zwiększa się stosunkowo powoli, co pozwala również na efektywny transfer baniek gazu (np. para wodna) z systemu.

Metoda ta może być stosowana do polimeryzacji wzrostu łańcuchowego, ale tylko na małą skalę i najlepiej w niskiej temperaturze. Transfer ciepła i bańki może powodować problemy, ponieważ stopień polimeryzacji (a więc również lepkości mieszaniny reakcyjnej) bardzo szybko się zwiększa od początku reakcji.

Dla niektórych monomerów (np. chlorek winylu), polimer jest nierozpuszczalny w swoim monomerze (powyżej pewnej krytycznej masy cząsteczkowej). Dlatego w tych przypadkach, polimer wytrąca się (jako zbiorcze, obrzęknięte cząsteczki) z monomeru po pewnym czasie. Ostatecznie cały monomer jest konwertowany na polimer.

2.4.3 Polimeryzacja emulsyjna

W polimeryzacji emulsyjnej, reakcja chemiczna następuje w kroplach, które są w zawieszeniu w rozpuszczalniku - podobnie jak w przypadku polimeryzacji zawieszinowej - ale także w strukturach emulsji zwanych micelami i w rozpuszczalniku. Procesy emulsyjne charakteryzują się niską dyspersją lepkości, dobrym transferem ciepła, wysokim współczynnikiem konwersji i nadają się do produkcji polimerów o wysokiej masie cząsteczkowej. Charakteryzują się również wysokimi kosztami separacji, zanieczyszczeniami ściany reaktora i emulgatorami pozostającymi w produkcie oraz w strumieniach odpadów.

Typowymi produktami wytworzonymi przez procesy emulsji są:

- ABS
- polichlorek winylu
- PTFE
- SBR
- NBR
- PVA
- PMMA
- poliakrylany do farb.

Polimeryzacja emulsyjna produkuje cząsteczki lateksu w zakresie wielkości od 0,03 do 0,1 μm . Proces obejmuje monomeru + inicjator + rozpuszczalnik (zwykle woda) + środki powierzchniowo czynne (zwykle anionowe, np. dodecylosiarczan sodu).

Monomer ma bardzo ograniczoną (ale skończoną) rozpuszczalność w rozpuszczalniku (np. styren w wodzie). Większość z nich jest początkowo obecna w rozproszonych kropelkach (stąd nazwa polimeryzacja emulsyjna). Jedną rolą (anionowych) środków powierzchniowo czynnych jest, aby pomóc ustabilizować te kropelki, przez adsorpcję na styku kropla / woda. Jednak pewna ilość monomeru jest obecna w fazie wodnej.

Większość środków powierzchniowo czynnych jest obecna jako micelle, ponownie w fazie wodnej, a część monomeru będzie rozpuszczona w micelach.

Tak więc, monomer jest faktycznie rozproszony w trzech miejscach: kropelkach, roztworze wodnym (małe ilości) i micelach. Inicjator jest rozpuszczalny (a więc obecny) w fazie wodnej. Początkowe miejsce polimeryzacji znajduje się zatem ponownie w roztworze wodnym (jak w polimeryzacji dyspersyjnej), tzn., jest to pierwszy monomer do polimeryzacji.

Rosnące, oligomeryczne, wolno - rodnikowe łańcuchy będą współ - micelować w istniejących micelach z dodanymi, anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Podstawowe miejsce polimeryzacji przelacza się teraz na micelle, gdzie rozpuszczony monomer może teraz zacząć polimeryzację. Gdy polimeryzacja (w micelach) jest kontynuowana, tworzą się cząsteczki, jak w polimeryzacji dyspersyjnej i dystrybucja monomerów, jest stopniowo pociągana w prawo. Polimeryzacja jest kontynuowana w rosnących cząsteczkach do momentu aż cały monomer w kropelkach i wolny roztwór zostaną wyczerpane. Rozmiar cząstek końcowych jest kontrolowany przez liczbę obecnych miceli (tj. wstępną koncentrację środków powierzchniowo czynnych).

2.4.4 Polimeryzacja w fazie gazowej

W polimeryzacji w fazie gazowej, monomer jest wprowadzony w fazie gazowej i umieszczony w kontakcie z katalizatorem, złożonym na solidnej strukturze. Procesy w fazie gazowej pozwalają na łatwe usunięcie ciepła reakcji, posiadają niskie emisje i odpady i nie są potrzebne żadne dodatkowe rozpuszczalniki. Procesy w fazie gazowej nie mają zastosowania do wszystkich produktów końcowych, zaś koszty inwestycji są stosunkowo wysokie, częściowo spowodowane sprzętem wysokiego ciśnienia potrzebnym dla większości procesów.

Obecnie procesy w fazie gazowej są stosowane tylko do poliolefin:

- polietylenu

- polipropylenu.

Proces ten jest często stosowany, np. w polimeryzacji etylenu i propylenu typu Ziegler-Natty, gdzie katalizator jest wspierany na obojętnych cząsteczkach krzemionki, tak więc reakcja odbywa się na powierzchni. Pomaga to kontrolować stereochemię (zwłaszcza dla polipropylenu izotaktycznego).

2.4.5 Polimeryzacja w roztworze

W procesie polimeryzacji w roztworze, reakcja chemiczna zachodzi w roztworze monomeru w rozpuszczalniku. Procesy polimeryzacji w roztworze charakteryzują się dobrym przeniesieniem ciepła reakcji, niską lepkością dyspersji i małymi zabrudzeniami ściany reaktora, ale także niskimi zdolnościami reaktora, wysokimi kosztami separacji, częstym stosowaniem palnych i / lub toksycznych rozpuszczalników i śladami rozpuszczalnika, zanieczyszczającymi produkt końcowy.

Typowymi produktami wytworzonymi przez procesy w roztworze są:

- poliakrylonitryl
- alkohol poliwinylowy
- SBR
- BR
- EPDM
- polietylen.

Polimeryzacja w roztworze obejmuje monomer + inicjator + rozpuszczalnik. Jest to preferowana metoda używana do polimeryzacji wzrostu łańcuchowego. Rozpuszczalnik pomaga w rozpraszaniu ciepła i zmniejsza szybkie tworzenie lepkości w mieszaninie reakcyjnej.

Polimer może być lub nie być rozpuszczalny w rozpuszczalniku, w drugim przypadku (np. styren + metanol) polimer wytrąca się z roztworu (powyżej pewnej krytycznej masy cząsteczkowej).

2.4.6 Podsumowanie procesów

Większość komercyjnych polimerów wytwarzana jest przez procesy opisane w sekcjach 2.4.1 do 2.4.5, w taki czy inny sposób, podczas gdy niektóre muszą być produkowane przez różne procesy, aby osiągnąć produkty o różnych właściwościach dla różnych zastosowań. Tabela 2.2 podsumowuje możliwe sposoby produkcji niektórych ważnych polimerów.

	PE	PP	PVC	PET	PS	PA
Zawiesinowa	X	X	X		X	
Blokowa	X	X	(X)	X	X	X
Emulsyjna			X			
W fazie gazowej	X	X				
W roztworze	X					

Tabela 2.2: Produkt - proces macierzowy dla niektórych polimerów.

3 POLIOLEFINY

3.1 Informacje ogólne

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001]

3.1.1 Polietylen

Polietylen jest najczęściej produkowanym polimerem na całym świecie i każdy styka się z nim codziennie. Od samego początku, PE był postrzegany jako dodatek do świata materiałów, choć początkowo, jego wartość została ustalona jako izolacja przewodów elektrycznych. Obecnie siła polietylenu leży w jego naturalnych właściwościach, jego powszechnie akceptowanej użyteczności i dużym potencjale zastosowania.

Polietylen może być wykorzystany do wykonania zarówno miękkich i elastycznych jak i wytrzymałych, twardych i mocnych produktów. Jest znajduwany w obiektach o rozmaitych wymiarach, w prostych i złożonych projektach. Między innymi może zostać przemieniony w przedmioty codziennego użytku, opakowania, rury i zabawki.

Światowe zużycie polietylenu rośnie powyżej średniej wzrostu gospodarczego. Całkowite zużycie w świecie w 2001 r., zostało oszacowane na 62 mln ton. Daje to średnią prawie 10 kg / osobę na całym świecie. W Europie Zachodniej, objętość zużytego polietylenu w 2001 roku była zbliżona do 11 mln ton (około 35 kg / osobę). Tabela 3.1 przedstawia wzrost zużycia polietylenu na przestrzeni lat 1987 do 2001 roku.

	1987	1996	2001
Europa Zachodnia (kt/rok)	6873	9755	11330
Europa Wschodnia (kt/rok)	2177	1720	3110
Reszta Świata (kt/rok)	24713	38500	49100

Tabela 3.1: Wzrost zużycia polietylenu.

Wyroby z tworzywa sztucznego nadal zastępują tradycyjne materiały takie jak papier czy metale. Można wyodrębnić trzy główne typy polietylenu. Suma tych typów jest używana w więcej niż 90% wszystkich zastosowań polietylenu.

Polietylen jest produkowany w całej Europie. Zakłady znajdują się zwykle w pobliżu rafinerii, które je wspierają surowcami. W tabeli 3.2 przedstawiono główne obiekty produkcyjne (w Europie Zachodniej) dla polietylenu. Wskutek fuzji i formowania joint venture, liczba europejskich producentów spadła w ciągu ostatnich kilku lat. Niektórzy z europejskich producentów są częścią światowych firm produkujących polietylen, inne skupiają się tylko na Europie. Największymi producentami PE na świecie są Dow, ExxonMobil i Equistar, a następnie Borealis i Basell. Equistar nie produkuje w Europie, ale wszystkie inne tak. Oprócz tych czterech spółek innymi ważnymi producentami w Europie są Polimeri Europa, DSM, BP, Repsol, Atofina i Solvay, która utworzyła spółkę joint venture z BP.

Kraj	Liczba obiektów produkcyjnych	Produkty
Austria	1	LDPE, HDPE
Belgia	8	LDPE, HDPE
Finlandia	1	LDPE, LLDPE, HDPE
Francja	11	LDPE, LLDPE, HDPE
Niemcy	11	LDPE, LLDPE, HDPE
Włochy	7	LDPE, LLDPE, HDPE
Holandia	2	LDPE, LLDPE, HDPE

Norwegia	1	LDPE, HDPE
Portugalia	1	LDPE, HDPE
Hiszpania	5	LDPE, LLDPE, HDPE
Szwecja	1	LDPE, LLDPE, HDPE
Wielka Brytania	3	LDPE, LLDPE, HDPE

Tabela 3.2: Główne, zachodnioeuropejskie obiekty produkujące polietylen w 2001 roku.

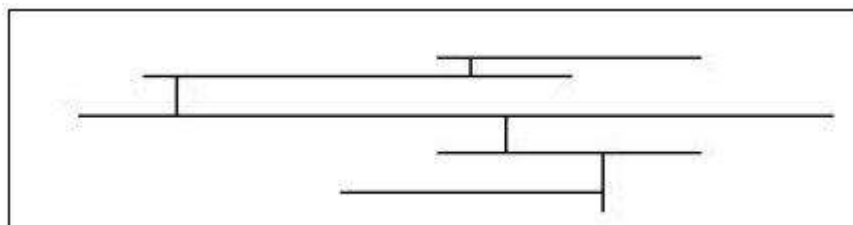
W zależności od właściwości fizyko-chemicznych produktu, rozróżnia się różne rodzaje polietylenu. Różne rodzaje produktów wymagają różnych procesów produkcyjnych, gdzie główną różnicą jest gęstość produktu końcowego.

3.1.1.1 Polietylen o niskiej gęstości (LDPE)

Polietylen o niskiej gęstości jest najstarszym typem polietylenu. Produkowany jest w procesie wysokiego ciśnienia. Jest miękkim, wytrzymałym i elastycznym rodzajem polietylenu, ze względu na jego silnie rozgałęzione struktury molekularne. Typowa gęstość LDPE leży pomiędzy 915 i 935 kg/m³. Gdy zostanie odkształcony, może powrócić do swego pierwotnego kształtu ze względu na naturalną elastyczność. Polietylen „Wysokiego ciśnienia” wykazuje wyższy wskaźnik przepływu topnienia (MFI), a zatem daje się łatwiej przetwarzać niż większość innych rodzajów polietylenu.

Jest on używany do mocnych, elastycznych elementów, takich jak pokrywy. Jest stosowany jako materiał izolacyjny już od dłuższego czasu. Obecnie najbardziej popularną aplikacją jest folia, innymi przykładami są torby, materiały opakowaniowe i folie rolnicze.

Rysunek 3.1 przedstawia silnie rozgałęzioną strukturę molekularną polietylenu o niskiej gęstości.

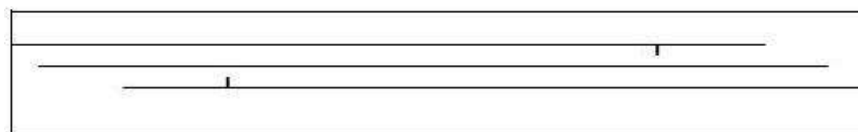


Rysunek 3.1: Struktura molekularna LDPE.

3.1.1.2 Polietylen o wysokiej gęstości (HDPE)

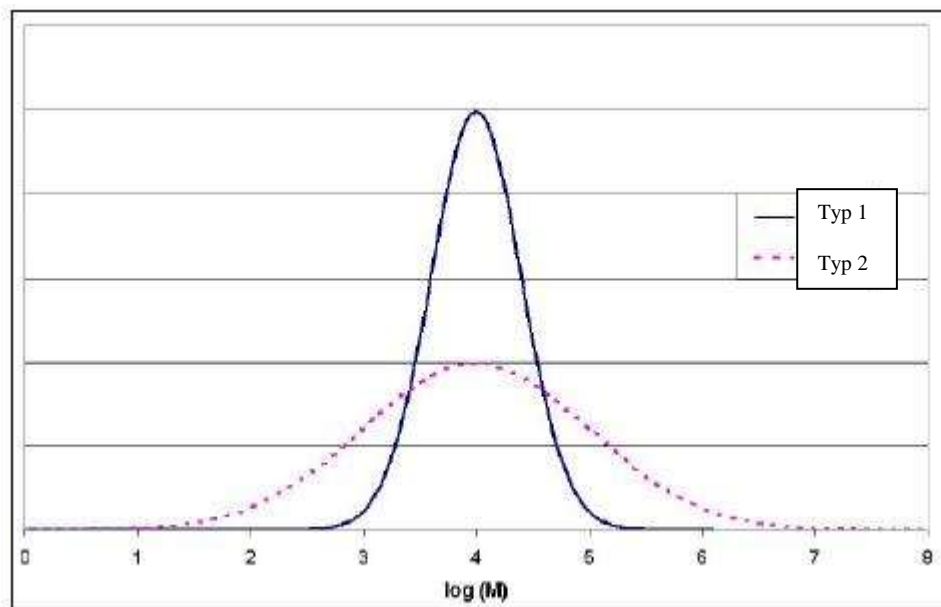
Dzięki wysokiej krystaliczności, polietylen o wysokiej gęstości jest sztywniejszy i najmniej giętki ze wszystkich rodzajów polietylenu. HDPE praktycznie nie ma gałęzi bocznych. W związku z tym gęstość jest zawsze wyższa niż 940 kg/m³. Sztywny i nieco twardy charakter jest przydatny dla szerokiego zakresu zastosowań.

Rysunek 3.2 pokazuje niemal liniową strukturą molekularną polietylenu o wysokiej gęstości.



Rysunek 3.2: Struktura molekularna HDPE.

Według ich rozkładu masy cząsteczkowej, można rozróżnić dwa główne rodzaje HDPE, jak pokazano na rysunku 3.3. Typ 1, który ma wąski rozkład masy cząsteczkowej, jest używany do wytwarzania, na przykład, skrzyń na owoce, warzywa i napoje. Typu 2, która ma szerszy rozkład masy cząsteczkowej, można znaleźć w nieprzejrzystych butelkach, pojemnikach i rurach. Mimo że HDPE jest dość sztywny, to może być również wykorzystywane do wytwarzania bardzo cienkich warstw z typu 2, które są bardzo lekkie i mogą trzeszczeć.



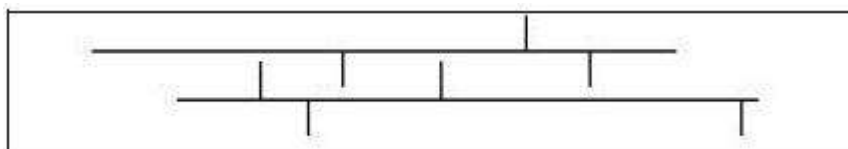
Rysunek 3.3: Rozkłady masy molowej HDPE.

3.1.1.3 Polietylen liniowy o małej gęstości (LLDPE)

Jest to najmłodszy ze wszystkich typów PE. Jest on podobny do HDPE, ale posiada niższą krystaliczność ze względu na większą liczbę odgałęzień z krótkim łańcuchem. Dlatego też ma mniejszą gęstość (zwykle niższą niż 940 kg/m^3). Jednak PE o gęstości pomiędzy 930 i 940 kg/m^3 nazywany jest często MDPE lub polietylenem średniej gęstości.

LLDPE jest używany do elastycznych, jak również sztywnych produktów. LLDPE jest często stosowany w mieszankach z jednym z materiałów, wspomnianych wcześniej w celu tworzenia cieńszych folii. Jest również stosowany w opakowaniach składających się z folii wielowarstwowej. LLDPE jest bardzo mocny i zachowuje swój kształt. Właściwości te są przydatne do produkcji większych obiektów, takich jak pokrywy.

Rysunek 3.4 pokazuje strukturę molekularną LLDPE, z typowymi odgałęzieniami o krótkim łańcuchu, spowodowaną komonomerami.



Rysunek 3.4: Struktura molekularna LLDPE.

3.1.2 Polipropylen (PP)

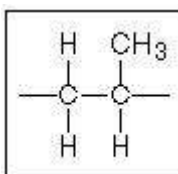
[15, Ullmann, 2001, 16, Uniwersytet w Stuttgarcie, 2000].

Polipropylen (PP) jest jednym z najważniejszych gospodarczo materiałów termoplastycznych. Produkcja w Europie Zachodniej w 2002 r. osiągnęła około 8000 kt. W tabeli 3.3 przedstawiono rozwój Zachodnioeuropejskiej produkcji polipropylenu w latach 2000 - 2002. Polipropylen znajduje się w bardzo szerokim zakresie zastosowań, przezroczystych, czy też zabarwionych, takich jak opakowania do żywności, tekstylia, części samochodowe, wyroby medyczne i towary konsumpcyjne.

Rok	2000	2001	2002
Wolumen produkcji	7004 kt	7230 kt	7805 kt

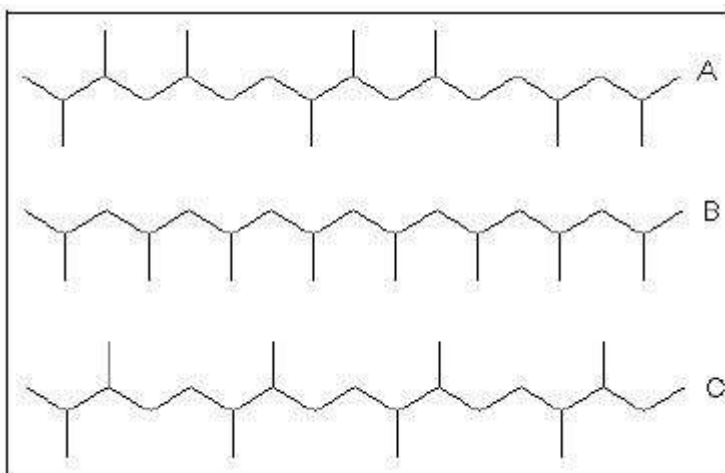
Tabela 3.3: Zachodnioeuropejska produkcja polipropylenu w 2000 – 2002.

Produkty podobne do polietylenu, polipropylenu są produkowane w całej Europie, w wielu przypadkach nawet w tych samych obiektach i przez te same przedsiębiorstwa. Właściwości polipropylenu są zdecydowanie określone przez zastosowany proces polimeryzacji i użyty katalizator. Jak pokazano na rys. 3.5, jednostka bazowa PP składa się z trzech atomów węgla i sześciu atomów wodoru.



Rysunek 3.5: Jednostka bazowa polipropylenu.

PP jest polimerem liniowym i jest klasyfikowany jako poliolefin. Grupa metylu (CH₃) jest charakterystyczna. W zależności od układu przestrzennego tych grup do głównego - łańcucha - CC, można dokonać rozróżnienia pomiędzy ataktycznym PP (aPP) z nieregularnym układem CH₃, izotaktycznym PP (IPP) z grupami CH₃ po jednej stronie łańcucha węglowego i syndiotaktycznym PP (sPP) z przemiennym układem CH₃ jak pokazano na rysunku 3.6. Zwiększenie taktyczności (regularności układu CH₃) prowadzi do wzrostu stopnia krystaliczności, temperatury upłynnienia, wytrzymałości na rozciągłość, sztywności i twardości.



Rysunek 3.6: Struktury molekularne polipropylenu.

- A) polipropylen ataktyczny
- B) polipropylen izotaktyczny
- C) polipropylen syndiotaktyczny

Polipropylen izotaktyczny jest obecnie przedmiotem dużego zainteresowania branży (stopień krystalizacji wynosi 40 do 60%). Niekryształiczny, ataktyczny PP jest używany jako elastomer w kopolimerach PP. Produkcja syndiotaktycznego PP dopiero niedawno stała się możliwa dzięki postępowi w badaniach nad katalizatorami. Charakteryzuje się wysoką elastycznością, choć krystalizuje się wolniej i w takim samym stopniu jak i PP.

PP nie wykazuje prawie żadnych uszkodzeń naprężeniowych, jest kruchy jak homopolimer (choć jest odporny na uderzenia w mieszaninach polimerowych), ma wyższą stabilność wymiarową pod wpływem ciepła niż PE i nie jest tak odporny na utlenianie. Parametry, takie jak stopień krystalizacji, zakres temperatury topnienia, wytrzymałość na rozciąganie, sztywność i twardość wzrastają wraz ze zwiększającym się udziałem izotaktycznym. PP ma złożoną strukturę i można określić cztery różne superstruktury. Działanie tlenu i wysoka radiacja energii prowadzą do kruchości i rozkładu PP. Naturalne PP jest całkiem przezroczyste (np. folie PP, są bardzo przezroczyste), bez stabilizacji nie jest odporny na promieniowanie UV, wodoodporny, chemicznie odporny na działanie kwasów (z wyjątkiem kwasów utleniających), ługów, roztworów soli, rozpuszczalników, alkoholu, wody, soków owocowych, mleka, jak również olejów, smarów i detergentów. PP nie jest odporny na aromatyczne i chlorowane węglowodory, benzen, benzynę i silne utleniacze.

Polipropylen ma dość wysoką temperaturę topnienia, małą gęstość, dobrą sztywność i wytrzymałość. Właściwości te zależą od stopnia krystaliczności i rodzaju oraz poziomu komonomeru włączonego do produktu. Wyroby z polipropylenu mogą być zmieszane z kauczukiem, aby zmodyfikować ich właściwości niskotemperaturowe lub z wypełniaczami mineralnymi lub włóknami szklanymi w celu zwiększenia sztywności i stabilności wymiarowej.

3.2 Zastosowane procesy i techniki w produkcji poliolefin

[2, APME, 2002, 16, Uniwersytet w Stuttgarcie, 2000]

3.2.1 Procesy alternatywne

3.2.1.1 Procesy polietylenu o niskiej gęstości

Proces wysokociśnieniowego LDPE jest bardzo typowy i podstawowa konstrukcja nie zmienia się między firmami. Istotna zmiana leży w typie reaktora, cylindryczny vs. autoklaw. Wybór między reaktorem rurowym lub autoklawem jest głównie podyktowany pożądanym produktem. W zasadzie, procesy rurowe są preferowane do wytwarzania żywic z dobrymi właściwościami optycznymi, podczas gdy proces w autoklawie może zapewnić dobre wytłaczane powłoki żywiczne i bardziej jednorodne produkty kopolimeru.

Produkty ogólnego użytku mogą być wytwarzane z obu technologii. Poziom konwersji etylenu osiągany w procesie rurowym jest zazwyczaj wyższy niż dla procesu w autoklawie, jednak ze względu na typowe niższe poziomy ciśnienia roboczego w procesie autoklawu, ostateczne zużycie energii na tonę wyprodukowanego polietylenu mogą być takie same dla obu procesów. Ważnymi czynnikami, które wpływają na poziom konwersji, a także zużycie energii, są:

- rozkład masy cząsteczkowej (MWD) żywicy polietylenowej, która ma być wyprodukowana: szerszy zakres produktów MWD jest wytwarzany na wyższych poziomach konwersji etylenu, niż z wąskiego zakresu produktów MWD
- przenikanie ciepła: dla procesu rurowego, konwersja etylenu może zostać zwiększona, utrzymując jednocześnie pożądaną jakość produktów (wzrost konwersji 5 do 15%), poprzez rozszerzenie możliwości przenikania ciepła (zwiększenie powierzchni wymiany ciepła poprzez wydłużenie reaktora i / lub poprawy współczynnika przenikania ciepła)
- system inicjujący: optymalizacja systemu inicjacji może prowadzić do wyższego poziomu konwersji dla tych samych właściwości produktu. Proces w autoklawie jest zazwyczaj prowadzony z inicjatorami organicznymi. Instalacje rurowe mogą być prowadzone tylko z tlenem, nadtlenki / tlen lub tylko nadtlenek jako system inicjujący. Reaktory rurowe prowadzone z nadtlenkami jako inicjatorem, zwykle osiągają wyższy poziom konwersji niż reaktory używające tylko tlenowego systemu inicjującego. Wprowadzenie inicjatora organicznego będzie wymagało użycia rozpuszczalników węglowodorowych jako nośnika nadtlenu dla wstrzykiwania inicjatora.

Tak więc, wybór reaktora (rurowy lub autoklaw) i stan zastosowanej technologii będą miały wpływ na poziom konwersji, jak też na wymagane ciśnienie robocze i także zużycie energii, jednak projekt produktu i wymagania jakościowe dla zastosowania, mogą mieć nawet większy wpływ na te parametry. Różnica w zastosowaniach docelowych i wymagania jakościowe MWD, mogą łatwo prowadzić do różnic w wysokości 20% w poziomie konwersji, a także w zapotrzebowaniu na energię wśród produkowanych żywic. Różnice w asortymencie produktów i cele jakościowe mogą łatwo wytłumaczyć 10% odchylenie w zużyciu energii dla instalacji używającej tej samej technologii i sprzętu.

3.2.1.2 Procesy polietylenu liniowego o niskiej gęstości

Procesy główne do produkcji LLDPE, to faza gazowa i procesy roztworowe. W Europie, stosunek między fazą gazową i procesami roztworowymi dla wytwarzania LLDPE to około 60 do 40. Wybór procesu opiera się na następujących czynnikach:

- pożądane właściwości produktu
- wybór X-olefin
- gęstość produktu
- jednomodalny lub bimodalny rozkład masy cząsteczkowej
- dostęp do technologii
- ekonomia ogólna.

Faza gazowa jest preferowanym procesem produkcji polimerów wytworzonych z butenem-1, jako komonomerem, podczas gdy proces roztworowy jest korzystny dla wytwarzania produktów na bazie 1-oktenu jako komonomeru. 1-heksen można łatwo zastosować w obu procesach. Żywice 1-heksenu i 1-oktenu mają lepsze właściwości mechaniczne niż żywice na bazie butenu-1.

W fazie gazowej, polimer pozostaje w fazie stałej, natomiast monomer i komonomer są wykorzystywane jako nośnik gazowy aby utrzymywać złożę fluidalne i odprowadzać ciepło. Wymogi stanu stałego nakładają ograniczenia dot. maksymalnej temperatury pracy i niższych możliwości gęstości polimeru. Procesy fazy gazowej najnowszej generacji mogą pracować w trybie kondensacji, co znacznie poprawia odprowadzanie ciepła i wydajność reaktora. W tym celu dodawany jest do procesu komonomer (heksen-1) i / lub „kondensowalny” rozpuszczalnik

(na przykład heksan). Poprzez kondensację tych składników w pętli recyklingu, wydajności odprowadzania ciepła są znacznie zwiększone. Procesy fazy gazowej LLDPE mogą również produkować HDPE (Sekcja 3.2.3.2).

W procesie roztworowym, polimer zostaje rozpuszczony w fazie rozpuszczalnika / komonomeru. Wyższe X-olefiny tworzą dobre połączenie z rozpuszczalnikiem węglowodorowym (zwykle w zakresie od C6 do C9), natomiast zastosowanie 1-butenu jako komonomeru może wymagać wyższego ciśnienia roboczego w celu zapewnienia warunków jednofazowych. Proces roztworowy jest bardzo wszechstronny w z zakresie możliwości gęstości polimeru. Zazwyczaj reaktory roztworowe są prowadzone adiabatycznie, choć jest możliwe włączenie chłodzi obieg w systemie reaktora. Zastosowanie chłodzi poprawi stosunek polimeru do rozpuszczalnika w odcieku reaktora i tym samym ograniczy energię niezbędną do odparowywania frakcji rozpuszczalnika. Osiągalny stosunek polimeru do rozpuszczalnika może być ograniczony przez maksymalną temperaturę pracy układu katalizatora, zdolność odprowadzania ciepła i maksymalną, dopuszczalną lepkość procesu. Lepkość procesu nie powinna negatywnie wpływać na mieszanie reaktora i / lub możliwości usuwania wymiany ciepła.

Wymagany stan fizyczny polimeru w układzie reaktorów, stały lub rozpuszczony w rozpuszczalniku, nakłada dwa zupełnie różne reżimy temperatury pracy dla systemu reaktorów, albo poniżej punktu topnienia polimeru dla fazy gazowej lub powyżej dla procesu roztworowego. Ta różnica temperatury pracy reaktora przekłada się na różnice w wydajności reaktora, wymaganą ilość i zmiany produktu z upływem czasu. Proces roztworowy posiada mniejsze wolumeny reaktorów i krótsze zmiany produktu z upływem czasu.

Oba procesy mogą produkować jednomodalne i bimodalne rozkłady masy cząsteczkowej. Obecnie może istnieć potrzeba produkowania bimodalnych MWD w systemach podwójnych reaktorów. Są one energochłonne i wymagają większego kapitału oraz zwiększają złożoność kontroli. Niektórzy licencjodawcy deklarują teraz osiągnięcie podobnych jakości produktów z pojedynczym reaktorem, przy użyciu dwumiejscowego katalizatora z możliwościami bimodalnymi.

Technologia procesu fazy gazowej jest powszechnie dostępna i oferowana przez kilku dostawców technologii, a mianowicie Univation, BP, Basell, itp. Zestaw do procesów w fazie gazowej to w zasadzie: podstawowe, jak i zastrzeżone informacje nt. trybu kondensacji, działanie podwójnego reaktora, systemy katalizatora, itp., które są chronione przez patenty.

Proces roztworowy jest mniej typowy. Firmy posiadające silną pozycję technologiczną w procesie technologii roztworowej to Mitsui, Nova Chemicals (proces Sclairtech), Dow i DSM (proces Stamicarbon Compact). Różnice w procesie konfiguracji i warunkach pracy są traktowane jako informacje zastrzeżone.

3.2.1.3 Proces polietylenu o dużej gęstości

Zawieszenie zawiesziny i procesy w fazie gazowej, są dwoma głównymi kategoriami procesami produkcji polietylenu wysokiej gęstości. Procesy HDPE można dalej podzielić na podkategorie:

- proces zawieszinowy z reaktorem (ami) i zbiornikiem mieszalnika i węglowodorem C5 do C9, jako rozcieńczalnikiem

- proces zawieszinowy z reaktorem (ami) z pętlą i heksanem jako rozcieńczalnikiem
- proces zawieszinowy z reaktorem (ami) z pętlą i izobutanem jako rozcieńczalnikiem
- proces w fazie gazowej z reaktorem ze złożem fluidalnym
- połączony proces zawieszinowy / fazy gazowej, składający się z reaktora z pętlą z propanem jako rozcieńczalnikiem w serii z reaktorem ze złożem fluidalnym.

Główne różnice między procesami i produktami wytwarzanymi przez te procesy są powiązane z:

- zastosowanym trybem chłodzenia. Parowaniem i skraplaniem rozpuszczalników, zewnętrznym chłodzeniem pętli, chłodzenie gazowego przepływu recyklingu, drugi, potencjalnie w połączeniu ze skraplającym się rozpuszczalnikiem
- systemami reaktorów pojedynczych lub podwójnych
- stosunkiem mieszanki polimerów wytwarzanych w reaktorze pierwotnym i wtórnym
- zdolnością do usuwania wosków polimerowych
- zastosowanymi systemami katalizatora: Zieglera-Natta, katalizatorami chromowymi lub metallocenowymi
- zastosowanymi rodzajami rozpuszczalnika: wahającymi się od nadkrytycznego propanu do rozpuszczalnika C9.

Wybór procesu dla nowego, dużego zakładu będzie zależeć od najlepszej kombinacji efektywności procesu i możliwości asortymentowych produktu. Może to się różnić pomiędzy producentami.

Istnieje szeroki wybór technologii procesu HDPE i w grę wchodzi takie firmy jak Asahi, Basell, Borealis, BP, Chevron / Phillips, Solvay, Univation i inne.

3.2.2 Polietylen o niskiej gęstości

Do produkcji LDPE wykorzystywane dwa rodzaje reaktorów: mieszalnik (autoklaw) lub reaktor rurowy. Reaktor - autoklaw działa adiabatycznie. Reaktor rurowy jest chłodzony płaszczem. Reaktor - autoklaw ma stosunek długości do średnicy (L / D) od 4 do 16. Reaktory rurowe mają stosunek L / D powyżej 10000. Wewnętrzna średnica rury wysokiego ciśnienia, wykorzystywana do reaktorów rurowych jest w zakresie od 25 do 100 mm. Zakresy ciśnienia roboczego wynoszą od 100 do 250 MPa (1000 - 2500 barów) dla autoklawu i 200 - 350 MPa (2000 - 3500 bar) dla reaktora rurowego. Na rys. 3.7, przedstawiono prosty schemat przepływu LDPE.

Oprócz zastosowania różnych typów reaktorów, procesy reaktora - autoklawu i rurowego są bardzo podobne. Jednakże dwa rodzaje reaktorów wytwarzają produkty, które mają różne struktury cząsteczkowe i dlatego są stosowane w różnych zastosowaniach produktu.

Nowoczesne urządzenia do krakingu wytwarzają etylen o wystarczającej czystości, używany w procesie wysokiego ciśnienia bez potrzeby dodatkowego oczyszczania. Świeży etylen jest zwykle dostarczany do instalacji wysokiego ciśnienia za pomocą sieci rurociągów. Jeśli instalacja wysokiego ciśnienia znajduje się w tym samym obiekcie co instalacja krakingu, wtedy etylen może być dostarczony bezpośrednio z krakingu.

Ciśnienie zasilania może wynosić od 1 do 10 MPa. Pierwsza sprężarka (sprężarka podstawowego lub średniego ciśnienia) zwiększa ciśnienie etylenu do 20 - 30 MPa. Liczba etapów kompresji zależy od ciśnienia etylenu, który jest dostarczany do instalacji. Jeśli

ciśnienie znajduje się powyżej 3 MPa, sprężarka podstawowa ma zazwyczaj dwa etapy kompresji. Ponieważ gaz etylenowy jest zastosowany jako radiator dla ciepła wytwarzanego przez reakcje egzotermiczne, gaz etylenowy nie jest całkowicie przetwarzany do polimeru w reaktorze. Nieprzereagowany gaz jest zwracany do procesu. Ten poddawany recyklingowi etylen jest łączony ze świeżym etylenem przy wylocie sprężarki podstawowej. Połączone strumienie gazowe są podawane do zasysania wysokociśnieniowego sprężarki. Sprężarka ta zwiększa ciśnienie w reaktorze do 150 - 350 MPa w dwóch etapach. Gaz technologiczny jest chłodzony wodą chłodzącą i / lub wodą lodową pomiędzy dwoma etapami sprężania.

Aby dostosować właściwości zastosowania polimeru, używa się różnych środków dla systemów inicjacji i transferu łańcucha (modyfikatorów). Typowymi inicjatorami są tlen lub nadtlenki organiczne. W celu kontroli rozkładu masy cząsteczkowej wytwarzanego polimeru, do strumienia monomeru wprowadzane są modyfikatory biegunowe (aldehydy, ketony lub alkohole) lub węglowodory alifatyczne.

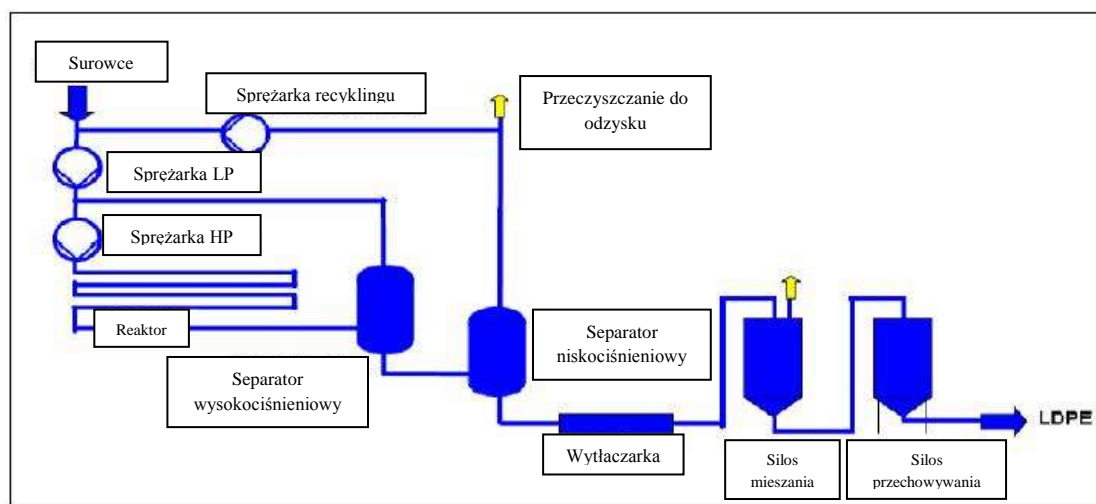
Reaktor jest chroniony urządzeniami obniżającymi ciśnienie, które gwarantują natychmiastowe zwolnienie zawartości reaktora w przypadku wystąpienia niekontrolowanej reakcji. Niekontrolowana reakcja etylenu powoduje gwałtowny wzrost ciśnienia i temperatury. Te gwałtowne wzrosty powodują aktywację systemu zwalniania awaryjnego. Ze względu na wymaganą szybką reakcję, systemy zwalniania awaryjnego reaktora odpowietrzają zawartość reaktora do powietrza.

Ciśnienie robocze jest kontrolowane przez zawór na wyjściu reaktora. Ciśnienie w reaktorze jest zredukowane przez ten zawór wysokiego ciśnienia do 15 - 30 MPa. Ponieważ mieszanina etylenu i polimerów nagrzewa się z powodu spadku ciśnienia (tzw. efekt Joule Thomsona), mieszanina reakcyjna chłodzi się w wymienniku ciepła na wyjściu z reaktora. Polimer i nieprzereagowany gaz są separowane w pierwszym separatorze (separatorze HPS lub wysokociśnieniowym), pracujących przy 15 - 30 MPa. Strumień nieprzereagowanego gazu z HPS jest następnie chłodzony w serii chłodnic wody chłodzącej. Część egzotermicznego ciepła reakcji może być odzyskiwane w tej sekcji, aby generować parę niskociśnieniową. Para ta może być używana wewnętrznie, tym samym znacznie poprawiając efektywność energetyczną procesu. Zazwyczaj za każdą chłodnicą znajduje się mniejszy separator w którym woskowe oligomery są usuwane z gazu poddanego recyklingowi. Mimo, że większość nieprzereagowanego gazu jest usuwana z polimeru w HPS, co najmniej jeden dodatkowy etap separacji jest konieczny w celu niemal całkowitego usunięcia rozpuszczonego gazu (<1% wag.) z roztopionego polimeru. Ten etap separacji odbywa się w separatorze niskociśnieniowym (LPS, zwany także koszem wytłaczającym) przy ciśnieniu roboczym obniżonym do 0,15 MPa. Ciśnienie na tym etapie separacji jest kompromisem między niskim poziomem pozostałości monomeru etylenu w produkcie końcowym i oszczędnościami energii sprężania. Gaz odseparowany od polimeru na tym drugim etapie separacji jest zwracany do procesu. Jest on sprężany w kilku etapach do ciśnienia dostarczanego świeżego etylenu. Małe boczne strumienie są przesyłane z powrotem do krakingu lub do specjalnego urządzenia do oczyszczania, aby ograniczyć gromadzenie się zanieczyszczeń w procesie.

Separator niskociśnieniowy (LPS) jest w większości przypadków, zamontowany bezpośrednio na wytłaczarce gorącego stapiania. Polimer jest podawany bezpośrednio do tej wytłaczarki gorącego stapiania i granulowany w podwodnym granulatorze. Jeśli zastosowanie produktu tego wymaga, to do roztopionego polimeru mogą być dodawane dodatki w wytłaczarce. Po

granulacji, produkt jest suszony, tymczasowo przechowywany i przetestowany pod kątem jakości. Jeśli to wymagane, produkt jest mieszany w specjalnie zaprojektowanych silosach aby złagodzić małe zmiany jakości, które miały miejsce podczas polimeryzacji. W czasie tymczasowego przechowywania, produkt jest odgazowywany przez powietrze, aby usunąć pozostałości etylenu z produktu. Jeśli w LPS używane są wyższe ciśnienia, wtedy w celu usunięcia pozostałości etylenu z produktu mogą być używane wycłaczarki odgazowania gorącego stapiania. Po kontroli jakości, odgazowaniu i mieszanii, produkt jest pneumatycznie przekazywany do silosów lub wysłany bezpośrednio do pakowania lub obszarów załadunku luzem.

Ze względu na stosowane wysokie ciśnienie operacyjne, wymagany jest specjalistyczny sprzęt i technologia. Kluczowe charakterystyki działania oraz szczegóły konstrukcyjne, są głównie traktowane jako informacje zastrzeżone. Zasady projektowania reaktorów są tymi z grubymi ścianami naczyń i rur. Wysokie ciśnienie wymaga użycia sprężarek tłokowych i pomp. Najbardziej typowe i ważne sprężarki używane w procesie wysokociśnieniowym, to sprężarki wysokociśnieniowe, zwane czasami także hiper sprężarkami. Straty, które występują w tych kompaktowych maszynach przez wyciek gazu przez pierścienie tłokowe w cylindrach, są zwykle zawracane wewnątrz w procesie LDPE.



Rysunek 3.7: Schemat przepływu pokazujący produkcję LDPE.

3.2.2.1 Reaktor – autoklaw

Reaktor - autoklaw posiada mieszadła, aby uzyskać dobrej jakości mieszanie i działa jako adiabatywny CSTR (reaktor ciągłego mieszalnika). Wolumeny reaktorów - autoklawów mogą wahać się pomiędzy 250 litrami (reaktory z lat 1960 - tych) do 1500 litrów dla nowszych reaktorów. Czas przebywania może wahać się między 30 - 60 sekund w zależności od zastosowanej technologii. W większości technologii, silnik elektryczny napędzający mieszadło jest zamontowany wewnątrz górnej strefy reaktora. Etylen wprowadzany do reaktora jest używany do chłodzenia silnika.

Wydłużony kształt reaktora jest taki ze względu na wymogi produkcyjne (jest wykonany z grubościenną odkuwki). Stosunek długość / średnica (L / D) autoklawu jest również ustalony przez wymagane właściwości produktu. Dłuższe autoklawy pozwalają na rozwijanie profili temperatury wzdłuż reaktora przez podzielenie reaktora na kilka stref. Zastosowanie różnych

profili temperatury pozwala na dostosowanie właściwości produktu. Temperatura reakcji jest kontrolowana w każdej strefie temperatury przez wstrzyknięcie kontrolowanej ilości nadtlenków organicznych, które działają jako inicjatory. Inicjatory te rozkładają się pod wpływem temperatury i generują wolne rodniki, które rozpoczynają reakcję polimeryzacji. Aby utrzymać temperaturę w punkcie nastawczym, używane są różne rodzaje inicjatorów. Ważne jest, aby inicjatory były całkowicie zużyte zanim opuszczą reaktor ze strumieniem gazu. Jeśli reaktor opuszcza zbyt dużą ilość wolnych rodników, wtedy reakcja polimeryzacji może być kontynuowana na zewnątrz reaktora. Powoduje to zakłócenie procesu i niską jakość produktów. Inicjatory są rozpuszczane do postaci rozpuszczalnika węglowodorowego. Rozwój ten jest wtryskiwany przez boczne otwory w ścianie naczynia. Niektóre technologie wykorzystują również te boczne otwory, aby wprowadzić kontrolowaną ilość gazu etylenu. Chłodzące działanie tego gazu służy do kontroli temperatury w reaktorze. Temperatury pracy reaktorów - autoklawów wahają się pomiędzy 180 a 300 °C. Ściany reaktora mają również otwory dla elementów instalacji termicznych i urządzeń obniżających ciśnienie.

W wysokociśnieniowej polimeryzacji etylenu, świeży etylen jest stosowany jako radiator dla ciepła wytwarzanego przez egzotermiczną reakcję polimeryzacji. Konwersja do polimeru, w warunkach adiabatycznych, jest obliczana według następującego wzoru:

Konwersja (%) = $0,075 * (\text{temperatura reakcji} - \text{temperatura wlotu etylenu})$.

3.2.2.2 Reaktor rurowy

Długość komercyjnych reaktorów rurowych wynosi zazwyczaj między 1000 a 2500 metrów. Są one zbudowane z wysokociśnieniowych rur, każda o długości od 10 do 15 metrów w strukturze serpentyny w betonowej wnęce. W latach 1960, średnica wewnętrzna rur wysokociśnieniowych została ograniczona do 25 mm. Ostatnie postępy w hutnictwie materiałów o wysokiej wytrzymałości, pozwoliły na wytwarzanie rur wysokociśnieniowych do 100 mm średnicy wewnętrznej (ID). Te wysokociśnieniowe rury mają stosunek $D_{\text{zewnątrz}} / D_{\text{wewnętrzna}}$ 2,1 do 2,5. Termo-elementy są zainstalowane wzdłuż reaktora aby śledzić postęp reakcji polimeryzacji. Co do reaktora - autoklawu, wloty dla inicjatora, świeży gazu etylenu i urządzenia obniżające ciśnienie są zainstalowane w wybranych miejscach wzdłuż reaktora.

Pierwsza sekcja reaktora jest używana jako podgrzewacz. Temperatura etylenu musi być wystarczająco wysoka, aby uruchomić reakcję. Podczas gdy tylko nadtlenki organiczne są wykorzystywane jako inicjator reaktora - autoklawu, tlen (powietrze) jest także używane do generowania wolnych rodników potrzebnych do rozpoczęcia reakcji polimeryzacji w reaktorze rurowym. Temperatura inicjacji może zatem znajdować się w zakresie od 140 °C (nadtlenki) do 180° C (tlenu). Gdy tlen jest zastosowany jako inicjator, powietrze jest dodawane do gazu etylenu w dolnej strefie ciśnienia procesu. W przypadku inicjatorów nadtlenkowych, dodana ilość jest kontrolowana przez regulację prędkości pompy wysokiego ciśnienia.

Kontrola długości łańcucha polimeru za pomocą temperatury nie daje tyle wolności, aby dostosować właściwości polimerów. Dlatego też konieczny jest czynnik przenoszący łańcuch (modyfikator). Zazwyczaj używane są modyfikatory biegunowe (aldehydy, ketony lub alkohole). Podczas gdy w wysokich temperaturach polimeryzacji, mogą być użyte nawet zazwyczaj mniej aktywne węglowodory alifatyczne.

Wstrzyknięcie inicjatora lub mieszaniny etylenu / powietrza w różnych punktach reaktora, generuje pewną liczbę stref o wyższych temperaturach (tzw. szczyty), za którymi następują strefy chłodzenia, w których ciepło reakcji jest usuwane z mieszaniny etylenu / polimeru. Te szczyty temperatury / cykle chłodzące mogą być powtarzane kilka razy wzdłuż reaktora. Ze względu na wymianę ciepła przez ściany reaktora, reaktor rurowy ma wyższy współczynnik konwersji do polimeru niż autoklaw. Osiągane są współczynniki konwersji do 36% (Reaktory - autoklawy osiągają około 20%). Konwersja do polimeru wpływa na właściwości produktu. Przy większych współczynnikach konwersji, wzrasta stopień rozgałęzienia.

Ciepło egzotermiczne może być odzyskiwane z reaktora za pomocą płaszczy chłodzących. W ten sposób może być produkowana para o niskim ciśnieniu. Wytwarzanie pary może sprawić, że reaktor rurowy staje się producentem netto pary o niskim ciśnieniu. Nowoczesne instalacje wysokociśnieniowe używają zamkniętych systemów wody chłodzącej, aby zminimalizować zużycie świeżej wody do celów chłodzenia. W tym samym czasie, właściwe kondycjonowanie wody chłodzącej pozwala na maksymalną ochronę przed korozją materiałów o wysokiej wytrzymałości, wykorzystywanych w procesie.

3.2.2.3 Parametry techniczne

Rodzaj produktu	LDPE	LDPE
Typ reaktora	Reaktor rurowy	Reaktor - autoklaw
Wymiary mechaniczne	wewnętrzna średnica rury: 25 - 100 mm L/D ~ 10000 - 50000	objętość: 250 - 1500 litrów
Ciśnienie robocze	200 - 350 MPa	100 - 250 MPa
Temperatura robocza	140 - 340 °C	180 - 300 °C
Inicjatory	tlen i / lub nadtlenki organiczne 0.2 - 0.5 g/kg PE	nadtlenki organiczne 0.2 - 1g/kg PE
Konwersja do polimeru	do 36 %	do 20 %
Aktualne, maksymalne moce instalacji	300000 t/rok	200000 t/rok

Tabela 3.4: Parametry techniczne LDPE.

3.2.2.4 Inne polimery na bazie etylenu, wytworzone w procesie wysokociśnieniowym.

Poza LDPE, jest tu więcej tworzyw sztucznych produkowanych przy użyciu tej samej technologii wysokociśnieniowej, takich jak:

- kopolimery etylenu-octanu winylu (EVA)
- kopolimery etylenu kwasu akrylowego (EAA)
- kopolimery etylenu kwasu metakrylowego (EMA)
- większość gatunków liniowego polietylenu o niskiej gęstości (LLDPE)
- polietylen o bardzo niskiej gęstości (VLDPE)
- polietylen o ultra niskiej gęstości (ULDPE).

Te rodziny żywic są produkowane w procesie wysokociśnieniowym na skalę przemysłową. W celu wyprodukowania tego typu polimerów, potrzebna jest dodatkowa inwestycja, np. w ochronę przed korozją, wydajność chłodzenia, sprzęt wytłaczający i jednostki procesu do recyklingu komonomerów po oczyszczeniu, z powrotem do procesu.

Kopolimery EVA są najważniejsze na podstawie objętości. Cały rynek kopolimeru LDPE w Europie jest szacowany na 720 kt / rok. Objętość kopolimerów EVA wynosi 655 kt / rok z czego 450 kiloton znajduje się powyżej 10% wag. VA).

Więcej informacji na temat kopolimerów można znaleźć w sekcji 3.3.2.

3.2.3 Polietylen o wysokiej gęstości

Istnieją dwa główne typy procesów wykorzystywanych do produkcji polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) i zarówno typ 1 (wąski rozkład masy cząsteczkowej), jak i typ 2 (szeroki rozkład masy cząsteczkowej) HDPE mogą być wytwarzane przez następujące procesy:

- proces zawieszinowy (zawiesina)
- proces w fazie gazowej.

Oprócz tych dwóch procesów, HDPE typ 1 może być również wytwarzany w procesie roztworowym.

Procesy HDPE zwykle używają katalizatorów typu Ziegler (opartych na tytanie) lub Philips (opartych na chromie). Ostatnio wprowadzono również katalizatory metallocenowe. Ogólnie rzecz biorąc, katalizator Zieglera może być stosowany we wszystkich tych procesach aby wyprodukować HDPE typu 1. Reaktor z pętlą, który wykorzystuje izobutan jako rozcieńczalnik i reaktor w fazie gazowej, mogą być eksploatowane w wyższych temperaturach niż procesy zawieszinowe STR, używając rozpuszczalnika wyższej temperatury wrzenia i pierwsze dwa procesy są zatem bardziej odpowiednie dla produkcji HDPE typu 2, dzięki użyciu katalizatorów chromowych.

Procesy reaktora z pętlą i procesy reaktora w fazie gazowej, zwykle mają tylko jeden reaktor, podczas gdy procesy STR mają zazwyczaj dwa reaktory lub więcej do osiągnięcia rozsądnej wydajności instalacji i mieć swobodę w zakresie produkcji HDPE typu 2 (szeroki rozkład masy cząsteczkowej) przy użyciu katalizatora Zieglera.

Komonomer (buten-1, heksen-1) jest używany do kontroli gęstości polimeru, zaś wodór jest stosowany do kontroli wagi cząsteczkowej. W porównaniu do procesu w fazie gazowej, procesy zawieszinowe są ograniczone w ich zdolności do tworzenia polietylenu o niższej gęstości, ponieważ rozpuszczalność polietylenu w rozcieńczalniku wzrasta wraz malejącą gęstością polimeru. Rozpuszczony w rozcieńczalniku polimer powoduje wysoką lepkość i zwiększone ryzyko zanieczyszczenia reaktora i sprzętu w etapach następczych. Rozpuszczalność w heksanie jest wyższa niż w izobutanie. Proces w fazie gazowej nie ma problemu z rozpuszczonymi polimerami i dlatego może produkować zarówno HDPE, jak i LLDPE, stosując różne rodzaje katalizatorów.

W tabeli 3.5, przedstawiono przegląd procesów HDPE oraz parametrów.

Rodzaj procesu	Typ reaktora	Ilość reaktorów	Rozcieńczalnik	Katalizator	HDPE typ 1	HDPE typ 2
Zawieszinowy	STR	Pojedynczy	C5 - C8	Ziegler	Tak	Nie
		Kaskada	C5 - C8	Ziegler	(Tak)	Tak
	Pętla	Pojedynczy	C5 - C8	Ziegler	Tak	Nie
		Pojedynczy	Isobutan	Philips	Nie	Tak
		Pojedynczy	Isobutan	Ziegler	Tak	Nie
		Kaskada	Isobutan	Ziegler	(Tak)	Tak
	Pojedynczy	Isobutan	Metallocenowy	Tak	Nie	
W fazie gazowej	FBR	Pojedynczy	-	Ziegler	Tak	Nie
		Pojedynczy	-	Philips	Nie	Tak
		Kaskada	-	Ziegler	(Tak)	(Tak)

Połączone procesy zawieszinowy/w fazie gazowej	Pętla/FBR	Kaskada	Propan	Ziegler	(Tak)	Tak
Roztwór	STR		C6 - C9		Tak	Nie

Tabela 3.5: Przegląd procesu HDPE.

Tradycyjnie, katalizatory chromowe zostały użyte w procesach reaktora z pojedynczą pętlą i w fazie gazowej, do produkcji wyrobów HDPE typu 2 (szeroki rozkład masy cząsteczkowej), podczas gdy katalizatory Zieglera zostały wykorzystane dla produktów o wąskim rozkładzie masy cząsteczkowej (HDPE typ 1).

Jednakże, w procesach z co najmniej dwoma reaktorami w układzie kaskadowym, możliwe jest sterowanie (rozszerzenie) rozkładem masy cząsteczkowej i rozkładem komonomeru produktu końcowego przez eksploatację każdego reaktora w różnych warunkach. Produkty wytwarzane w ten sposób są normalnie uznawane jako bimodalne i są generalnie uważane za mające lepszą wydajność niż jednomodalne produkty z tą samą gęstością i masą cząsteczkową. Szczególnie reaktory z mieszalnikiem, ale także reaktory z pętlą, są wykorzystywane do produkcji bimodalnego HDPE.

Proces podwójnego reaktora składającego się z pętli, eksploatowanego w nadkrytycznym propanie, z następującym reaktorem w fazie gazowej złoża fluidalnego, został opracowany specjalnie do produkcji polietylenu bimodalnego. Ta kombinacja reaktora daje elastyczność dla zarówno rozszerzenia rozkładu masy cząsteczkowej, jak i do produkcji PE o niskiej gęstości, rozszerzając tym samym możliwe okno operacyjne pod względem gęstości bimodalnego produktu końcowego, aby objąć cały zakres od LLDPE do HDPE.

Wadą procesów zawieszinowych jest to, że rozcieńczalnik zawarty w zawieszynie z reaktora musi być odseparowany od proszku polimeru i oczyszczony przed zawróceniem do reaktora. Ten etap procesu jest bardziej skomplikowany i droższy niż odpowiadający system recyklingu w fazie gazowej. Korzystanie z lekkiego rozcieńczalnika (izobutan, propan) sprawia, że możliwość separacji większości rozpuszczalnika przez bezpośrednie przedmuchiwanie zawiesziny z reaktora, co nie jest wykonalne z cięższymi rozcieńczalnikami ze względu na wyższy punkt wrzenia.

3.2.3.1 Procesy zawieszinowe

3.2.3.1.1 Reaktory z mieszalnikiem

Z biegiem lat, opracowano kilka wariantów procesu zawieszinowego, w oparciu o wykorzystanie katalizatorów Zieglera. We wczesnych instalacjach, potrzebny był etap oczyszczania, aby usunąć z produktu pozostałości katalizatora. Ze względu na zwiększoną aktywność katalizatorów, przez kilka lat możliwe było zrezygnowanie z tego. Nowoczesne instalacje mieszalnikowe zwykle używają heksanu jako rozcieńczalnika. Niektóre starsze instalacje wykorzystują cięższe węglowodory, które często wymagają odpędzania parowego do usuwania rozcieńczalnika z polimeru.

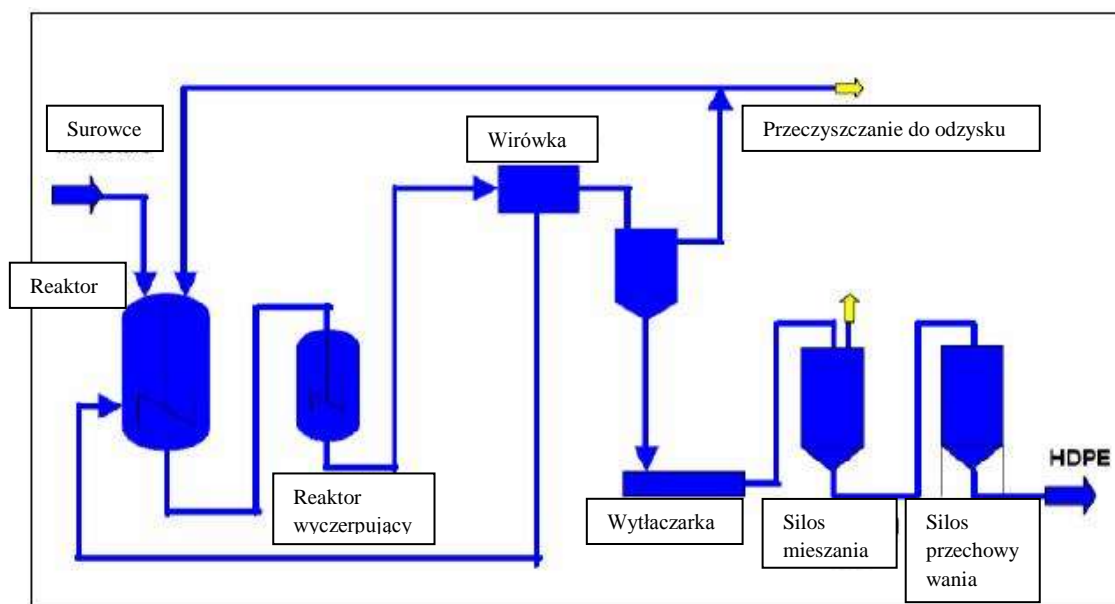
Rysunek 3.8 przedstawia schemat przepływu procesu typowego nowoczesnego procesu zawieszinowego STR. Na schemacie przedstawiono tylko jeden reaktor, chociaż możliwe jest łączenie większej liczby reaktorów. Ciśnienie w reaktorach wynosi od 0,5 do 1 MPa, co pozwala na budowę dużych reaktorów o objętości do 100 m³. Temperatura reakcji wynosi od 80 do 90 °C, jako rozcieńczalnik używany jest heksan.

Główny surowiec podawany do reaktora składa się z poddanego recyklingowi rozcieńczalnika. Strumienie podawanego etylenu i komonomeru przechodzą przez złoża oczyszczające w celu usunięcia śladów trucizn katalizatora. Do reaktora podawana jest kontrolowana ilość

mieszaniny monomeru etylenu, komonomeru i wodoru, jak również zawiesiny katalizatora / kokatalizatora (alkiloglinowego). W kolejnym reaktorze wyczerpującym, rozpuszczony etylen jest zużywany niemal w całości. Pozostały etylen może być odzyskany i odesłany do pobliskiego krakingu lub zużyty jako paliwa gazowego.

Stężenie polimeru w zawieszynie jest istotnym parametrem procesu. Wysokie stężenie pozwala na wysoki poziom produkcji dla danej objętości reaktora, lecz przepływ ciepła do płaszcza chłodzącego reaktora i działanie mieszadła w reaktorze stają się trudniejsze. Maksymalne stężenie zawiesiny polimeru zależy od wielu czynników, na przykład typu rozpuszczalnika, wielkości i kształtu ziarna, ale w zasadzie od gęstości gromady cząstek polimeru. Stężenie zawiesiny polimeru może wynosić od 15 do 45% wagowo, ale głównie od 30 do 35% wagowo.

Po wyjściu z reaktora, zawiesina polimeru przechodzi do wirówki, która usuwa większość rozpuszczalnika. Odseparowany rozpuszczalnik wraca do reaktora. W suszarce ze złożem fluidalnym, polimer jest suszony w strumieniu gorącego azotu i uwalniany od pozostałości rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik może być skondensowany z gazu na wylocie suszarki ze złożem fluidalnym, do recyklingu. Mały strumień oczyszczający składający się głównie z azotu jest wyjmowany ze strumienia recyklingu złoża fluidalnego, aby kontrolować gromadzenie lekkiego obojętnego materiału i trucizn katalizatora. Ten gaz oczyszczający jest zazwyczaj wysyłany do spalania w pochodniach.



Rysunek 3.8: Schemat przepływu HDPE STR.

Reaktor z pętlą składa się z długiej rury wyposażonej w chłodzący płaszcz wodny i ułożonej w zamkniętą pętlę, w której zawiesina jest przepompowywana przy dużej prędkości (6 - 10 m / s) z użyciem pompy osiowej. Reaktor z pętlą został pierwotnie opracowany w celu uniknięcia osadów, które okazały się kłopotliwe w reaktorze z mieszalnikiem. Reaktor ma wysoki stosunek powierzchni do objętości, co ułatwia przepływ ciepła i pozwala na krótki czas przebywania. Reaktor z pętlą składa się zazwyczaj z czterech lub sześciu pionowych rur o wysokości do 50 metrów. Niektórzy producenci zdecydowali się rozplanować rurę pętli w pozycji poziomej.

Typowe warunki reakcji to 90 - 110 °C i 3 - 4,5 MPa. użytym rozcieńczalnikiem jest zwykle izobutan, co ułatwia separację przez odparowanie w niskociśnieniowym zbiorniku separatora cieczerw-gazowego i pozwala na wyższe temperatury, niż rozpuszczalniki organiczne z dłuższymi łańcuchami. Po przetworzeniu w złożu oczyszczającym w celu usunięcia trucizny katalizatora, monomer etylenu, komonomer i rozcieńczalnik poddany recyklingowi są

podawane do reaktora z pętlą. Katalizator jest wyplukiwany z pojemnika podawczego do reaktora z pętlą przez rozcieńczalnik. Stężenie polimeru w zawieszynie reaktora może wynosić od 30 do 50% wag. Zawiesina z reaktora przechodzi przez strefę sedymentacji, gdzie stężenie polimeru zwiększa się do 55 - 65% wag., następnie zawiesina jest wprowadzana do zbiornika separatora cieczerw-gazowego, gdzie węglowodory odparowują w niskim ciśnieniu, wynoszącym około 0,15 MPa.

Odparowane gazy ze zbiornika separatora cieczerw-gazowego są filtrowane sprężane i podawane do kolumny destylacji, gdzie nieprzereagowany etylen jest separowany od rozpuszczalnika i komonomeru. Ze względu na wysoką konwersję etylenu w reaktorze z pętlą (96 - 98%) ilość odseparowanego strumienia bogatego w etylen jest dość mała i może być częściowo zawracana do reaktora z pętlą, ale niewielki strumień oczyszczający jest potrzebny do kontroli nagromadzenia lekkiego materiału obojętnego. Rozcieńczalnik i komonomer z destylacji są zawracane do reaktora po usunięciu trucizn, takich jak woda w tlenku glinu lub sita złoża molekularnego.

Proszek polimeru z dna zbiornika separatora cieczerw-gazowego spada grawitacyjnie do ogrzewanej suszarki rotacyjnej, a następnie do kolumny oczyszczania, aby usunąć maksymalną ilość węglowodorów w proszku polimeru. Następnie, proszek, może zostać przesłany grawitacyjnie do zbiornika oczyszczania z zawieszistym azotem lub przekazany bezpośrednio przez system transportowy do silosu kłaczkowego. Ten pneumatyczny system transportu może być pozytywnym systemem przenoszącym z azotem lub próżniowym systemem przenoszenia z powietrzem. W kolumnie oczyszczania i w zbiorniku oczyszczania, pozostałości węglowodorów są zredukowane do bardzo niskiego poziomu przez zawieszisty azot. Niewielkie ilości węglowodorów w gazie oczyszczającym bogatym w azot, mogą być odzyskane lub strumień jest wysyłany do pochodni.

Ze zbiornika oczyszczania, proszek, z niskim poziomem pozostałości węglowodorów, jest podawany do zbiorników zasilających wylączarki, skąd proszek jest podawany do wylączarki wraz z niezbędnymi stabilizatorami i dodatkami. Proszek jest topiony, homogenizowany i cięty na granulki w podwodnym granulatorze. Woda granulatora jest poddawana recyklingowi i musi zostać zrzucony mały boczny strumień. Ścieki te zawierają niewielkie ilości węglowodorów ze względu na bezpośredni kontakt z granulem.

Mokre granulki są następnie suszone w suszarce powietrznej i pneumatycznie przenoszone do silosów magazynowania tymczasowego. Podczas tymczasowego przechowywania, produkt może być dalej odgazowywany przez powietrze, aby usunąć ostatnie pozostałości węglowodorów. Powietrze z suszarki, powietrze z silosów i system przenoszenia pneumatycznego, są odprowadzane bezpośrednio do atmosfery. Po ostatecznym odgazowaniu, kontroli jakości i mieszaniu, produkt jest pneumatycznie przenoszony do silosów magazynowych lub wysyłany bezpośrednio do pakowania lub obszarów załadunku luzem.

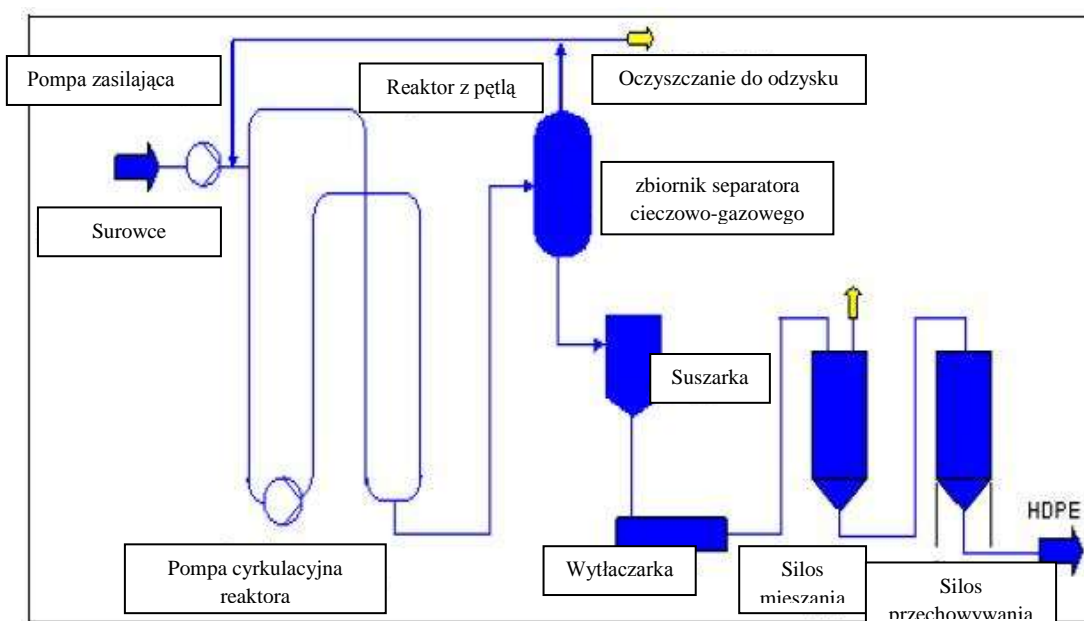
3.2.3.1.2.1 Proces zawieszinowy z reaktorami z pętlą poziomą

Niewielka liczba producentów na świecie do produkcji HDPE stosuje proces zawieszinowy reaktora z pętlą poziomą, zamiast reaktora z pętlą pionową. Wybór reaktora poziomego ma powody historyczne i nie daje żadnych konkretnych zalet lub wad. Rozcieńczalnikiem jest izobutan i może być produkowany zarówno HDPE typ 1 jak i typ 2. Temperatura reaktora wynosi zazwyczaj 100 °C, a ciśnienie 4 - 5 MPa. Wyjście reaktora jest przedmuchiwane, usuwając większość rozpuszczalnika. Produkt PE jest przekazywany z izobutanu do fazy wodnej. Z tej fazy wodnej odzyskiwany jest proszek PE, przez odwirowanie i suszenie. Suchy proszek jest podawany do wylączarki.

3.2.3.1.2.2 Proces zawieszinowy z reaktorami z pętlą, stosujący heksan jako rozcieńczalnik

Zastosowanym rozcieńczalnikiem jest heksan i katalizator typu Zieglera. Ciśnienie w reaktorze wynosi 3 - 4 MPa, a temperatura 80 - 90 °C. Po wyjściu z reaktora polimeryzacji, zawiesina polimeru jest przekazywana do wyprowadnicy, gdzie para i gorąca woda są wstrzykiwane w celu usunięcia rozpuszczalnika. Odseparowany rozpuszczalnik nadal zawiera pozostałości katalizatora i wody. Rozpuszczalnik jest zawracany do jednostki odzysku, gdzie jest

oczyszczany i suszony, zanim zostanie powtórnie wstrzyknięty do reaktora. Mokry polimer jest przekazywany do wirówki, który usuwa większość wody. W suszarce ze złożem fluidalnym, polimer suszy się w strumieniu gorącego powietrza. Następnie polimer jest przekazywany do zaworu obrotowego i wysyłany do wylączarki za pomocą transportu pneumatycznego (patrz rys. 3.9).



Rysunek 3.9: Schemat przepływu pętli HDPE.

3.2.3.2 Proces w fazie gazowej.

Reaktor ze złożem fluidalnym jest pionowym zbiornikiem ciśnieniowym o łącznej wysokości do 40 m. Złoże fluidalne cząstek polimeru w fazie gazowej etylenu, jest utrzymywane przez sprężarkę recyklingu. Gaz recyklingu etylenu wchodzi do reaktora przez płytę dystrybutora na spodzie, aby osiągnąć równy przepływ gazu w całym przekroju oraz aby utrzymać cząsteczki, gdy przepływ gazu jest wyłączony. W charakterystycznie stożkowej, górnej części reaktora, prędkość gazu zmniejsza się wraz ze wzrostem średnicy reaktora, aby utrzymać cząsteczki w złożu fluidalnym. Gaz opuszcza reaktor przez górę. Jest oczyszczany z porwanych cząstek przez cyklon, ciepło reakcji jest usuwane przez chłodnicę recyklingu gazu, następnie gaz jest kierowany z powrotem do dolnego wlotu reaktora.

Surowiec etylenu jest zwykle dostarczany do instalacji przez sieć rurociągów lub bezpośrednio z krakingu w tym samym obiekcie. Ponieważ proces jest bardzo wrażliwy na zanieczyszczenia, związki siarki, acetyleny i inne zanieczyszczenia są usuwane z surowca etylenowego przez złoża oczyszczające. Oczyszczony surowiec etylenu, jest następnie sprężany do wymaganego ciśnienia reakcji i wchodzi do pętli reaktora przez dolną jego część. Katalizator tlenków metali, związki alkiloglinowe w węglowodorach jako kokatalizator, niższe olefiny jako komonomery i inne chemikalia pomocnicze są podawane bezpośrednio do pętli reaktora. Zazwyczaj różne rodzaje produktów mogą być produkowane przez wybranie systemu katalizatora, komonomerów i warunków reakcji.

Temperatura reakcji wynosi od 80 do 105 °C, a ciśnienie reakcji wynoszące 0,7 do 2 MPa jest kontrolowane przez sprężarkę surowca etylenu. Polimeru i gaz są ekstrahowane ze złoża fluidalnego za pomocą zaworów w dolnej części reaktora i rozprężone do niższego ciśnienia ok. 0,15 MPa w naczyniu odgazowania, aby odseparować cząsteczki polimeru z monomerów.

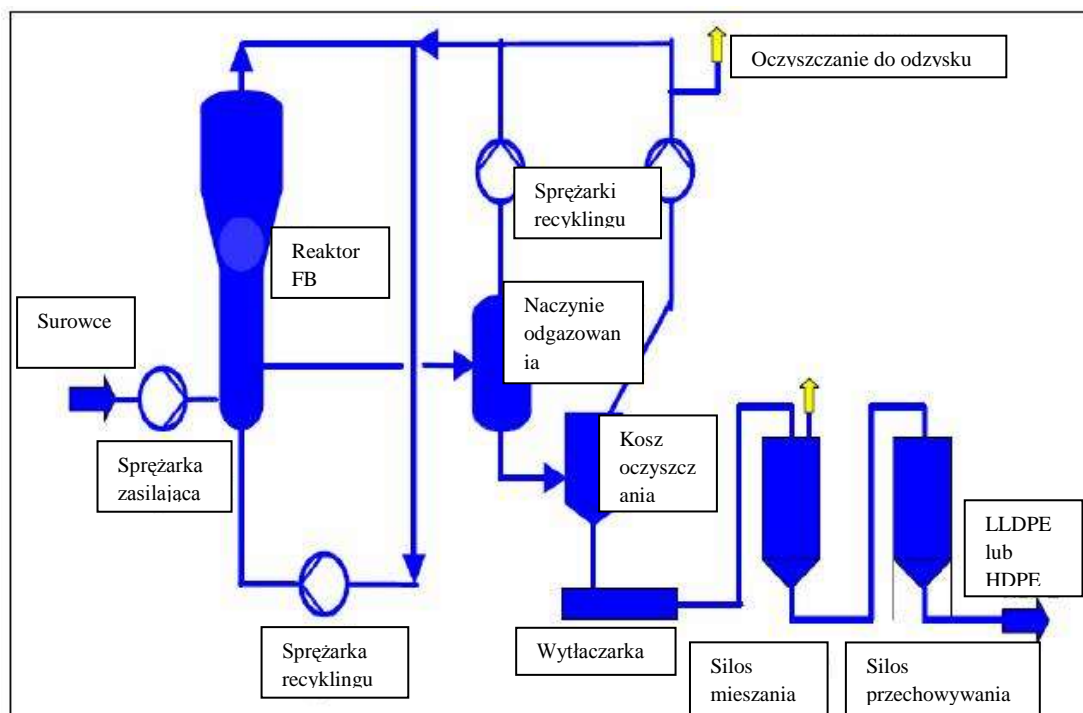
Monomery gazowe z naczynia odgazowania są filtrowane, chłodzone i ponownie sprężane przez sprężarkę odzysku monomeru, do ciśnienia reakcji. Odzyskiwany gaz jest chłodzony przez szereg wymienników ciepła i ostatecznie czynnikiem chłodzącym z „cold box”.

Kondensacyjna ciecz węglowodorowa są dostarczana z powrotem do systemu zaopatrzenia rozpuszczalników, pozostały gaz jest zawracany do pętli reaktora. Mały, boczny strumień gazu musi być odseparowany od gazu recyklingu w celu ograniczenia gromadzenia się zanieczyszczeń. Zawiera on głównie etylen i może być stosowany jako paliwo gazowe lub może być podawany z powrotem do krakingu. Technologia ta jest w fazie ciągłego rozwoju, z wieloma procesami chłodzenia strumienia recyklingu gazu, w stopniu wystarczającym do kondensacji niektórych komonomerów (znanych jako super kondensacja). Komonomer jest zawracany do reaktora jako połączenie surowca i chłodziwa. Najnowszym rozwiązaniem jest wprowadzenie rozpuszczalnika do strumienia obiegowego, aby poprawić wymianę ciepła przez kondensację.

Granulat produktów jest pneumatycznie przenoszony do samowyladowczego kosza oczyszczania. Przez oczyszczanie mieszaniną para - azot, monomery są dalej usuwane z granulatu. Strumienie gazu oczyszczającego i transportera są poddawane recyklingowi. Aby ograniczyć gromadzenie się zanieczyszczeń, boczny strumień jest przesyłany do specjalnej jednostki przetworzenia w celu zmniejszenia zawartości LZO, przed ich odprowadzeniem do powietrza.

Odgazowany granulat polimeru jest podawany do wycłaczarki topnienia i granulowany w podwodnym granulatorze. W razie potrzeby do stopionego polimeru, mogą być dodawane dodatki. Woda z granulatora jest poddawana recyklingowi, mały strumień boczny musi zostać zrzucony. Powstałe ścieki zawierają niewielką ilość węglowodorów ze względu na bezpośredni kontakt z granulatem.

Mokre granulki są wysyłane do suszarki powietrzem i pneumatycznie przenoszone do tymczasowego silosu przechowywania. Podczas tymczasowego przechowywania, produkt może być dalej kondycjonowany powietrzem, aby usunąć ostatni pozostały etylen. Powietrze z suszarki i powietrze z silosów oraz pneumatycznego systemu przenoszenia jest odprowadzane bezpośrednio do atmosfery. Po ostatecznym odgazowaniu, kontroli jakości i mieszaniu, produkt jest pneumatycznie przenoszony do silosów magazynowych lub wysłany bezpośrednio do pakowania lub obszaru załadunku luzem (patrz rysunek 3.10).



Rysunek 3.10: Schemat przepływu pokazujący HDPE w fazie gazowej.

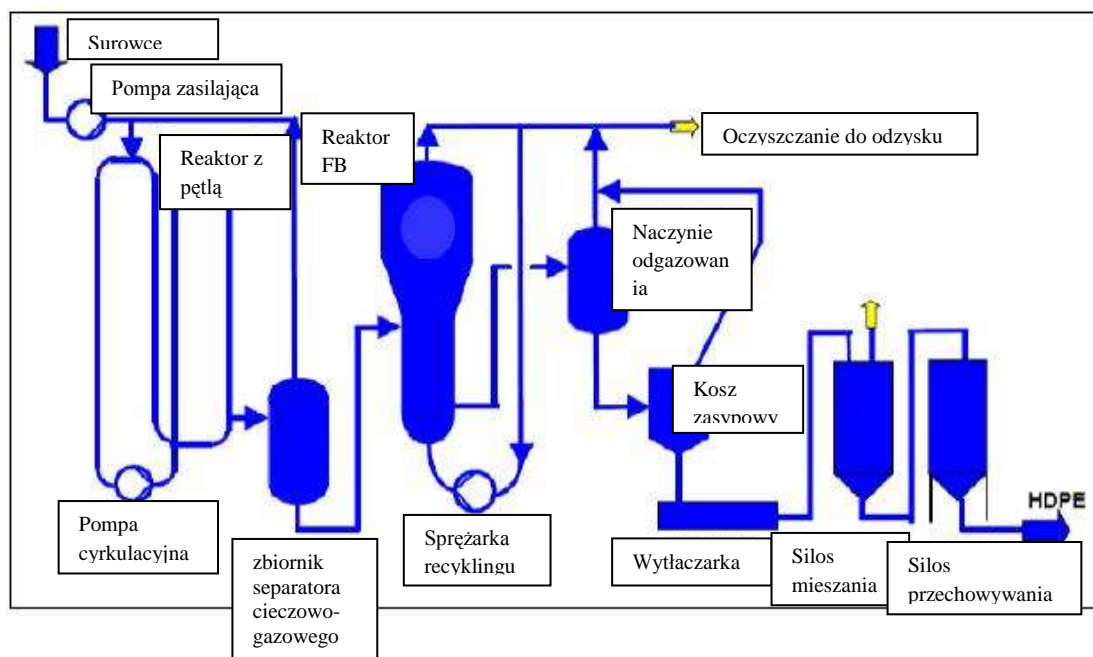
3.2.3.3 Połączony proces zawieszinowy/ w fazie gazowej

Borealis opracowała proces podwójnego reaktora polietylenu (Borstar), składającego się z reaktora z pętlą, działającego w seriach z reaktorem w fazie gazowej, który wymaga separacji cieczerw-gazowej proszku polimeru pomiędzy reaktorami. Proces Borstar jest szczególnie przystosowany do bimodalnego HDPE i LLDPE, ale może także wytwarzać polietylenu jednomodalny. Cechami szczególnymi tego procesu podwójnego reaktora jest stosowanie nadkrytycznego propanu jako rozcieńczalnika w reaktorze z pętlą i niezależnej kontroli warunków reaktora ze względu na etap separacji cieczerw-gazowej. Rozpuszczalność polietylenu w nadkrytycznym propanie jest niższa niż w tradycyjnych podkrytycznych rozcieńczalnikach. Podczas produkcji bimodalnego polietylenu, pozwala to pętli wytwarzać niskocząsteczkowe produkty polietylenu, o niższej gęstości niż w innych procesach zawieszinowych. W reaktorze w fazie gazowej, polimeryzacja jest kontynuowana poprzez produkcję kopolimeru o wysokiej masie cząsteczkowej. Poprzez dostosowanie warunków polimeryzacji w obydwu reaktorach, możliwa jest kontrola rozkładu masy cząsteczkowej, rozkładu i gęstości komonomeru, aby dać pożądane właściwości produktowi końcowemu.

Układ procesu z częścią z reaktorem z pętlą i fazy i częścią z reaktorem w fazie gazowej, jest podobny do odpowiadającego procesu z pojedynczym reaktorem. Katalizator jest mieszany z rozcieńczalnikiem propanowym i podawany do reaktora pre-polimeryzacji. Kokatalizator, etylen, komonomer i wodór są również dostarczane do tego reaktora. Zawieszina pre-polimeryzacji, wraz z głównymi dostarczonymi surowcami, jest następnie wprowadzana do reaktora zawieszinowego z pętlą, przeznaczona dla warunków nadkrytycznych i zazwyczaj prowadzona przy 85 - 100 ° C i 5,5 - 6,5 MPa. Reaktor ten wytwarza produkty o niskiej masie cząsteczkowej i wysokiej gęstości. Zawartość reaktora jest wysyłana do zbiornika separacji cieczerw-gazowej, gdzie rozcieńczalnik i nieprzereagowane elementy są separowane od polimeru wytwarzanego w reaktorze z pętlą. Rozcieńczalnik jest kondensowany i zwracany do reaktora z pętlą.

Polimer ze zbiornika separacji cieczerw-gazowej jest podawany do reaktora ze złożem fluidalnym do dalszej polimeryzacji. Nie jest potrzebny żaden dodatkowy nowy katalizator, polimer nadal rośnie na tych samych cząsteczkach katalizatora, co powoduje jednorodną strukturę polimeru. Reaktor w fazie gazowej działa przy 75 - 100 ° C i 2 MPa. Świeży etylen, komonomer i wodór są podawane do reaktora. Na tym etapie produkowany jest kopolimer o wysokiej masie cząsteczkowej.

Polimer i gaz są ekstrahowane przez zawór w dolnej części reaktora i rozprężane do niższego ciśnienia w naczyniu odgazowania do separacji cząstek polimeru z monomerów. Monomery gazowe są ponownie sprężane przez sprężarkę odzysku monomeru i kierowane z powrotem do cyklu reaktora. Granulat produktu jest dalej odgazowywany zawieszistym azotem w koszu oczyszczania. Odgazowany granulak polimeru jest wprowadzany do wycłaczarki. Granulki produktu są suszone i przenoszone do silosów mieszających. Wreszcie, produkt jest przekazywany do silosu przechowywania lub wysyłany bezpośrednio do pakowania lub do miejsca załadunku luzem (patrz rysunek 3.11).



Rysunek 3.11: Schemat przepływu pokazujący proces fazy zawiesinowej / gazowej HDPE.

3.2.3.4 Parametry techniczne

Typ reaktora	Złoże fluidalne	Mieszalnik	Pętla
Pojemność reaktora	200 - 400 m ³	15 - 100 m ³	15 - 100 m ³
Ciśnienie polimeryzacji	0.7 - 2 MPa	0.5 - 1 MPa	3 - 6.5 MPa
Temperatura polimeryzacji	80 - 105 °C	70 - 90 °C	80 - 110 °C
Czynnik zawieszenia	Brak	C5 - C8 węglowodory	Izobutan, heksan, propan
Katalizator/kokatalizator	Mieszanki metaloorganiczne Alkile aluminiowe	Mieszanki metaloorganiczne Alkile aluminiowe	Mieszanki metaloorganiczne Alkile aluminiowe
Maks. moce zakładu	450 kt/rok	320 kt/rok	350 kt/rok

Tabela 3.6: Parametry techniczne HDPE.

3.2.4 Polietylen liniowy o niskiej gęstości (LLDPE)

3.2.4.1 Proces roztworowy

W reaktorze roztworowym, polimer jest rozpuszczany się w systemie rozpuszczalnik / komonomer. Zwykle, zawartość polimeru w reaktorze roztworowym jest kontrolowana na poziomie 10 i 30% wag. Rozpuszczalnik węglowodorowy w zakresie od C6 do C9 jest zwykle używany jako rozcieńczalnik w proces roztworowym.

α -olefiny w zakresie od propylenu 1-decen może być stosowany jako komonomer. Proces roztworowy jest bardzo odpowiedni do wytwarzania kopolimerów w oparciu o wyższe α -olefiny, takie jak 1-heksen i 1-okten, ponieważ komonomery te są bardzo zgodne z systemem rozpuszczalników. Ponadto, proces roztworowy jest jedynym procesem odpowiednim do wytwarzania kopolimerów z wyższymi X-olefinami, takimi jak okten-1. Do firm mających przyczółek technologiczny w procesie roztworowym polietylenu, należą Dow, DSM (proces Stamicarbon Compact), Nova Chemicals (proces Sclairtech) oraz Mitsui. Zarówno Ziegler-Natty, jak i koordynacyjne katalizatory metalocenowe mogą być stosowane w procesie roztworowym.

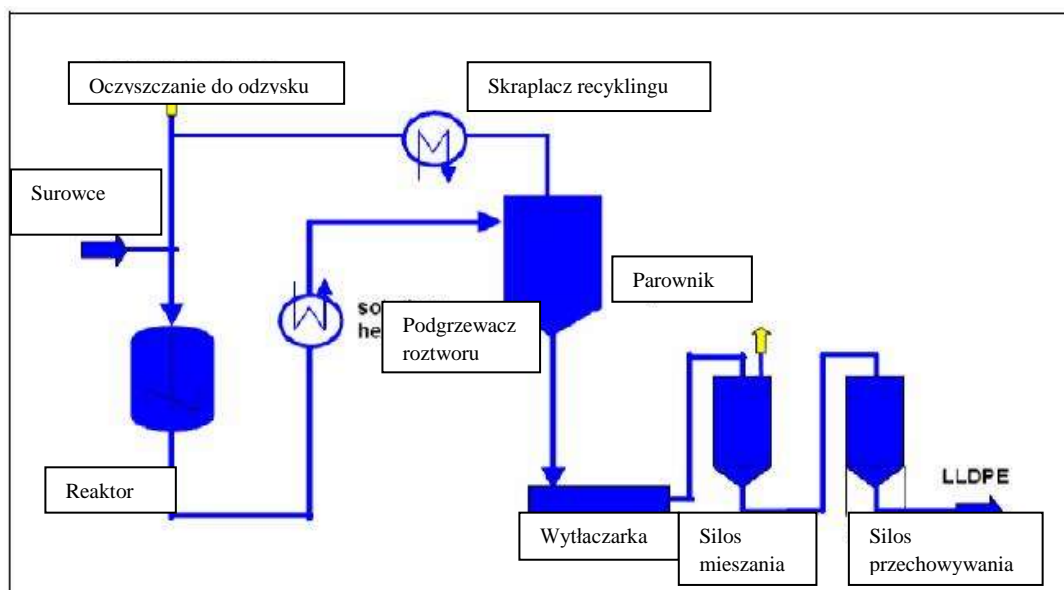
Ze względu na fakt, że składniki bieżące będą działać jako trucizna katalizatora, wszystkie strumienie podawcze do reaktora, w tym strumień recyklingu, muszą przejść przez złoża oczyszczające. Po oczyszczeniu wszystkie strumienie podawcze są sprężane do ciśnienia reaktora. Zazwyczaj ciśnienie reaktora roztworowego jest kontrolowane pomiędzy 3 i 20 MPa, podczas gdy temperatura reaktora jest zwykle utrzymywana powyżej 100 °C. Jednak mogą one się różnić w odniesieniu do pojedynczej i podwójnej konfiguracji reaktora i czy reaktory są prowadzone adiabatywnie lub z zewnętrznym chłodzeniem. Pojedyncze lub podwójne systemy reaktora są podyktowane wymaganiami asortymentu produktów. Korzystanie z zewnętrznego chłodzenia może zwiększyć zawartość polimeru w reaktorze. Jest to korzystne dla zużycia energii, ponieważ trzeba odparować mniej rozpuszczalnika, ale przyczyni się do kosztów budowy reaktora. Odcieki z reaktora są wysyłane do podgrzewaczy i parowników rozpuszczalnika.

Produkt jest przetwarzany i granulowany za pomocą wyciarki i / lub systemu pompy zębatej. Dodatki są zazwyczaj dodawane za pomocą wyciarki bocznego ramienia. Na tym etapie proces roztworowy ma przewagę energetyczną, ponieważ nie wymaga etapu topnienia polimeru w porównaniu z procesem w fazie gazowej i zawieszynowym. Etapy wykończeniowe i przechowywania są identyczne z innymi procesami polietylenu. Całość parownika rozpuszczalnika jest skraplana i wysyłana do oczyszczania i mieszania z innymi strumieniami podawczymi/zasilającymi.

Na etapie recyklingu, następujące przepływy oczyszczające są zabierane z procesu:

- mały, ciekły strumień oczyszczający w celu usunięcia nadmiaru rozpuszczalnika i obojętnych zanieczyszczeń z procesu. Zazwyczaj strumień ten jest wykorzystywany jako paliwo do kotła parowego lub sprzedawany jako surowiec naftowy
- mały, gazowy strumień oczyszczający w celu usunięcia resztek lotnych składników obojętnych z procesu. Strumień ten jest zwykle zwracany do krakingu lub używany jako paliwo w piecu.

Rysunek 3.12 przedstawia ogólny schemat dla procesów roztworowych, zastosowanych przez poszczególnych producentów. Chociaż przedstawione kroki procesu są ogólne, to rzeczywista budowa i warunki pracy jednostki w tych etapach procesu mogą się znacznie różnić pomiędzy producentami i są traktowane jako wiedza zastrzeżona.



Rysunek 3.12: Schemat przepływu pokazujący proces roztworowy LLDPE.

3.2.4.2 Reaktor ze złożem fluidalnym

Reaktor ze złożem fluidalnym, używany do produkcji LLDPE jest taki sam jak do produkcji HDPE, opisany powyżej w sekcji 3.2.3.2 i nie jest opisywany ponownie. Pewna liczba reaktorów ze złożem fluidalnym jest zaprojektowana do produkcji zarówno HDPE i LLDPE zgodnie z wymaganiami rynku, ale generalnie, instalacje mają tendencje do działania i produkcji tylko jednego typu.

3.2.4.3 Parametry techniczne

Proces	Faza gazowa	Roztwór
Temperatura reaktora	80 - 105 °C	>100 °C
Ciśnienie reaktora	0.7 - 2 MPa	2 - 20 MPa
Zawartość polimeru w reaktorze	Nie dotyczy	10 – 30 %-wag.
Czas przebywania w reaktorze	1 - 3 godzin	5 - 30 minut
Rozpuszczalnik	C5 - C7 węglowodory	C6 - C9 węglowodory
Komonomer	1-buten, 1-hexen	propylen, 1-decen
Katalizator	Ziegler lub metalocenowy	Ziegler-Natta or metalocenowy
Maks. moce produkcyjne	450 kt/yr	300 kt/yr

Tabela 3.7: Parametry techniczne HDPE.

3.2.5 Polipropylen

Większość procesów stosowanych do produkcji polipropylenu jest bardzo podobnych do tych, które są wykorzystywane do produkcji polietylenu wysokiej gęstości. Niemniej jednak, ten rozdział opisuje najważniejsze i najczęściej stosowane procesy do produkcji polipropylenu. Generalnie w produkcji polipropylenu stosowane są dwa różnego rodzaju procesy.

- procesy w fazie gazowej
- procesy zawiesinowe.

Tradycyjne procesy w zawiesinie przy użyciu rozcieńczalnika organicznego, są znane w ramach nomenklatury PP jako procesy „zawiesinowe”. Nowoczesne procesy w zawiesinie stosują płynny monomer zamiast rozpuszczalnika i są one znane w świecie PP jako procesy „blokowe”.

3.2.5.1 Katalizatory wykorzystywane do produkcji polipropylenu

Dalszy rozwój katalizatorów stosowanych do syntezy polipropylenu miały daleko idące konsekwencje dla rozwoju procesu. Ze względu na rozwój nowych procesów opartych o możliwości oferowane przez nowe katalizatory i zmieniający się zakres właściwości polimerów, rozwój katalizatorów do syntezy polipropylenu zostanie pokrótce omówiony:

3.2.5.1.1 Katalizatory pierwszej generacji

Katalizatory te zostały wprowadzone w 1960 roku w procesach zawiesinowych. Aktywne centra tych katalizatorów znajdują się w brakujących punktach atomów chloru, w kryształach $TiCl_3$. Katalizatory te posiadają niski uzysk (1 t / kg katalizatora), wytwarzają od 5 do 10% polipropylenu ataktycznego i wymagają odpopielania i ataktycznego usuwania z produktu końcowego.

3.2.5.1.2 Katalizatory drugiej generacji

Są one używane od 1970 roku w zawiesinie i procesie w fazie gazowej, a ich uzysk to około 10 t / kg katalizatora. Odpopielanie jest nadal wymagane, zaś zawartość produktu ataktycznego wynosi 3 - 5%.

Katalizatory Solvay:

Katalizatory te zostały opracowane na podstawie 1-wszej generacji. W niskich temperaturach (poniżej 100 °C) aktywny fiolet γ lub δ postać brązu jest tworzona TiCl_3 . Dzięki mniejszej wielkości krystalitów podstawowych, została zwiększona powierzchnia i aktywność katalizatora. Katalizatory 1 i 2 generacji (nieobsługiwane katalizatory) zostały wykorzystane w procesach w zawieszynie, z heksanem jako rozpuszczalnikiem, w procesie polimeryzacji masowej (Rexene, Phillips), w procesie w fazie gazowej BASF (pobudzenie pionowe) oraz w procesie roztworowym (Eastman).

Pierwszy obsługiwany katalizator:

TiCl_3 był nadal używany, jako aktywny gatunek katalizatora. Solvay rozpoczął korzystanie z MgO i $\text{Mg}(\text{OH})_2$, jako wsparcia (nośnik) dla elementów z tytanu. Później została wykorzystana zmielona (uaktywniona) MgCl_2 , ze szczególną losową strukturą krystaliczną. Dalsze usprawnienia została osiągnięte poprzez bazy Lewis (donora elektronów), dzięki której izotaktyczność produktu została zwiększona bez znaczącego zmniejszenia aktywności katalizatora. Wszystkie katalizatory 1 i 2 generacji musiały zostać usunięte z polimeru.

3.2.5.1.3 Katalizatory trzeciej generacji

Te pozostają w użyciu od 1980 roku w technologii zarówno zawiesziny, jak i w fazie gazowej, a ich uzysk to 15 - 25 t / kg o zawartości produktu ataktycznego w wys. około 5%.

Katalizatory te składają się z mielonych elementów katalizatora na nośniku (procedura syntezy: mielony MgCl_2 z wewnętrznym donorem, tytanian w wysokiej temperaturze z TiCl_4 , przemywane wrzącymi heptanami, suche, polimeryzowane $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Wielki wzrost aktywności dla katalizatorów trzeciej generacji, został osiągnięty poprzez oddzielne powlekanie tytanianem. Nie jest potrzebne usuwanie pozostałości katalizatora. Mimo to, ataktyczny polimer musi nadal zostać usunięty. Tak więc, procesy produkcyjne z użyciem katalizatorów trzeciej generacji nie różnią się zbytnio od starszych procesów. Tylko proces „zawieszinowy - uproszczony” Montedison i Mitsui uczynił czyszczenie polimeru z katalizatora i ataktycznego PP, przestarzałym.

3.2.5.1.4 Katalizatory czwartej generacji

Katalizatory czwartej generacji są obecnie standardem. Ich uzysk wynosi 30 - 50 t / kg, zaś zawartość ataktycznego produktu wynosi 2 - 5%. Katalizatory czwartej generacji składają się z donorów ftalanu / krzemu oraz kulistego wsparcia, które jest wykorzystywane do płynu monomeru w reaktorze homopolimerowym. Ta generacja katalizatorów uczyniła czyszczenie katalizatora w postaci polimeru i udziały ataktyczne, przestarzałymi. Opracowano całe bogactwo procesów i wariantów. Procesy opisane w sekcjach 3.2.5.2 i 3.2.5.3 zostały wprowadzone w tej fazie rozwoju.

3.2.5.1.5 Katalizatory piątej generacji

Katalizatory te rozszerzają możliwości katalizatorów PP czwartej generacji. Są one oparte na, np. nowej technologii donoru dieteru i bursztynianu, prowadzi do zwiększonej aktywności i poprawy wydajności produktu. Wyższe uzyski skutkują mniejszymi pozostałościami katalizatora i niższym, określonym zużyciem katalizatora w przeliczeniu na tonę polimeru. Ponadto katalizatory te rozszerzają asortyment produktów pojedynczego reaktora.

3.2.5.1.6 Katalizatory metalocenowe

Dziś, mniej niż 5% polipropylenu jest produkowana przy użyciu katalizatorów metalocenowych. Katalizatory metalocenowe to głównie katalizatory ZrCl_2 , na wsparte na krzemionce w połączeniu z kokatalizatorami takimi jak metyloalumoksan (MAO). Katalizatory te wykazują bardzo szczególne właściwości i mogą być również łączone z katalizatorami Zieglera-Natty. Katalizatory te są głównie wykorzystywane do produkcji określonej gamy produktów oraz mają wpływ na konfigurację instalacji.

3.2.5.2 Proces w zawieszynie

Schemat tradycyjnego procesu polipropylenu w zawieszynie („zawieszinowego”), jest pokazany na rysunku 3.13. Rozcieńczalnik propylen, (węglowodory nasycone C6 do C12), wodór, katalizator i kokatalizator są podawane w trybie ciągłym do sekcji polimeryzacji, która zwykle składa się z jednego lub więcej reaktorów z mieszalnikiem, w seriach. Polimeryzacja jest prowadzona przy 60 - 80 °C i pod ciśnieniem poniżej 2 MPa. Polimeryzowany polipropylen formuje małe cząstki proszku zawieszony w rozcieńczalniku. Tworzona jest niewielka ilość ataktycznego polipropylenu jako produkt uboczny w etapie polimeryzacji i jest on częściowo rozpuszczony w rozcieńczalniku. Zawieszina jest stale wycofywana z ostatniego reaktora, po czym nieprzereagowany propylen jest usuwany z zawiesziny i zwracany do reaktora.

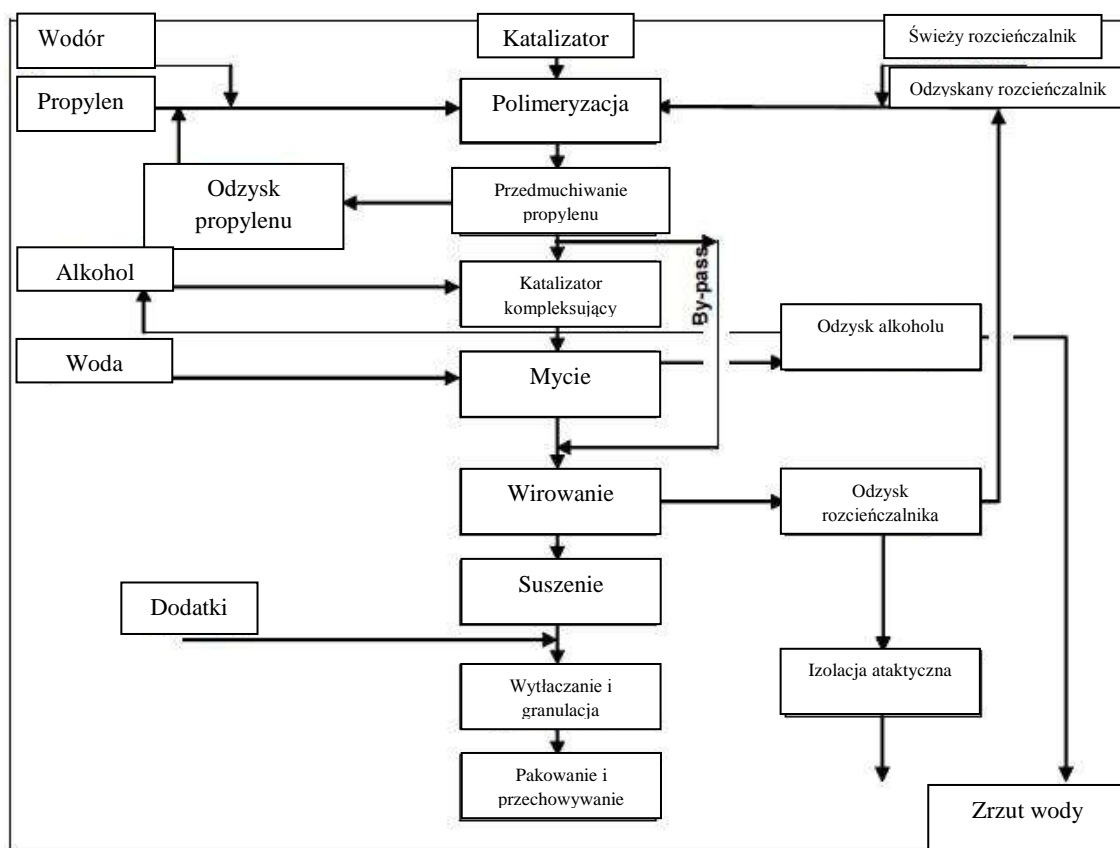
Następnie zawieszina polimeru jest albo przetwarzana w alkoholu i systemie mycia wodnego lub podawany bezpośrednio do koncentratora zawiesziny (wirówki), skąd mokry proszek polimeru jest podawany do suszarni. Po suszarce, proszek polimeru jest przenoszony do wyłaczarki, gdzie dodawane są dodatki, proszek jest topiony, homogenizowany i cięty na granulki, w podobny sposób jak w innych procesach poliolefin.

Przetwarzanie zawiesziny polimeru z reaktora zależy od rodzaju zastosowanego katalizatora w polimeryzacji. Pierwotnie procesy zawiesziny PP były przeznaczone do katalizatorów mało aktywnych i nisko stereospecyficznych (drugiej generacji). Oznaczało to, że zarówno pozostałości katalizatora, jak i ataktyczny PP musiały zostać usunięte, aby uzyskać akceptowalny produkt końcowy. Zawieszina polimeru była doprowadzana do kontaktu z alkoholem i wodą w szeregu etapów mycia, w celu rozkładu i ekstrakcji pozostałości katalizatora z polimeru. Następnie proszek polimeru był usuwany z fazy ciekłej przez np. wirówki, przemywany i suszony. Roztwór alkohol / woda, zawierający pozostałości katalizatora oraz roztwór rozcieńczalnika / ataktycznego PP, był oczyszczany w obszernej jednostce destylacyjnej w celu odzyskania alkoholu i rozcieńczalnika do ponownego wykorzystania w procesie. Pozostałości katalizatora były zrzucane z procesu ze strumieniem ścieków. Ataktyczny PP był separowany i odzyskiwany jako produkt uboczny z odzyskanego rozpuszczalnika. Systemy odzyskiwania zarówno alkoholu, jak i rozcieńczalnika były energochłonne (typowe zużycie pary 1 t pary / t PP).

Dzisiaj ten tradycyjny, zawieszinowy proces PP, w tym przemywanie alkoholem / wodą, jest wykorzystywany jedynie do produkcji wyrobów specjalnych, takich jak folia do kondensatorów i zastosowań medycznych, gdzie niezbędne jest usunięcie wszelkich śladów katalizatora z produktu końcowego.

Niektórzy producenci przekształcili swoje instalacje zawieszinowe aby korzystać z katalizatorów o wysokim uzysku. W tych instalacjach przemywanie alkoholem / wodą jest pomijane lub usuwane, co zmniejsza zużycie energii i strumienie odpadów.

Niektóre instalacje PP, które pierwotnie były zaprojektowane do użycia katalizatorów niskiej aktywności / nisko stereospecyficznych w reaktorach masowych (reaktory z pętlą lub CSTR), zostały przekształcone na używanie katalizatorów czwartej generacji. Procesy te są podobne do tych opisanych w sekcjach 3.2.5.2.1 i 3.2.5.2.2.



Rysunek 3.13: Ogólny schemat przepływu pokazujący tradycyjny proces w zawieszinie („zawieszinowy”).

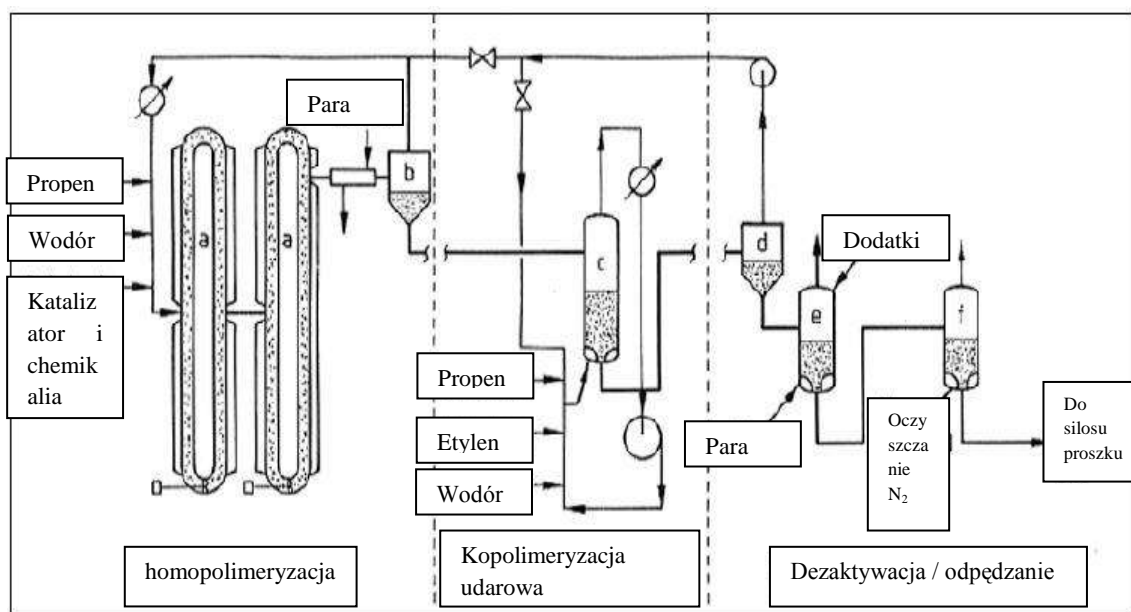
Poszczególne procesy PP w zawieszinie różnych producentów, różnią warunkami procesu i zastosowanym sprzętem. W nowoczesnych procesach PP w zawieszinie, polimeryzowanie homopolimerów i losowych kopolimerów odbywa się ciekłym propylenem (polimeryzacja blokowa). Polimeryzacja może być kontynuowana w jednym lub kilku reaktorach w fazie gazowych, zwłaszcza, gdy produkowany jest kopolimer udarowy. Przykładami tego typu procesów są:

- proces Spheripol
- proces Hypol
- proces Borstar

Procesy te będą opisane bardziej szczegółowo w kolejnych sekcjach.

3.2.5.2.1 Proces Spheripol

Rysunek 3.14 przedstawia schemat przepływu procesu dla instalacji, zgodnie z procesem Spheripol. Może być on wykorzystywany do produkcji homopolimerów i polimerów udarowych, w zależności od użytego katalizatora. Aktywność systemów katalizatora jest na tyle wysoka, że nie muszą one być usuwane z produktu. Stężenie pozostałego katalizatora jest mniejsze niż 100 g / t, w tym wszystkie obojętne materiały pomocnicze, w zależności od użytego procesu. Wysoka stereospecyficzność katalizatora zapobiega powstawaniu atakcyjnego PP, a tym samym atakcyjny PP nie musi być usuwany z polimeru.



Rysunek 3.14: Schemat przepływu procesu polipropylenu - Spheripol

[15, Ullmann, 2001].

- A) reaktory z pętlą
- B) cyklon pierwotny
- C) złożo fluidalne kopolimeru
- D) cyklon wtórny i kopolimeru
- E) dezaktywacja
- F) oczyszczanie

Polimeryzacja jest przeprowadzana w temperaturze około 70 °C i ciśnieniu około 4 MPa, w ciekłym propylenie, który krąży w jednym lub więcej reaktorów z pętlą. Pojedyncze mieszanio osiowe w każdej pętli zapewnia wysokie natężenia przepływu, a tym samym dobrą wymianę ciepła do chłodzonych wodą ścian reaktora. Zapobiega to również wytrąceniu cząstek z zawiesiny. Typowe stężenie polipropylenu wynosi około 40% wag. Katalizator, kokatalizator i stereoregulator na podstawie bazy Lewisa, są stale podawane do reaktora. Pierwsze sekundy polimeryzacji ze świeżym, bardzo aktywnym katalizatorem, są decydujące dla przebiegu reakcji. Dlatego niektóre instalacje mają etap pre-polimeryzacji, w którym składniki katalizatora reagują w niższej temperaturze i stężeniu monomeru. Może to mieć miejsce w reaktorze z mieszalnikiem lub w reaktorze z pętlą. Pre-polimeryzowany materiał jest następnie normalnie wprowadzany do reaktora z pętlą. Średni czas przebywania w jednym reaktorze wynosi jedna do dwóch godzin. Reaktory z dwiema pętlami mogą pracować w seriach, aby wyrównać czas wymiany, modyfikować polimery i podnieść produkcję.

Ciągły przepływ zawiesiny biegnie przez podgrzewaną strefę do cyklonu. Cyklon ten podłączony bezpośrednio do cyklonu etapu dezaktywacji / odpędzania w produkcji homopolimeru, etap kopolimeryzacji zostaje pominięty. Jakikolwiek propylen, który nie reaguje, zostaje odparowany w pierwszym cyklonie, skondensowany z wodą chłodzącą i zawracany do reaktora. Dla drugiego cyklonu wymagana jest sprężarka. Polymer jest następnie przekazywany do zbiorników, zaś katalizator dezaktywowany parą wodną. Pozostałości wilgoci i substancji lotnych są usuwane za pomocą strumienia gorącego azotu, zanim polymer zostanie przekazany do zbiornika i stabilizowany lub wytłaczany do formy granulatu.

3.2.5.2 Proces Hypol

Firma Mitsui opracowała analogowy proces w zawieszynie za pomocą własnego systemu katalizatora. Proces ten różni się od procesu Spheripol w sposób, w jaki pre-polimeryzacja zachodzi w CSTR w połączeniu z etapem mycia. Dwa reaktory - autoklawy są wykorzystywane w serii, ciepło jest odprowadzane do reaktorów przez odparowanie ciekłego propylenu. Zawiesina jest następnie przekazywana do ogrzewanego i pobudzanego reaktora odparowania, w którym polipropylen jest usuwany z polimeru i zwracany do procesu produkcji, podobnie do procesu Spheripol. Tym samym oba procesy różnią się tylko w odniesieniu do reaktorów i używanych katalizatorów, pozwalając na wspólne rozpatrzenie danych na temat wartości emisji i zużycia.

3.2.5.3 Proces Borstar

Proces PP Borstar, opiera się na procesie PE Borstar, opisanym w sekcji 3.2.3.3. Gdy produkowane są homopolimery i kopolimery losowe, konfiguracja reaktora składa się z reaktora propylenu masowego z pętlą i reaktora w fazie gazowej ze złożem fluidalnym, pracujących w serii. Podczas heterofazowej produkcji kopolimeru, polimer z pierwszego reaktora w fazie gazowej jest przekazywany do drugiego mniejszego reaktora w fazie gazowej, gdzie wytwarzany jest kopolimer kaczukowaty.

Katalizator jest pre-polimeryzowany w sposób ciągły, przed wejściem do głównego reaktora z pętlą, który jest przeznaczony dla warunków nadkrytycznych i zazwyczaj eksploatowany w zakresie temperatur od 80 do 100 °C i 5 do 6 MPa z propylenem jako rozcieńczalnikiem (polimeryzacji masowa). Zawiesina z reaktora z pętlą jest podawana bezpośrednio do reaktora w fazie gazowej, bez etapu separacji przedmuchiwaniem. Reaktor w fazie gazowej jest zazwyczaj eksploatowany w temp. 80 do 100 °C i ciśnieniu 2,2 do 3 MPa.

Proszek wycofany z reaktora w fazie gazowej jest odseparowany od związanego gazu i oczyszczony azotem w celu usunięcia pozostałości węglowodorów przed przesłaniem do wytlączania. Odzyskany gaz jest sprężony i zwracany do reaktora w fazie gazowej. Ponieważ większość propylenu z reaktora z pętlą jest zużywana w reaktorze z fazą gazową, strumień powrotny do reaktora z pętlą jest bardzo mały.

Drugi reaktor w fazie gazowej jest wykorzystywany do produkcji fazy kauczukowej kopolimeru heterofazowego. Proszek jest wycofany, oczyszczony azotem i wysyłany do wytlączania jak w przypadku homopolimeru. Gaz, związany z proszkiem jest odzyskiwany i zwracany do reaktora w fazie gazowej.

Koncepcja procesu PP Borstar w połączeniu ze specjalną technologią zarodkowania, rozszerza elastyczność produktu pod względem MFI, rozkładu masy cząsteczkowej, rozkładu komonomeru, miękkości i sztywności. Ze względu na wysoką temperaturę pracy, aktywność katalizatora wynosi zwykle 60 - 80 kg PP / g katalizatora.

3.2.5.3 Procesy w fazie gazowej

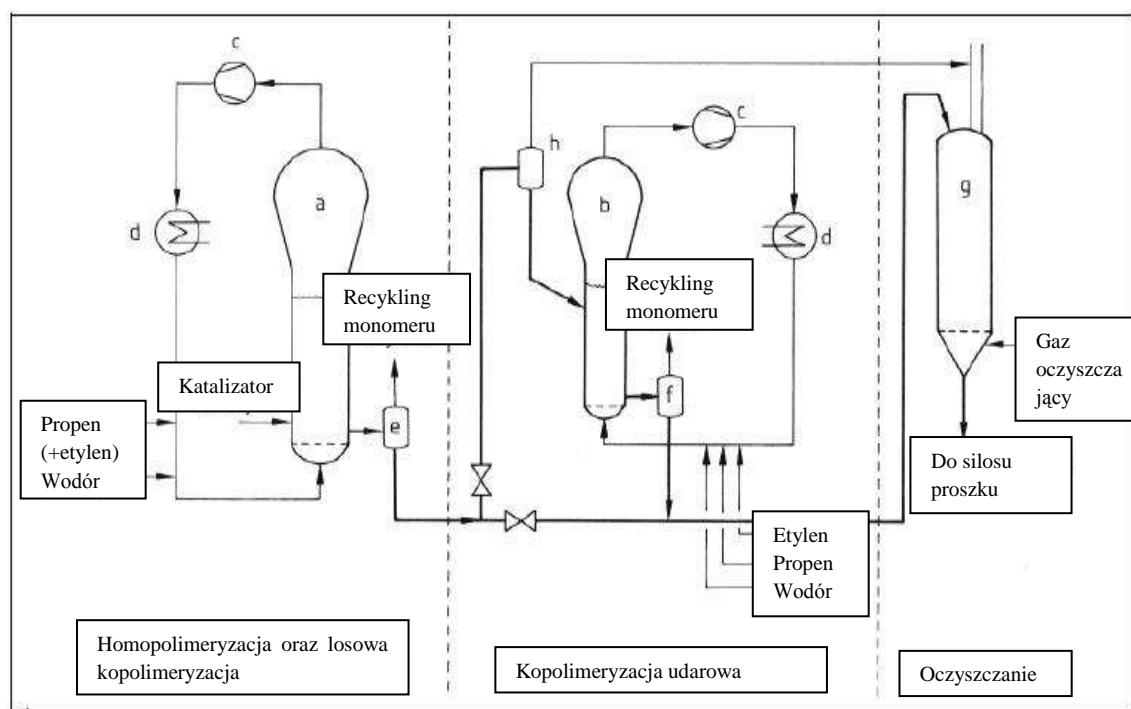
W procesach w fazie gazowej, gazowy propylen wchodzi w kontakt z katalizatorem stałym, który jest gruntownie rozproszony w suchy proszek polimeru. Przemysł używa dwóch różnych metod przeprowadzania tej reakcji w zależności od wybranej metody odprowadzania ciepła. Proces PP Unipol używa modyfikacji procesu polietylenu Unipol ze złożem fluidalnym. Proces PP Novolen i proces PP Innovene wykorzystują pobudzone mechanicznie złoża suchego

proszku z chłodzeniem wyparnym w odpowiednio pionowych i poziomych reaktorach. Proces PP Unipol został pierwotnie opracowany przez Union Carbide i Shell, proces PP Novolen przez BASF, zaś proces PP Innovene przez Amoco.

3.2.5.3.1 Proces w fazie gazowej w reaktorze ze złożem fluidalnym

Charakterystyczną cechą tego procesu jest reaktor ze złożem fluidalnym, który rozszerza się na szczycie w celu zmniejszenia prędkości gazu i porywania cząstek. Podawane stale przepływy katalizatora, monomeru i wodoru są dokładnie mieszane w złożu fluidalnym. Duża chłodnica w pętli dla recykulacji gazu odprowadza ciepło reakcji na znacznych przepływach objętościowych gazu. W tym systemie, reaktor ze złożem fluidalnym działa jak reaktor - autoklaw z mieszaniem wstecznym, nie ma nadmiernej separacji dużych cząstek. Do kopolimeryzacji, dodawany jest drugi reaktor ze złożem fluidalnym (jak pokazano na rysunku 3.15). Warunki reakcji znajdują się poniżej 88 °C i 4 MPa.

Polimer i powiązane gazy są zrzucane bezpośrednio z reaktora nad płytą dystrybutora z zaworami sterowanymi czasowo, przechodząc przez cyklon do zbiornika wypełnionego azotem, aby usunąć z polimeru pozostałe monomery. W nowoczesnych katalizatorach, ani katalizatory, ani polimery atakcyjne nie muszą być ekstrahowane.



Rysunek 3.15: Schemat przepływu procesu polipropylenu w fazie gazowej ze złożem fluidalnym [15, Ullmann, 2001].

A) podstawowe złożo fluidalne	B) złożo fluidalne kopolimeru	C) sprężarki
D) chłodnice	E + F) cyklony zrzutu	G) oczyszczanie

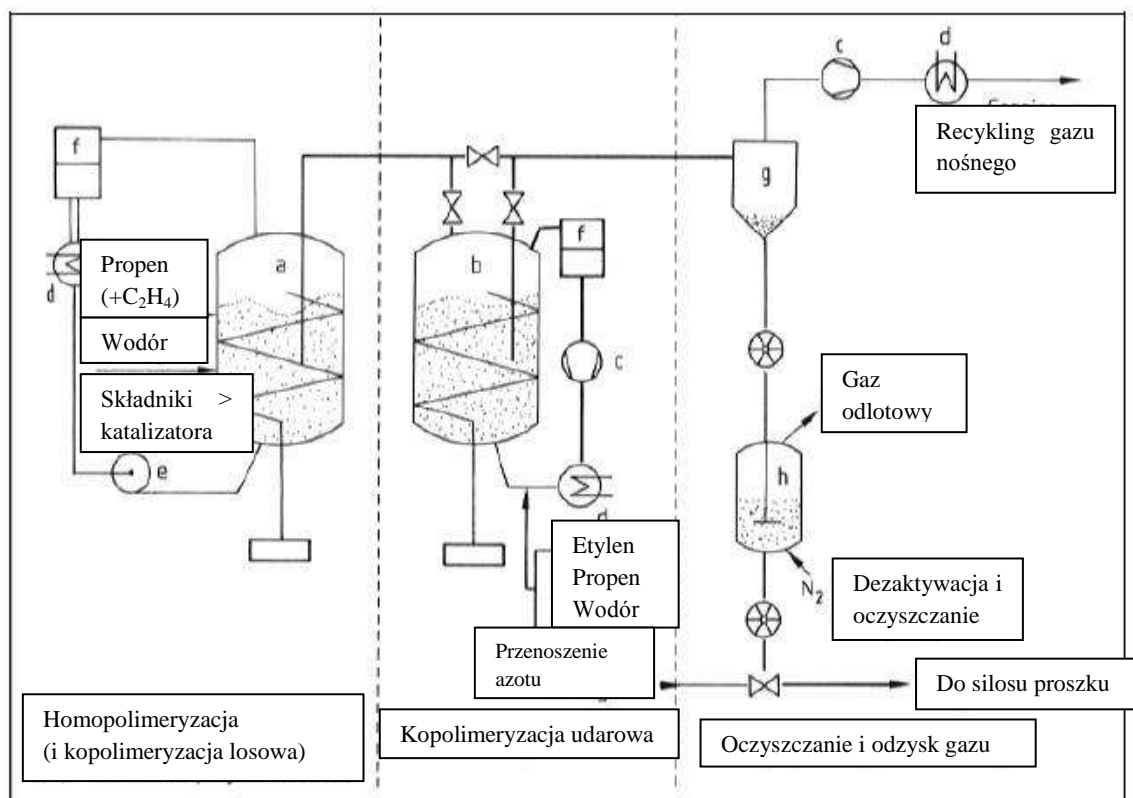
3.2.5.3.2 Proces w fazie gazowej w reaktorze pionowym

Rysunek 3.16 pokazuje ciągły proces wytwarzania homopolimerów, kopolimerów udarowych, oraz losowych etylenopropyleno kopolimerów za pomocą wysoko aktywnych, wysoce stereospecyficznych katalizatorów. Naczynia reaktora o pojemności 25, 50 lub 75 m³, są wyposażone we własne mieszadła śrubowe, dające doskonałe wzbudzenie. Homopolimeryzacja potrzebuje tylko podstawowego reaktora do którego podawane są części katalizatora. Muszą

one być bardzo dobrze rozproszone w złożu proszkowym w celu uniknięcia nagromadzenia. Warunki reakcji 70-80 °C i 3-4 MPa zapewniają, że faza monomeru w reaktorze jest gazowa. Niskie stężenia wodoru używane są do kontrolowania masy cząsteczkowej w szerokich zakresach. Temperatura jest kontrolowana przez usuwanie gazowego propylenu z przestrzeni głowicy reaktora, jego kondensacji wodą chłodzącą, a następnie jego recyklingu z powrotem do reaktora, gdzie jego odparowanie zapewnia wymagane chłodzenie, jak również dalsze napowietrzanie mieszanego złoża proszkowego. Każda wytworzona tona polimeru wymaga odparowania około sześciu ton płynnego propylenu, jako płynu chłodzącego.

Proszek i związany gaz są stale zrzucane z rurki zanurzeniowej głównego reaktora, bezpośrednio do cyklonu niskiego ciśnienia. Gaz nośny propylenu z tego cyklonu jest zawracany do reaktora po sprężeniu, upłynnieniu, a czasem, destylacji. Proszek następnie przechodzi do naczynia oczyszczania, w którym dezaktywator gasi całą szczątkową aktywność katalizatora, zaś azot usuwa ślady propylenu z gorącego proszku. Stąd, proszek jest przekazywany do silosów dla stabilizacji i wytłaczania w granulki. Dla wymagających aplikacji proces ten oferuje również pakiet post- granulacji i odpędzania parą w celu usunięcia oligomerów i utlenionych pozostałości z granulek.

Firma BASF była pionierem w ich fazie gazowej, z produkcją przemysłową w 1969 roku. Wytworzone produkty zostały oparte na polimerach o wysokiej masie cząsteczkowej (tj. zawierających PP ataktyczny i pozostałości katalizatora) mając zmniejszoną stereoregularność. Na początku XXI wieku, takie klasy nadal znajdują rynki niszowe, choć są one narażone na konkurencję ze strony losowych kopolimerów. Produkcja ma być wygaszona w najbliższym czasie. Proces ten jest również prowadzony z użyciem tańszych katalizatorów drugiej generacji, takich jak $TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$, które następnie wymagają dodatkowego etapu odchlorowywania suchego proszku.



Rysunek 3.16: Schemat przepływu procesu w fazie gazowej pionowego reaktora polipropylenu

[15, Ullmann, 2001].

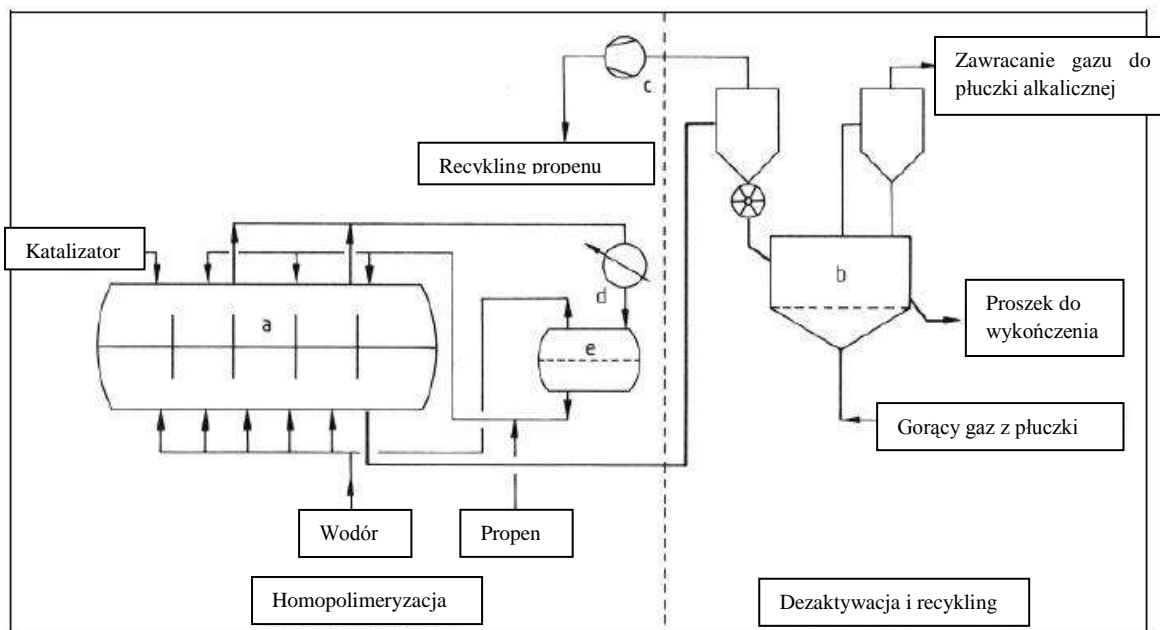
- A) reaktor podstawowy
- B) kopolimeryzator
- C) sprężarki
- D) skraplacze
- E) pompy ciecchy
- F) filtry
- G) cyklon podstawowy
- H) dezaktywacja / oczyszczanie

3.2.5.3.3 Proces w fazie gazowej w reaktorze poziomym

Proces ten wykorzystuje poziomo mieszany reaktor zamiast pionowego mieszadła śrubowego z procesu opisanego w sekcji 3.2.5.3.2. Skroplone, poddane recyklingowi monomery są rozpylane na górnej części reaktora zapewniając chłodzenie, podczas gdy nieskondensowane monomery i wodór wstrzykiwane do podstawy utrzymują skład gazu. Rysunek 3.17 zawiera również etap dezaktywacji i oczyszczania (b) podobnie do opisanych wcześniej procesów (Spheripol, Hypol, pionowy reaktor w fazie gazowej). Wszystkie te procesy, w tym poziomy reaktor w fazie gazowej, stosują katalizatory czwartej generacji.

Twórcy twierdzą, że ich reaktor osiąga pewien stopień przepływu tłokowego, odpowiadający w przybliżeniu dwóm lub trzem reaktorom z mieszalnikiem w serii.

Tak jak z procesem pionowym w fazie gazowej, ten proces został również opracowany z drugim reaktorem w serii do produkcji kopolimerów udarowych. W tym przypadku etylen jest dodawany do drugiego reaktora.



Rysunek 3.17: Schemat przepływu procesu w fazie gazowej poziomego reaktora polipropylenu

[15, Ullmann, 2001].

- A) reaktor poziomy
- B) dezaktywator złoża fluidalnego
- C) sprężarka
- D) skraplacz
- E) zbiornik utrzymania / separator

3.2.5.3.4 Parametry techniczne

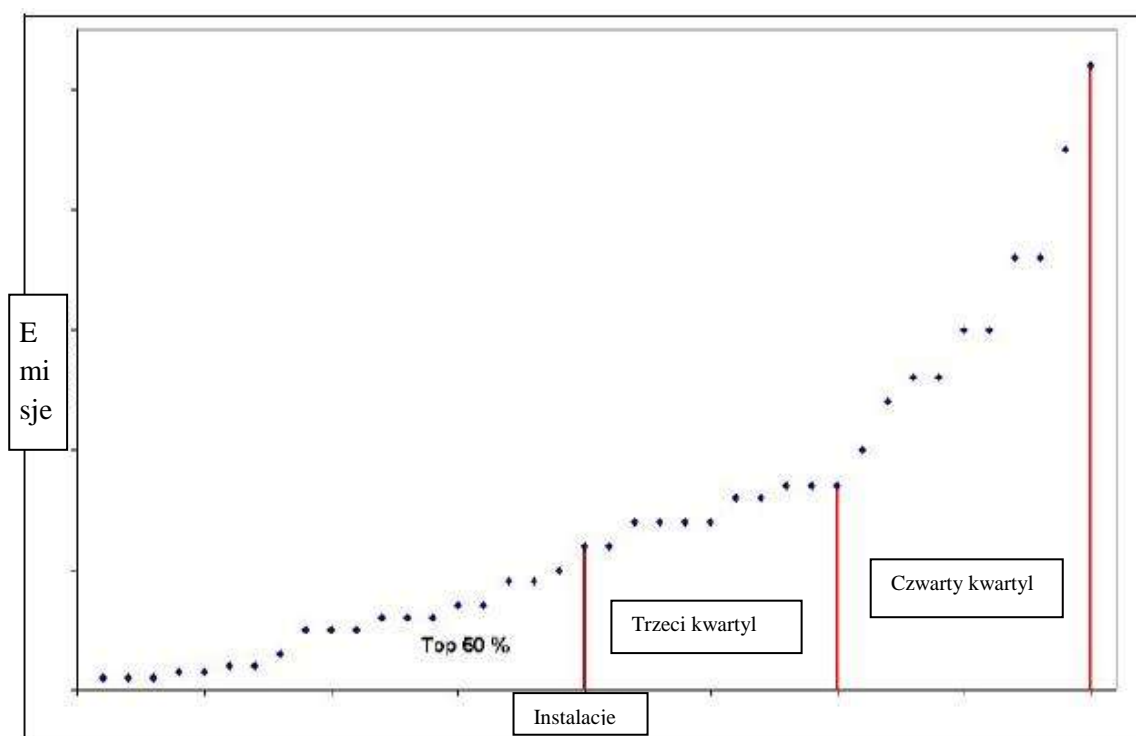
Proces	Zawiesina	Faza gazowa
Temperatura reaktora	60 - 80 °C	70 - 90 °C
Ciśnienie reaktora	2 - 5 MPa	2 - 4 MPa
Czas przebywania w reaktorze	2 h (Spheripol)	-
Rozcieńczalnik	Płynny monomer	-
Maksymalna pojemność	300 kt/rok	300 kt/rok

Tabela 3.8: Parametry techniczne PP.

3.3 Aktualne poziomy emisji i zużycia

[2, APME, 2002]

W tej części poziomy zużycia i emisji dla instalacji poliolefin pokazują całkowitą średnią, zgłaszaną przez instalacje, średnia z 50 instalacji i 3 i 4 kwartył oraz postępują za schematem przedstawionym na rysunku 3.18.



Rysunek 3.18: Schemat interpretacyjny danych dla emisji i zużycia w tej sekcji.

3.3.1 Polietylen o niskiej gęstości (LDPE)

Dane nt. emisji i zużycia, przedstawione w tabeli 3.9, reprezentują poziomy emisji i zużycia z 27 instalacji, które zgłosiły swoje dane. Średni wiek tych instalacji wynosi 25 lat, zaś ich średnia pojemność w 1999 r. wynosiła 166 kt rocznie.

Dane dla emisji lotnych związków organicznych zawierają źródła punktowe, jak również emisje niezorganizowane, które są obliczane według metody US EPA-21 [48, EPA, 1989]. Inne normy obliczania, jak te z VDI, będą prowadziły do różnych wyników i dlatego nie są porównywalne.

LDPE benchmark 1999	Średnia europejska	Średnie najlepsze 50 %	Średni trzeci kwartył	Średni czwarty kwartył
Zużycie monomeru ¹	1018	1005	1018	1044
Zużycie energii bezpośredniej ²	1075	720	1225	1650
Zużycie energii pierwotnej ³	2600	2070	2750	3500
Zużycie wody ⁴	2.9	1.7	2.8	5.2
Emisje pyłu ⁵	31	17	29	61
Emisje LZO ⁶	2400	1270	2570	4530
Emisje ChZT ⁷	62	19	60	150
Odpady obojętne ⁸	1.1	0.5	1	2.2
Odpady niebezpieczne ⁹	4.6	1.8	5	9.8
1. Zużycie monomeru w kg na tonę produktu (kg/t). 2. Energia bezpośrednia w kWh na tonę produktu (kWh / t). Energia bezpośrednia jest zużyciem dostarczanej energii 3. Energia pierwotna w kWh na tonę produktu (kWh / t). Energia pierwotna jest energią obliczoną z powrotem do paliw kopalnych. Dla obliczania energii pierwotnej użyto następujących efektywności: energia elektryczna: 40% i para: 90%. Duża różnica między zużyciem energii bezpośredniej i zużyciem energii pierwotnej, wynika ze względu na wysoki udział energii elektrycznej w procesie LDPE. 4. Zużycie wody w m ³ na tonę produktu (m ³ /t) 5. Emisje pyłów do powietrza w gramach na tonę produktu (g / t). Pył obejmuje cały pył zgłaszany przez uczestników 6. Emisje LZO do powietrza w gramach na tonę produktu (g / t). LZO zawierają wszystkie węglowodory i innych związków organicznych, w tym emisje niezorganizowane 7. Emisje ChZT do wody w gramach na tonę produktu (g/t) 8. Odpady obojętne (do składowania) w kg na tonę produktu (kg/t) 9. Odpady niebezpieczne (do przetwarzania lub spalania) w kg na tonę produktu (kg/t)				

Tabela 3.9: Dane nt. emisji i zużycia instalacji LDPE.

3.3.2 Kopolimery LDPE (kopolimer etylen-octan winylu (EVA))

Ze względu na wysokie stężenie octanu winylu (VA) wymagane w gazie technologicznym do procesu produkcji wymaganych produktów, kopolimery EVA mają szczególne znaczenie dla emisji do powietrza.

Kopolimery EVA są na ogół produkowane w liniach wysokiego ciśnienia o mniejszych zdolnościach, zwykle od około 20 - 100 kiloton rocznie, do zaopatrywania bardziej podzielonych i mniejszych rozmiarowo rynków w porównaniu z homopolimerami LDPE.

Emisje LZO linii kopolimerów EVA są zazwyczaj wyższe niż linie reaktora produkujące homopolimery, ze względu na większą rozpuszczalność monomeru VA w polimerze. Usuwanie monomeru VA z polimeru jest utrudnione przez jego wolniejszą dyfuzję z kopolimera. Podczas typowych czasów odgazowania dla homopolimerów etylenu (8 - 10 godzin), ponad 90% etylenu jest usuwane z polimeru. W podobnych czasach odgazowania, pozostałe VA jest usuwane tylko w 60%, pozostawiając znaczną ilość VA w polimerze, co jest porównywalne do początkowego stężenia etylenu w świeżo granulowanym produkcie. Wyższe, początkowe stężenie VA w polimerze i znacznie wolniejsza dyfuzja z polimeru wymagają znacznie dłuższego czasu

odgazowywania (trzy do czterech razy). Efektem netto jest niskie stężenie VA w gazie wentylacyjnym z silosu odgazowania, czyniąc obróbkę cieplną gazu wentylacyjnego nieatrakcyjną ze względu na niską wartość opałową gazu odlotowego, a co za tym idzie potrzebę dodawania paliwa do spalarni. Kopolimery na bazie wysoko reaktywnych komonomerów (np. kwas akrylowy, akrylan) na ogół nie prowadzą do wysokich pozostałości zawartości komonomeru w produkcie.

Zużycie prądu i monomeru są wyższe w porównaniu z danymi dla homopolimerów LDPE, ze względu na ograniczenia maksymalnych konwersji do polimeru i ograniczenia temperatur, które mogą być wykorzystywane w procesie kopolimeryzacji. Pozostałe dane dla produkcji kopolimerów EVA i strumieni wody, ścieków i odpadów stałych są podobne do tych w procesie homopolimeru. Tabela 3.10 pokazuje dane nt. emisji i zużycia na tonę kopolimeru EVA.

	Jednostka	Emisja / zużycie
Zużycie monomeru	kg	1020
Zużycie energii bezpośredniej	kWh	1250
Zużycie wody	m ³	2.8
Emisje pyłu	g	29
Emisje LZO	g	4470*
Emisje ChZT	g	70
Odpady obojętne	kg	1.3
Odpady niebezpieczne	kg	5
(*)w zależności od stężenia VA. Podana wartość odzwierciedla kopolimer zawierający 18% wag. VA.		

Tabela 3.10: Dane na temat emisji i zużycia w przeliczeniu na tonę kopolimera EVA.

3.3.3 Polietylen o wysokiej gęstości (HDPE)

Dane nt. poziomów emisji i zużycia, przedstawione w tabeli 3.11, reprezentują poziomy emisji i zużycia z 24 instalacji, które zgłosiły swoje dane. Średni wiek tych instalacji wynosi 15 lat, a ich średnie moce w 1999 r. wynosiły 161 kt rocznie.

Dane, podane w tabeli 3.11, nie uwzględniają różnych właściwości produktu, takich jak polietylen bimodalny lub polimery o wysokiej masie cząsteczkowej, które mogą doprowadzić do silnego odchylenia w zużyciu energii i wody.

HDPE benchmark 1999	Średnia europejska	Średnie najlepsze 50 %	Średni trzeci kwartyl	Średni czwarty kwartyl
Zużycie monomeru ¹	1027	1008	1024	1066
Zużycie energii bezpośredniej ²	700	570	720	940
Zużycie energii pierwotnej ³	1420	1180	1490	1840
Zużycie wody ⁴	2.3	1.9	2.3	3.1
Emisje pyłu ⁵	97	56	101	175
Emisje LZO ⁶	2300	650	2160	5750
Emisje ChZT ⁷	67	17	66	168
Odpady obojętne ⁸	2.8	0.5	2.3	8.1
Odpady niebezpieczne ⁹	3.9	3.1	3.9	5.6

1. Zużycie monomeru w kg na tonę produktu (kg / t). Wysoka wartość średniej jest spowodowana niewielką liczbą instalacji w 4. Kwartyłu
2. Energia bezpośrednia w kWh na tonę produktu (kWh / t). Energia bezpośrednia jest zużyciem dostarczanej energii
3. 3. Energia pierwotna w kWh na tonę produktu (kWh / t). Energią pierwotną jest energia obliczona z powrotem do paliw kopalnych. Dla obliczania energii pierwotnej użyto następujących efektywności: energia elektryczna 40% i para 90%
4. Zużycie wody w m³ na tonę produktu (m³/t)
5. Emisje pyłów do powietrza w gramach na tonę produktu (g / t). Pyły obejmują cały pył zgłoszony przez uczestników. Emisje pyłów głównie z suszenia proszku przed wytłaczaniem.
6. Emisje LZO do powietrza w gramach na tonę produktu (g / t). LZO zawierają wszystkie węglowodory i inne związki organiczne, w tym emisje nieorganizowane
7. Emisje ChZT do wody w gramach na tonę produktu (g/t)
8. Odpady obojętne (do składowania) w kg na tonę produktu (kg/t)
9. Odpady niebezpieczne (do przetwarzania lub spalania) w kg na tonę produktu (kg/t)

Tabela 3.11: Dane na temat emisji i zużycia instalacji HDPE.

Ponadto, następujące dane są przekazywane są przez państwo członkowskie (Tabela 3.12):

	Jednostka	Emisja
LZO	g/tona	640 - 670
Pył	g/tona	16 - 30
Odpady	kg/tona	5

Tabela 3.12: Dane na temat emisji instalacji HDPE w Niemczech

[27, Komentarze TWG, 2004].

3.3.4 Polietylen liniowy niskiej gęstości (LLDPE)

Dane nt. poziomów emisji i zużycia, przedstawione w tabeli 3.13, przedstawiają emisje i zużycia z ośmiu instalacji, które zgłosiły swoje dane. Średni wiek tych instalacji wynosi 10 lat, a ich średnia moc w 1999 roku wynosiła 200 kt rocznie.

LLDPE benchmark 1999	Średnia europejska	Średnia najlepsze 50 %	Średni trzeci kwartył	Średni czwarty kwartył
Zużycie monomeru ¹	1026	1015	1031	1043
Zużycie energii Bezpośredniej ²	680	580	655	890
Zużycie energii pierwotnej ³	1150	810	1250	1720
Zużycie wody ⁴	1.8	1.1	1.9	3.3
Emisje pyłu ⁵	27	11	28	58
Emisje LZO ⁶	730	180 - 500	970	1580
Emisje ChZT ⁷	68	39	69	125
Odpady obojętne ⁸	1.3	1.1	1.3	1.7
Odpady niebezpieczne ⁹	2.7	0.8	2.2	6.9

1.	Zużycie monomeru w kg na tonę produktu (kg / t).
2.	Energia bezpośrednia w kWh na tonę produktu (kWh / t). Energia bezpośrednia jest zużyciem dostarczanej energii
3.	Energia pierwotna w kWh na tonę produktu (kWh / t). Energią pierwotną jest energia obliczona z powrotem do paliw kopalnych. Dla obliczania energii pierwotnej użyto następujących efektywności: energia elektryczna 40% i para 90%
4.	Zużycie wody w m ³ na tonę produktu (m ³ /t)
5.	Emisje pyłów do powietrza w gramach na tonę produktu (g / t). Pyły obejmują cały pył zgłoszony przez uczestników
6.	Emisje LZO do powietrza w gramach na tonę produktu (g / t). LZO zawierają wszystkie węglowodory i inne związki organiczne, w tym emisje niezorganizowane. Emisje LZO zależą od rodzaju komonomeru (180 ppm dla C4 i 500 ppm dla C8)
7.	Emisje ChZT do wody w gramach na tonę produktu (g/t)
8.	Odpady obojętne (do składowania) w kg na tonę produktu (kg/t)
9.	Odpady niebezpieczne (do przetwarzania lub spalania) w kg na tonę produktu (kg/t)

Tabela 3.13: Dane na temat emisji i zużycia instalacji LLDPE.

3.3.5 Polipropylen (PP)

Poziomy emisji i zużycia dla produkcji PP nie zostały zgłoszone. W zasadzie, mogą one być uznane za równoważne do porównywalnych procesów PE.

Porównywalnymi procesami PP są:

- tradycyjny proces PP w zawieszynie (zawieszinowy) z procesem zawieszinowym HDPE
- proces PP w fazie gazowej z produkcją LLDPE
- proces PP w zawieszynie (masowy) z nowoczesnym procesem PE w fazie gazowej.

W odniesieniu do efektywności energetycznej procesów PP i PE, należy zauważyć, że zużycie energii jest silnie związane z naturą wytwarzanych polimerów. Na przykład, kopolimery udarowe PP, jak również bimodalne PE, często wymagają dwóch lub więcej reaktorów, co skutkuje wyższym zużyciem w sekcji reaktora. Również wysoka masa cząsteczkowa polimerów wymaga znacznie większych ilości energii w sekcji wytlączania. Dla danego procesu, różnice we właściwościach polimeru mogą spowodować do 20% różnicy w zużyciu energii pomiędzy poszczególnymi instalacjami. Zużycie energii w procesach PP w zawieszynie (zawieszinowym (rozpuszczalnikowym) lub masowym (skroplony monomer)) jest porównywalne z procesem zawieszinowym HDPE.

Energia i poziomy LZO są wyższe w przypadku produkcji folii do kondensatorów, biorąc pod uwagę szczególny charakter procesu i wymagania produktu.

Dane dotyczące zużycia przez proces monomeru HDPE, są nieco inne dla procesu polipropylenu ze względu na zmienną czystość surowców monomeru wykorzystywanych przez instalacje polipropylenu.

Ponadto, produkcja specjalistyczna wpływa na emisję i zużycia danego procesu.

3.3.6 Parametry ekonomiczne dla produkcji polietylenu

Tabela 3.14 przedstawia przegląd kosztów produkcji dla procesów opisanych w produkcji polietylenu. Wszystkie dane zostały znormalizowane dla różnych procesów stosując 600 USD / t, jako cenę surowca dla etylenu i butenu-1. Jak można zauważyć dla wszystkich procesów, wpływ ceny surowca wynosi ok. 80%. Wszystkie wykorzystywane dane są oparte na danych ChemSystem (1996/97 dla LDPE i LLDPE, 1999/2000 dla HDPE) dla nowych dużych instalacji.

Produkt	LDPE	LLDPE	LLDPE	HDPE	HDPE	HDPE
Technologia	Rurowa	W fazie gazowej	Roztworowa	W fazie gazowej	Zawieszona, pętla	Zawieszona naczynie
Komonomer	Brak	Buten-1	Buten-1	Buten-1	Buten-1	Buten-1
Catalyst/initiator	Nadtlenek	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Możliwości (kt/rok)	300	250	250	200	200	200
Całkowity kapitał instalacji (milionów USD)	141	105 - 114	154	90 - 97	108	121 - 138
Koszty produkcji (USD/t)						
Monomer + komonomer	597	603	600	603	600	600
Inne surowce	18	36	36	30	30	30
Media	25	20	28	22	30	28
Koszty zmienne	640	659	664	655	660	658
Koszty bezpośrednie	17	17	21	20	21	23
Koszty przydzielone	17	17	22	19	21	24
Całkowite koszty gotówki	674	693	707	694	702	705
Amortyzacja	59	55	77	59	68	81
Całkowite koszty produkcji	733	748	784	753	770	786

Tabela 3.14: Parametry ekonomiczne produkcji polietylenu.

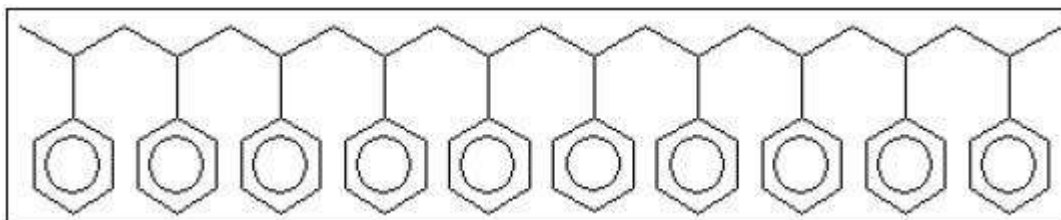
4 POLISTYREN

[3, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001]

4.1 Informacje ogólne

Polistyren należy do grupy standardowych tworzyw termoplastycznych, która obejmuje również polietylen, polipropylen i polichlorek winylu. Ze względu na swoje szczególne właściwości, polistyren może być wykorzystywany w bardzo szerokim zakresie zastosowań.

Styren został po raz pierwszy wyizolowany w 1831 roku przez Bonastre z żywicy drzewa bursztynu. W 1839 roku E. Simon, który również jako pierwszy opisał polimer, nadał monomerowi jego nazwę. Około 1925 r., rozpoczął się rozwój przemysłowego procesu produkcji polistyrenu (struktura molekularna pokazana na rysunku 4.1), praca ta osiągnęła sukces w Niemczech w 1930 roku. W Stanach Zjednoczonych polistyren na skalę przemysłową, wyprodukowano po raz pierwszy w 1938 roku.



Rysunek 4.1: Struktura molekularna polistyrenu.

Polistyren jest zużywany w ilości 16,7 mln t / rok, na całym świecie, z czego 4,2 mln ton / rok jest zużywane w Europie. Średnie tempo wzrostu konsumpcji polistyrenu wynosi 4% na całym świecie i tylko 2,4% w Europie. W tabeli 4.1 przedstawiono roczne zużycie polistyrenu w tym popyt eksportowy regionów świata w 2000 roku.

Region/rok	1980	1990	2000
Europa Zachodnia	1.6	2.5	3.7
Europa Wschodnia	0.1	0.2	0.5
NAFTA	1.3	2.3	4.1
Azji i Pacyfiku	1.7	3.5	6.8
Ameryka Południowa	0.5	0.5	0.6
Afryka, Zachodnia i Środkowa Azja	0.1	0.3	1
Świat	5.3	9.3	16.7

Tabela 4.1: Rozwój zastosowania polistyrenu na całym świecie w mln t / rok.

W praktyce rozróżniane są trzy rodzaje polistyrenu. Przezroczysty i kruchy jest nazywany polistyrenem ogólnego zastosowania (GPPS), biały i matowy, ale stosunkowo elastyczny, modyfikowany kauczukiem polistyren nazywany jest (wysoko) udarowym (IPS lub HIPS). Polistyren ekspandowany lub piankowy (EPS) jest trzecią grupą, którą można tu rozróżnić ze względu na różne techniki produkcji.

4.1.1 Polistyren ogólnego stosowania (GPPS)

GPPS jest twardym, przezroczystym materiałem o wysokim połysku. Najczęściej jest on opisywany jako polistyren ogólnego przeznaczenia (GP), ale używane są także określenia takie jak polistyren standardowy, polistyren normalny, polistyren przezroczysty lub styren

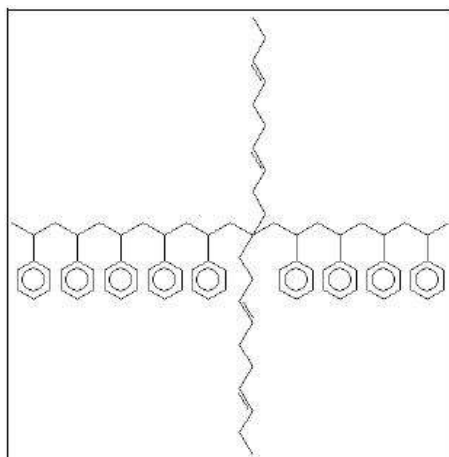
homopolimerowy. W tej sekcji używana jest definicja polistyren (PS) materiał do formowania, zgodnie z ISO 1622-2. Poniżej 100 °C materiały formierskie PS krzepną dając materiał przypominający szkło, z odpowiednią wytrzymałością mechaniczną, dobrymi właściwościami dielektrycznymi i odpornością wobec dużej ilości środków chemicznych w wielu dziedzinach zastosowań. Ponad jego punktem mięknięcia, przezroczysty polistyren mięknie i pozwala na łatwe przetwarzanie żywicy zwykłymi technikami przemysłowymi, takimi jak formowanie wtryskowe lub wytłaczanie.

Materiał formierski PS może zawierać niewielkie ilości środków smarnych (wewnątrz lub na zewnątrz), aby wspomóc przetwarzanie żywicy do użycia końcowego. Dodanie środków antystatycznych, stabilizatorów UV, włókna szklanego lub barwników poprzez mieszanie jest także powszechnie spotykane.

GPPS oferuje doskonałą przejrzystość, formowalność i stabilność cieplną o niski ciężar właściwy - co pozwala na formowanie wtryskowe lub wytłaczanie bardzo ekonomicznych egzemplarzy. Istnieją odmiany dostępnych gatunków z szeroką gamą wyborów, aby zaspokoić potrzeby konsumentów. Główne obszary zastosowań to jednorazowe kubki, małe pojemniki, jednorazowe naczynia kuchenne, opakowania kosmetyczne, osłony przeciwpłyłowe do urządzeń elektronicznych, powłoki dla papierów błyszczących, tace chłodnicze, CD i pudełka do nich, pipety medyczne, szalki Petriego i tacki do mięsa.

4.1.2 Polistyren wysoko udarowy (HIPS)

Właściwości mechaniczne stosunkowo kruchych materiałów formierskich PS, mogą być znacznie ulepszone przez dodanie kauczuków, czyli polibutadienu. Polistyren wysoko udarowy jest również znany jako utwardzany PS lub kauczukowo modyfikowany PS, ISO 2897-2 określa go jako polistyren odporny na uderzenia (IPS). Wczesne procesy produkcji HIPS były oparte na mieszanii materiałów formierskich PS ze składnikami kauczukowymi. Polimeryzacja styrenu w obecności polibutadienu jest jednak o wiele bardziej skuteczna. Ze względu na nie mieszalność polistyrenu i polibutadienu tworzony jest system dwufazowy. Polistyren tworzy fazę ciągłą (matrycę), zaś polibutadien wykonuje fazę rozproszoną (cząsteczki kauczuku). Cząsteczki kauczuku zawierają małe inkluzje polistyrenu. Cząsteczki kauczuku w HIPS mają zazwyczaj średnicę 0,5 - 10 Wm. Tym samym, rozpraszają światło widzialne i przejrzystość materiałów formierskich PS zostaje utracona. Rysunek 4.2 pokazuje strukturę HIPS zawierającą polistyren i łańcuchy polibutadienu. Dodatki powszechnie używane do formowania klas PS mogą również być w mieszane do HIPS. Ponadto, używane są antyoksydanty do stabilizacji kauczuku i dodawane są środki opóźniające palność, dla specjalnych zastosowań PS.



Rysunek 4.2: Struktura molekularna polistyrenu wysoko udarowego.

Polistyren wysoko udarowy (HIPS) ma wiele zastosowań i aplikacji ze względu na łatwość przetwarzania, niskie koszty i wysoką wydajność. Jest konwertowany do produktów metodą wtrysku, wylączania i termoformowania. Główne zastosowania to opakowania, jednorazowe pojemniki i kubki, elektronika, maszynki do golenia, kasety audio i video, Szafki TV, wykładziny chłodnicze, obudowy komputerowe i zabawki. HIPS jest również używany do wytwarzania mieszanek żywic konstrukcyjnych z polioksyfenylenem dla przemysłu motoryzacyjnego.

Tabela 4.2 przedstawia główną produkcję polistyrenu (GPPS i HIPS) w UE-15 w 2000 roku.

Producent	Moc wytw. kt/rok	Lokalizacje
Firma A	470	FR, UK, ES
Firma B	602	BE, DE, ES
Firma C	450	DE, FR, SE
Firma D	630	BE, DE, ES, NL, EL, UK
Firma E	390	IT, BE
Firma F	280	UK, NL

Tabela 4.2: Producenci PS (GPPS + HIPS) w EU-15 w 2000.

4.1.3 Polistyren ekspandowany (EPS)

Techniki wykorzystywane do produkcji ziarenek polistyrenu ekspandowanego (EPS) i ich przetwarzania do pianki polistyrenu ekspandowanego zostały opracowane pod koniec 1940 roku przez firmę BASF, która wprowadziła do obrotu nowy surowiec pod nazwą handlową Styropor. Ze względu na licencje i wygaśnięcie patentów, pojawili się inni producenci surowców i nazwy handlowe. Polistyren ekspandowany jest produkowany przez polimeryzację w zawieszynie styrenu z dodatkiem środków rozdmuchujących. Wynikłe z procesu ziarenka polimeru są następnie przesiewane na ziarenka różnych wielkości. W zależności od przeznaczenia końcowego, mogą być stosowane różne powłoki.

W swojej ostatecznej formie, pianki EPS zawierają w swojej objętości około 95% powietrza. Najważniejszą właściwością pianek EPS jest ich doskonała izolacja termiczna, dobra wytrzymałość i absorpcja wstrząsów nawet przy niskich gęstościach. Podstawowe zastosowania lekkiej sztywnej pianki EPS w Europie znajdują się w branży budowlanej, jako izolacja cieplna ścian, wnek, sufitów, podłóg, piwnic i fundamentów. Deski wykrojone do kształtu z bloków lub formowane odlewniczo przy gęstości zazwyczaj od 10 - 50 kg/m³, są stosowane jako takie lub w kombinacji z innymi materiałami budowlanymi, do produkcji elementów z laminatami, płyt warstwowych, itp.

Sukces pianki EPS jako materiału opakowaniowego jest oparty na jej właściwościach ogólnych, jak również opłacalności. Formowane pudła są jednakowo przydatne do pakowania bardzo czułych instrumentów, kruchej szkła, produktów ceramicznych i ciężkich części maszyn, jak również dla łatwo psujących się produktów spożywczych, takich jak ryby, owoce i warzywa. Opakowania EPS przyczyniły się do wybitnych oszczędności poprzez zmniejszenie uszkodzeń, wagi przesyłek i kosztów pracy.

Tabela 4.3 przedstawia głównych producentów EPS w UE-15 w 2000 roku.

Producent	Moc prod. kt/rok	Lokalizacje
Firma A	228	DE, ES
Firma B	145	FR, DE
Firma C	40	DE
Firma D	90	IT, BE
Firma E	295	FR, NL, UK
Firma F	54	NL
Firma G	50	NL
Firma H	70	FI

Tabela 4.3: Producenci EPS w EU-15 w 2000.

4.2 Zastosowane procesy i techniki w produkcji polistyrenu

4.2.1 Przegląd procesu

Proces wytwarzania polistyrenu wymaga jednego reaktora lub serii reaktorów kontrolowanych przez zestaw parametrów takich jak temperatura, ciśnienie, i współczynnik konwersji. Proces ten wymaga dodania kilku surowców, tj. rozpuszczalnika, inicjatora (opcjonalnie) i środków przenoszenia łańcuchowego do reaktorów w ściśle określonych warunkach. Ciepło reakcji jest usuwane poprzez przeniesienie do nowego przychodzącego surowca i / lub przez odparowanie rozpuszczalnika i / lub przez nośnik ciepła, tj. krążący olej.

Surowy produkt wychodzący z reaktora posiada zawartość substancji stałych wynoszącą od 60 do 90%. Aby usunąć nieprzereagowany monomer i rozpuszczalnik z surowego produktu, jest on podgrzewany do ok. 220 - 260 °C i przeprowadzany przez wysoką próżnię. Jest to tak zwany krok odgazowania związków lotnych i może mieć jeden lub dwa etapy. Wreszcie zostaje zgranulowany oczyszczony polimer wysokiej czystości. Monomer i rozpuszczalnik są usuwane w sekcji odgazowania związków lotnych i poddane recyklingowi w ramach procesu.

4.2.1.1 Właściwości chemiczne produkcji styropianu

Gdy styren ulegnie polimeryzacji, powstaje polistyren. Polimeryzacja styrenu jest reakcją wzrostu łańcuchowego i jest wywoływana znanymi technikami inicjacji, takimi jak ciepło, wolnorodnikowe anionowe lub kationowe dodatki. Produkt - polistyren jest białym polimerem o wysokiej jasności i dobrymi właściwościami fizycznymi i elektrycznymi.

Podczas polimeryzacji, znika wiązanie winylowe cząsteczki styrenu i uwalniane jest ~ 710 kJ / kg ciepła (odpowiednik ciepła z uwodornienia podwójnego wiązania). Gęstość wzrasta z 0,905 g/cm³ czystego monomeru do 1,045 g/cm³ czystego polimeru i jest liniową funkcją do konwersji. Masa cząsteczkowa wzrasta z 104 g / mol monomeru wartości od 200000 do 300000 g / mol polimeru.

Za konwersję monomeru do polimeru, odpowiedzialnych jest pięć różnych reakcji chemicznych. Tymi krokami są:

- inicjacja do tworzenia rodników
- inicjacja łańcuchów
- propagacja wzrostu łańcuchowego
- przeniesienie łańcuchowe
- wygaszenie aktywnych zakończeń łańcuchów.

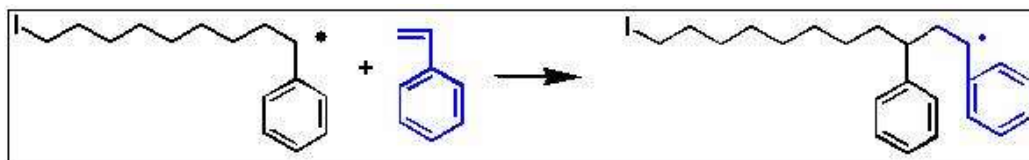
4.2.1.1.1 Inicjacja

Styren jest w stanie przejść spontaniczną polimeryzację pod wpływem ciepła. Może on także wygenerować wystarczającą ilość wolnych rodników, gdy zastosowana jest wystarczająca ilość ciepła. Następnie rodniki te uczestniczą w krokach propagacji z nadmiarem monomerów styrenu, aby stworzyć wysoką masę cząsteczkową polimerów, przy wysokich wskaźnikach konwersji.

Alternatywna metoda inicjowania polimeryzacji styrenu zależy od dodania generatorów wolnych rodników. Stosowane są różne katalizatory, w różnych temperaturach w zależności od ich stopnia rozkładu, ale tylko nadtlenki są szeroko stosowane w przemysłowych procesach produkcyjnych. Inne klasy inicjatorów nie są zazwyczaj łatwo dostępne lub nie są wystarczająco stabilne w warunkach polimeryzacji styrenu.

4.2.1.1.2 Propagacja

Rysunek 4.3 przedstawia mechanizm propagacji w rodnikowej polimeryzacji polistyrenu. Gdy występuje nadmiar monomeru, powtarzany jest dodatek styrenu do końców łańcucha i powstają łańcuchy polimeru. Skład łańcucha polimeru zależy głównie od temperatury i czasu.



Rysunek 4.3: Propagacja łańcuchowa w procesie polistyrenu.

4.2.1.1.3 Transfer łańcuchowy

Podczas transferu łańcuchowego, aktywne wolne rodniki są wymieniane pomiędzy rosnącym łańcuchem i środkiem transferu łańcuchowego. Powoduje to dezaktywację rosnącego łańcucha. Rodnik jest następnie przenoszony przez rozłożony teraz środek transferu łańcuchowego i rozpocznie inny łańcuch polimeru. Środki transferu łańcuchowego są szeroko stosowane w produkcji polistyrenu do regulacji długości łańcucha polimeru, a tym samym przepływu topnienia gotowego produktu. Najpowszechniej stosowanymi środkami transferu łańcuchowego są różne pochodne merkaptanu.

4.2.1.1.4 Wygaszenie

Podczas wygaszania, aktywne wolne rodniki znikają poprzez reakcję z innym rodnikiem i tym samym formują na końcu łańcucha nieaktywne podmioty lub wiązania nienasycone. Wygaszenie rodników jest niezwykle szybką reakcją i wymaga niewiele lub żadnej energii aktywacyjnej.

4.2.1.2 Surowce

4.2.1.2.1 Styren

Czysty styren jest przejrzysty i każda formacja koloru jest zwykle spowodowana przez zanieczyszczenia, takie jak rdza metalu. Styren ma znakomite zdolności, aby łatwo go poddać polimeryzacji za pomocą różnych metod oraz kopolimeryzacji z wieloma różnymi monomerami (akrylanami, metakrylanami, akrylonitrylem, butadienem i bezwodnikiem maleinowym). Dlatego też największe obawy w czasie przechowywania styrenu dotyczą zapobiegania autopolimeryzacji, która jest niekontrolowaną reakcją. Najważniejszymi czynnikami w utrzymaniu

długiego okresu trwałości dla styrenu są: niskie temperatury, odpowiednie poziomy inhibitora, odpowiednie materiały budowlane dla przechowywania i sprzęt do obsługi oraz dobre, podstawowe utrzymywanie porządku.

W celu zahamowania tworzenia polimeru i degradacji z utleniania w czasie transportu, a następnie przechowywania, dodawany jest inhibitor TBC (4-tert-butylcatechol). TBC zapobiega polimeryzacji przez reakcję z produktami utleniania (nadtlenkami tworzącymi wolne rodniki), w obecności niewielkiej ilości tlenu. Poziom inhibitora należy utrzymywać ponad minimalnym stężeniem przez cały czas, który wynosi 4 do 5 ppm. Standardowy poziom TBC to 10 do 15 ppm.

4.2.1.2.2 Inicjatory wolnorodnikowe

Inicjatory wolnorodnikowe są wykorzystywane albo do poprawy wydajności linii, poprzez tworzenie wolnych rodników w niższej temperaturze niż inicjacja termiczna i / lub do poprawy jakości HIPS. Podczas polimeryzacji styrenu, nadtlenki organiczne są zwykle używane w stężeniu niższym niż 1000 ppm.

4.2.1.2.3 Środki transferu łańcucha

Proces transferu łańcucha jest definiowany jako taki, w którym „aktywne centrum jest transferowane z jednej cząsteczki polimeru do innej cząsteczki, pozostawiając poprzednią i nadając tej ostatniej możliwość kolejnego dodawania monomerów”. Cząsteczka, do której transferowana jest aktywność jest środkiem transferu łańcucha. Funkcją transferu łańcucha jest ograniczenie („regulacja”) wagi cząsteczkowej polimeru. Najpowszechniejszymi środkami transferu łańcucha są TDM (t-dodecylomerkaptany) lub NDM (n-dodecylomerkaptany).

4.2.1.2.4 Stabilizatory

Przeciwutleniacze są powszechnie wykorzystywane do ochrony polimerów przed degradacją (zrywaniem łańcuchów) spowodowaną przez reakcję z tlenem atmosferycznym. W warunkach ciągłej polimeryzacji masowej, gdy kauczuk nie jest obecny, stosowanie stabilizatorów w syntezie GPPS nie jest konieczne. Gdy produkowany jest HIPS, żywotność włączonych cząstek kauczuku jest wydłużona poprzez dodanie przeciwutleniaczy.

4.2.1.2.5 Wewnętrzne środki smarne i środki antyadhezyjne

Ze względu na dużą masę cząsteczkową matryca polistyrenu, płynność i podatność PS na przetwarzanie, wymaga dodawania zewnętrznych lub wewnętrznych środków smarnych. Najczęściej używane, wewnętrzne środki smarne, czyli oleje mineralne, są dodawane zarówno podczas polimeryzacji, jak w późniejszej fazie sekcji wykończenia linii produkcyjnych. Stężenie olejów mineralnych w PS, znajduje się pomiędzy 0 - 8%.

W procesie polimeryzacji mogą być również dodawane środki antyadhezyjne, do 0,2%. Najczęściej stosowanym środkiem antyadhezyjnym do form jest stearynian cynku. Zewnętrzne środki smarne mogą być dodawane w trakcie lub po zakończeniu procesu produkcji PS. Najczęściej stosowanymi, zewnętrznymi środkami smarnymi są N-N etylenu bis stearynowego i glikol polietylenowy 400.

4.2.1.2.6 Barwniki

Kilka ppm niebieskiego barwnika dodaje się do GPPS, w celu kontroli kolorów polimeru. Barwniki są zwykle rozpuszczane w styrenie w trakcie przygotowywania surowca i podawane do ciągu polimeryzacji.

4.2.1.2.7 Kauczuk

Główną różnicą między procesami GPPS i HIPS, jest dodanie kauczuku do systemu podawczego. Kauczuki są materiałami stałymi, bezbarwnymi lub w kolorze białym / przezroczystym. Najczęściej, stosowane są dwa różne gatunki kauczuków opartych na polibutadienie: kauczuki cis niskie / średnie i wysokie. Rozpuszczony kauczuk dodaje się na początku procesu polimeryzacji. Końcowe stężenie kauczuku w końcowym HIPS wynosi do 15%.

4.2.2 Proces polistyrenu ogólnego stosowania (GPPS)

4.2.2.1 Opis procesu

Surowce, takie jak styren (potencjalnie oczyszczone) i środki pomocnicze są wprowadzane do reaktora (-ów). Ciąg reaktora zwykle obejmuje reaktory z mieszalnikami (stałe mieszane - CSTR) i / lub reaktory z przepływem tłokowym (PFR).

Styren działa jako rozpuszczalnik reakcji. Ponadto, można dodać do 10% etylobenzenu w celu zapewnienia lepszej kontroli reakcji. Temperatury reaktorów są kontrolowane pomiędzy 110 i 180 °C. Ciśnienie reakcji wynosi do 1 MPa w przypadku PFR i w atmosferycznym lub sub-atmosferycznym ciśnieniu w przypadku CSTR.

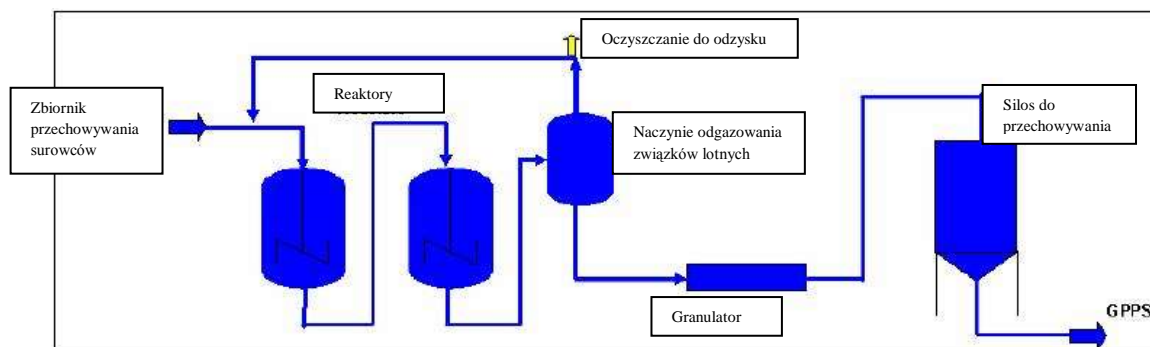
Dodawane są dodatkowe substancje chemiczne do strumienia podawczego lub do reaktorów. Na końcu ciągu reaktora, konwersja monomeru styrenu osiągnie 60 - 90% stałego produktu polistyrenu. Przebiegu procesu przechodzi następnie przez punkt odgazowania związków lotnych, gdzie przechodzi przez jeden lub dwa przedmuchy (jedno lub dwa naczynia odgazowania związków lotnych), aby odseparować polimer od nieprzereagowanych gatunków. Naczynia odgazowania związków lotnych pracują w wysokich temperaturach (220 - 260 °C) i pod wysoką próżnią (<40 mbar).

Pomiędzy dwoma etapami odgazowania związków lotnych, można dodać wtrysk wody (odpędzanie) w celu poprawy usuwania monomeru. Po kondensacji, nieprzereagowany styren i etylobenzen są zawracane do linii podawczej, bezpośrednio przy użyciu pętli recyklingu lub przez zbiornik. W strumieniu tym odbywa się oczyszczanie niepożądanych elementów.

Stopiony polimer jest następnie przenoszony przez głowicę barwnika aby uzyskać pasma, które są cięte (na sucho lub pod wodą) przez granulatory. Po wysuszeniu, granulki są odprowadzane w przenośniku pneumatycznym, a następnie składowane w silosach do pakowania i / lub wysyłki luzem.

Tabelaryczne podsumowanie procesu GPPS przedstawiono w tabeli 4.5.

Schemat przepływu procesu GPPS przedstawiono na rys. 4.4.



Rysunek 4.4: Schemat przepływu pokazujący proces GPPS.

Parametry techniczne

Typ produktu	Polistyren ogólnego stosowania
Typ reaktora	Reaktor z mieszalnikiem ciągłego mieszania i / lub reaktory z przepływem tłokowym
Wymiary reaktora	5 - 120 m ³
Typ polimeryzacji	Polimeryzacja rodnikowa
Ciśnienie polimeryzacji	Do 1 MPa
Temperatura polimeryzacji	110 - 180 °C
Rozcieńczalniki	Styren, etylobenzen
Katalizator	Brak or nadtlenki organiczne
Dodatki	Biały olej, środki transferu łańcuchowego, środki smarne
Konwersja	60 - 90 %

Tabela 4.4: Parametry techniczne GPPS.

	Etap przygotowawczy		Etap reakcji	Etap końcowy			
	Przechowywanie	Oczyszczanie (opcjonalne)	Reaktory	Odgazowanie związków lotnych	Granulator	Przechowywanie	Pakowanie
Cel	Przechowywanie surowców	Usuwanie zanieczyszczeń	Polimeryzacja styrenu	Odzyskiwanie nieprzereagowanego styrenu i rozpuszczalnika	Formowanie granulek polistyrenu	Przechowywanie luzem PS	Pakowanie granulek PS
Wejście	Surowiec	Styren	Roztwór podawanego surowca	PS + nieprzereagowane gatunki	Końcowy PS	Granulki PS	Granulki PS
Wyjście	Surowiec	Styren	PS + nieprzereagowane gatunki	SM oraz rozcieńczalnik + PS	Granulki PS	Granulki PS	Zapakowane granulki PS
Działanie	-	Ciągłe	Ciągłe	Ciągłe	Ciągłe	Wsadowe/ciągłe	Wsadowe/ ciągłe
Pojemność	Od litrów do ton	2 - 5 m ³	Do 120 m ³	Bez ogr.	Bez ogr.	Bez ogr.	Bez ogr.
Więcej szczegółów	NA	Wyczerpany pochłaniacz usunięty lub zregenerowany	CSTR i / lub w PFR w seriach. Ewentualny dodatek chemikaliów	Separacja w próżni. Jedno lub dwa naczynia. Nieprzereagowane gatunki są poddawane recyklingowi	Granulatory + suszarki + klasyfikatory + przenośniki	Nd	Nd
Kluczowe parametry	Temperatura	Kolor styrenu	Temperatura i/lub kontrola ciśnienia	Temperatura i kontrola ciśnienia. Przepływ wody w przypadku odpędzania	Rozmiar granulek	Kontrola poziomu	Waga
Skróty							
GPPS	Polistyren ogólnego stosowania	PFR	Reaktor z przepływem tłokowym	Bez ogr.	Nie istotny		
CSTR	Reaktor z mieszaniem ciągłym	SM	Monomer styrenu	Bez ogr.	Nie dotyczy		
		PS	Polistyren				

Tabela 4.5: Podsumowanie procesu GPPS.

4.2.3 Proces polistyrenu wysoko udarowego (HIPS)

4.2.3.1 Opis procesu

Generalnie, proces jest bardzo podobny do procesu GPPS. Główną różnicą jest dodanie składnika w postaci kauczuku. Kauczuk polibutadienowy w postaci bel po 35 kg bel jest rozdrabniany na małe wiórki. Te wiórki kauczukowe są dodawane do zbiornika rozpuszczania, grawitacyjnie lub za pomocą pneumatycznego przenośnika. Tam, z silnym mieszaniem, wiórki są rozpuszczane w styrenie w celu uzyskania roztworu kauczuku, który może zawierać do 15% kauczuku.

Zazwyczaj do zbiornika rozpuszczania dodawany jest także przeciwutleniacz. Ponadto, mogą być dodawane inne chemikalia, takie jak biały olej, nadtlutki, recyklingowany styren, etylobenzen lub środki transferu łańcuchowego. Następnie rozpuszczona mieszanina jest podawana w sposób ciągły do ciągu reaktora, gdzie ma miejsce polimeryzacja masowa. Chemikalia, które nie zostały dodane do zbiornika rozpuszczania, dodaje się do strumienia podawczego lub bezpośrednio do reaktorów.

Ciąg reaktora zwykle obejmuje reaktor z mieszalnikiem, ciągłego mieszania (CSTR) i / lub reaktory z przepływem tłokowym (PFR). Styrenu się działa jako rozpuszczalnik reakcji. Ponadto dodaje się do 10% etylobenzenu w celu zapewnienia lepszej kontroli reakcji. Temperatury reaktorów znajdują się pomiędzy 110 a 180 °C. Ciśnienie do 1 MPa w PFR, natomiast reakcje w CSTR są przeprowadzane pod ciśnieniem atmosferycznym lub sub-atmosferycznym. Pod koniec ciągu reaktora, konwersja monomeru styrenu osiąga 60 - 90% stałych.

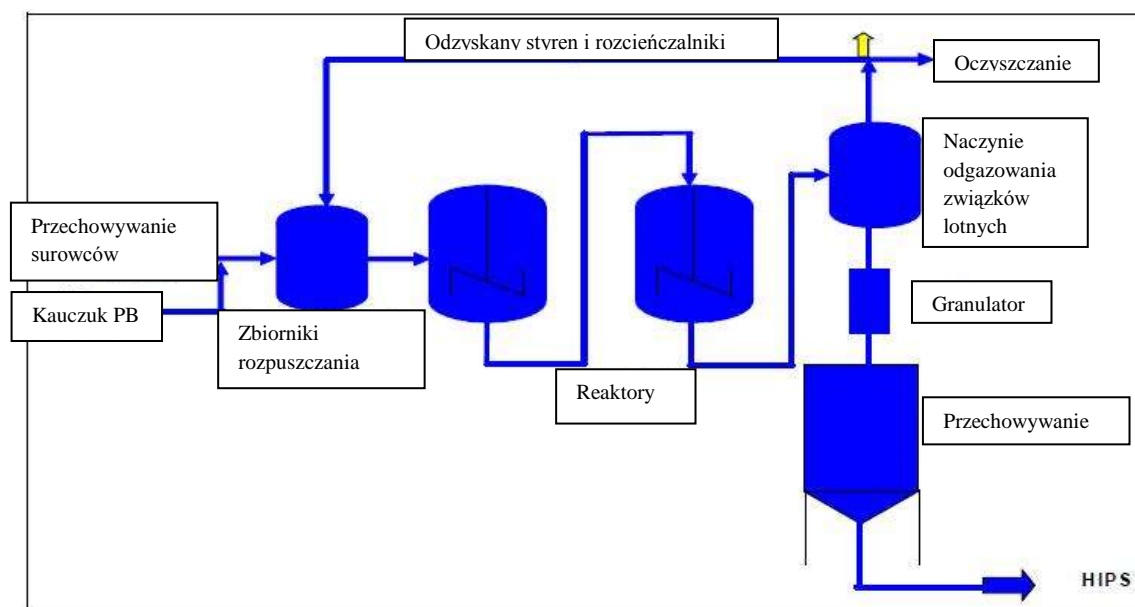
Przebieg procesu przechodzi następnie przez punkt odgazowania związków lotnych, gdzie przechodzi przez jeden lub dwa przedmuchy (jedno lub dwa naczynia odgazowania związków lotnych), aby odseparować polimer od nieprzereagowanych gatunków. Naczynia odgazowania związków lotnych pracują w wysokich temperaturach (220 - 260 °C) i pod wysoką próżnią (<40 mbar).

Pomiędzy dwoma etapami odgazowania związków lotnych, można dodać wtrysk wody (odpędzanie) w celu poprawy usuwania monomeru. Po kondensacji, nieprzereagowany styren i etylobenzen są zawracane do linii podawczej, bezpośrednio przy użyciu pętli recyklingu lub przez zbiornik. W strumieniu tym odbywa się oczyszczanie niepożądanych elementów.

Stopiony polimer jest następnie przenoszony przez głowicę barwnika aby uzyskać pasma, które są cięte (na sucho lub pod wodą) przez granulatory. Po wysuszeniu, granulki są odprowadzane w przenośniku pneumatycznym, a następnie składowane w silosach do pakowania i / lub wysyłki luzem.

Tabelaryczne podsumowanie procesu HIPS przedstawiono w tabeli 4.7.

Schemat przepływu procesu HIPS przedstawiono na rys. 4.5.



Rysunek 4.5: Schemat przepływu pokazujący proces HIPS.

4.2.3.2 Parametry techniczne

Product type	Średnio i wysoko udarowy polistyren
Typ reaktora	Reaktor z mieszalnikiem ciągłego mieszania i / lub reaktory z przepływem tłokowym
Wymiary reaktora	3 - 50 m ³
Typ polimeryzacji	Polimeryzacja rodnikowa
Ciśnienie polimeryzacji	do 1 MPa
Temperatura polimeryzacji	110 - 180 °C
Rozcieńczalniki	Styren, etylobenzen
Katalizator	Brak or nadtlutki organiczne
Dodatki	Polibutadien, biały olej, środki transferu łańcuchowego, środki smarne
Konwersja	60 - 90 %

Tabela 4.6: Parametry techniczne HIPS.

	Etap przygotowawczy			Etap reakcji	Etap końcowy			
	Przechowywanie	Rozdrabniacz	System rozpuszczania	Reaktory	Odgazowanie związków lotnych	Granulator	Przechowywanie	Pakowanie
Cel	Przechowywanie surowców	Rozdrabnianie PB dla produkcji HIPS	Rozpuszczanie PB w styrenie	Polimeryzacja styrenu	Odzyskiwanie nieprzereagowanego styrenu i rozpuszczalnika	Formowanie granulek polistyrenu	Przechowywanie PS luzem	Pakowanie granulek PS
Wejście	Surowiec	Bele do 35 kg	Surowce + dodatki	Roztwór podawanego surowca	PS + nieprzereagowane gatunki	Końcowy PS	Granulki PS	Granulki PS
Wyjście	Raw material	1 or 2 cm size chips	Process feed solution	PS + unreacted species	SM and diluent + PS	Granulki PS	Granulki PS	Zapakowane granulki PS
Działanie	-	Wsadowe/ciągłe	Wsadowe/ciągłe	Ciągłe	Ciągłe	Ciągłe	Wsadowe/ciągłe	Wsadowe/ciągłe
Pojemność	Od litrów do ton	Bez ogr.	Do 120 ton	Do 50 m ³ na reaktor	Bez ogr.	Bez ogr.	Bez ogr.	Bez ogr.
Więcej szczegółów	Nd	Przechowywanie PB + rozdrabniacz + przenośnik	Roztwór PBU w styrenie, dodanie niektórych substancji chemicznych	CSTR i / lub PFR w seriach. Ewentualny dodatek chemikaliów	Separacja w próżni, jedno lub dwa naczynia. Nieprzereagowane gatunki poddawane są recyklingowi.	Granulatory + suszarki + klasyfikatory + przenośniki	Nd	Nd
Kluczowe parametry	Temperatura	Rozmiar wiórków	Temperatura, czas, mieszanie	Temperatura i/lub kontrola ciśnienia	Temperatura i kontrola ciśnienia Przepływ wody w przypadku odpędzania	Rozmiar granulek	Kontrola poziomu	Waga
Skróty								
PBU	Kauczuk polibutadienowy		PFR	Reaktor z przepływem tłokowym		Bez ogr.	Nie istotne	
HIPS	Polistyren wysoko udarowy		SM	styren, monomer		Nd	Nie dotyczy	
CSTR	Reaktor z mieszaniem ciągłym		PS	polistyren				

Tabela 4.7: Posumowanie procesu HIPS.

4.2.4 Proces polistyrenu ekspandowanego (EPS)

4.2.4.1 Opis procesu

Polimeryzacja w zawieszynie, jest nadal najczęściej stosowanym procesem dla wielkoobjętościowej produkcji polistyrenu ekspandowanego. Jest to proces wsadowy, który pozwala na konwersję monomeru styrenu w ekspandowane granulki polistyrenu poprzez rodnikowo inicjowaną polimeryzację. Zazwyczaj styren jest rozpraszany w trakcie mieszania w fazie wodnej zawierającej niektóre środki zawieszinowe i / lub koloidy ochronne i niektóre składniki drugorzędne, takie jak elektrolity. Mogą być stosowane zarówno organiczne jak i mineralne środki zawieszinowe. Nadtlenki organiczne są dodawane do styrenu przed jego dyspersją w fazie wodnej.

Następnie polimeryzacja odbywa się według harmonogramu, który stopniowo podnosi temperaturę mieszaniny reakcyjnej do prawie całkowitej konwersji monomeru do polimeru. Pentan, mieszanina normalna i izopentan, jest dodawany jako środek porotwórczy w trakcie polimeryzacji.

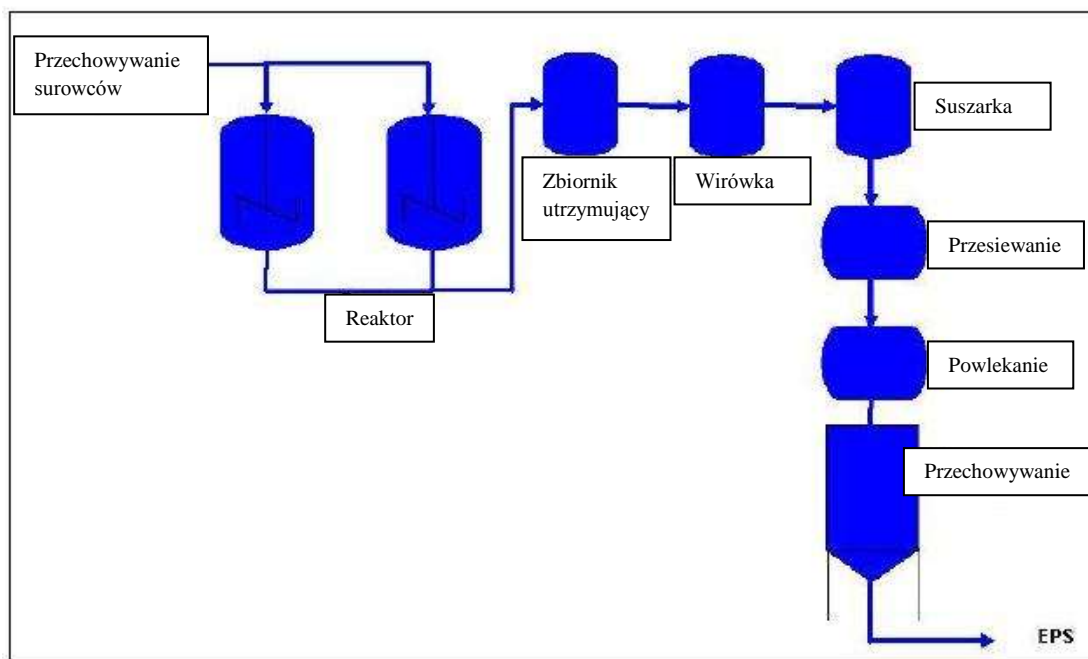
Rodzaj i jakość systemu środka zawieszinowego i profil temperatury reakcji są kluczowe dla zapewnienia dobrej stabilności zawiesziny, rozkładu wielkości granulek i wysokiego współczynnika konwersji. Parametry te mają również wpływ na właściwości produktu końcowego. Związek alifatyczny, bromowany, jest specjalnie dodawany dla produkcji gatunków trudnopalnych.

Na koniec polimeryzacji, zawieszina jest chłodzona, ekspandowane granulki polistyrenu są oddzielane przez wirowanie, przemywane i suszone w stosunkowo niskiej temperaturze, wynoszącej 35 °C.

Następnie, granulki są przesiewane na kilka wielkości odpowiadających różnym potrzebom handlowym i zastosowaniom. W następnym etapie są one powlekane w celu poprawy zarówno cech przetwórczych, jak i końcowych parametrów produktu. Na końcu, te ekspandowane granulki polistyrenu są pakowane do transportu w pojemnikach lub silosach.

Tabelaryczne podsumowanie procesu EPS przedstawiono w tabeli 4.9.

Schemat procesu EPS jest pokazany na rysunku 4.6.



Rysunek 4.6: Schemat przepływu pokazujący proces EPS.

4.2.4.2 Parametry techniczne

Typ produktu	Polistyren ekspandowany
Typ reaktora	Reaktory wsadowe
Wymiary reaktora	20 - 100 m ³
Typ polimeryzacji	Polimeryzacja rodnikowa w zawiesinie wodnej
Ciśnienie polimeryzacji	1 - 2 MPa
Temperatura polimeryzacji	65 - 140 °C
Rozcieńczalniki	Styren
Katalizator	Nadtlenki organiczne
Dodatki	Środki zawieszinowe, dodatki powlekające, związki bromowane
Konwersja	>99 %

Tabela 4.8: Parametry techniczne EPS.

	Etap reakcji		Etap końcowy					
	Przechowywanie	Reaktor	Wirówka	Suszenie	Przesiewanie	Powlekanie	Przechowywanie	Pakowanie
Cel	Przechowywanie surowców	Polimeryzacja styrenu	Separacja zawiesiny	Suszenie granulek	Separacja rozmiarowa granulek EPS	Powlekanie powierzchni granulek	Przechowywanie luzem EPS	Pakowanie granulek EPS
Wejście	Surowiec	Roztwór wsadu surowca	EPS + woda + nieprzereagowane surowce	Wilgotne granulki EPS	Suche granulki EPS	Suche i odseparowane granulki EPS	Granulki EPS	Garnulki EPS
Wyjście	Surowiec	EPS + woda	Wilgotne granulki EPS + woda	Suche granulki EPS	Suche i odseparowane granulki EPS	Suche, odseparowane i powleczone granulki EPS	Granulki EPS	Zapakowane granulki EPS
Działanie	Wsadowe/ciągłe	Wsadowe	Ciągłe	Ciągłe	Ciągłe	Wsadowe/ciągłe	Wsadowe/ciągłe	Wsadowe/ciągłe
Pojemność	Od litrów do ton	Do 100 m na reaktor	1 do 30 m ³ /h	Bez ogr.	Bez ogr.	Bez ogr.	Bez ogr.	Bez ogr.
Więcej szczegółów	Nd.	CSTR, możliwe dodanie chemikaliów	Separuje wodę od zawiesiny	suszarka pneumatyczna, suszarka fluidyzacyjna	Kilka warstw sit	CSTR	Nd.	Nd.
Kluczowe parametry	Temperature	Temperatura i/ lub ciśnienie	Pojemność, prędkość	Temperatura, pojemność i czas przebywania	Rozmiar siatki	Temperatura, efektywność mieszania	Kontrola poziomu	Waga
Skróty								
SM	Monomer styrenu							
EPS	Polistyren rozszerzalny	Bez ogr.	Nie istotne					
CSTR	Reaktor z mieszaniem ciągłym	Nd.	Nie dotyczy					

Tabela 4.9: Podsumowanie procesu EPS.

4.3 Aktualne poziomy emisji i zużycia

[3, APME, 2002]

4.3.1 Polistyren ogólnego stosowania (GPPS)

Wartości przedstawione w tabeli 4.10 nie są reprezentatywne dla jednej danej technologii. Są one reprezentatywne dla różnych technologii stosowanych do produkcji GPPS w Europie. Różnice pomiędzy zakładami występują ze względu na różnice w technologii, rzeczywistą skalę sprzętu i działalność przemysłową.

Podane wartości odnoszą się do poziomów emisji i zużycia dla produkcji jednej tony produktu.

	Jedn ostki	Najwyższa średnia 50 %	Średnia europejska	Wartość maksymalna
Emisje do powietrza				
Pył	g	2	4	7
LZO, ogółem	g	85	120	300
Emisje do wody				
ChZT ¹	g	30	40	100
BZT ¹	g		20	40
Zawiesina ciał stałych ¹	g		10	20
Węglowodory ogółem ¹	g	1.5	4	7
Ścieki ²	t	0.8	1.1	6
Woda oczyszczająca z wieży chłodzącej	t		0.5	0.6
Odpady stałe				
Niebezpieczne	kg	0.5	0.6	1.3
Inne niż niebezpieczne	kg	2	4	5
Nakłady				
Energia ogółem	GJ		1.08	1.80
Styren	t		0.985	1.020
Etylobenzen	t		-	0.102
Olej mineralny	t		0.02	0.06
Woda chłodząca (obieg zamknięty)	t		50	100
Woda technologiczna	t		0.596	0.600
Azot	t		0.022	0.050
Rozcieńczalnik	t		0.001	0.001
Dodatki	t		0.005	0.010

1) Wartości emisji w wodzie są mierzone po zakończeniu przetwarzania. Instalacja oczyszczania ścieków może znajdować się wewnątrz zakładu lub w scentralizowanej lokalizacji. Wartości te niekoniecznie są skorelowane, ponieważ wszystkie one reprezentują wartości średnie emisji. Każdy zakład emituje zgodnie z lokalnymi pozwoleniami i specyfikacjami określonymi dla danego zakładu. Przetwarzanie ścieków może być wymagane zgodnie z lokalnymi przepisami.
2) Nie obejmuje wody oczyszczającej z wieży chłodzącej.

Tabela 4.10: Dane nt. emisji i zużycia, na tonę produktu, z zakładów GPPS.

Tabela 4.11 pokazuje źródło emisji i odpadów podczas produkcji GPPS.

	Etap przygotowawczy		Etap reakcji	Etap końcowy			
	Przechowywanie	Oczyszczanie (opcjonalnie)	Reaktory	Odgazowanie związków lotnych	Granulator	Przechowywanie	Pakowanie
Gaz	Azot naładowany LZO	Azot naładowany LZO	Azot naładowany LZO	Przecieki	Opary	Pył PS	Pył PS
Płyn	-	Zrzut wody i styrenu	Ślady wody	Ślady wody. Recykling oczyszczania pętli (styren + niepożądane gatunki)	Oczyszczanie wody z granulatora	-	-
Odpad stały	Pył i pakowanie chemikaliów)	Wyczerpany pochłaniacz (jeśli nie zregenerowany)	Próbki		Skrawki, pył ze zmiatania PS	Pył ze zmiatania PS	Straty z pakowania

Tabela 4.11: Źródła emisji w procesach GPPS.

4.3.2 Polistyren wysoko udurowy (HIPS)

Wartości przedstawione w tabeli 4.12 nie są reprezentatywne dla jednej danej technologii. Są one reprezentatywne dla różnych technologii stosowanych do produkcji GPPS w Europie. Różnice pomiędzy zakładami występują ze względu na różnice w technologii, rzeczywistą skalę sprzętu i działalność przemysłową. Podane wartości odnoszą się do poziomów emisji i zużycia dla produkcji jednej tony produktu.

	Jedn ostka	Najwyższa średnia 50 %	Średnia europejska	Wartość maksymalna
Emisje do powietrza				
Pył	g	2	4	7
LZO, ogółem	g	85	120	1000
Emisje do wody				
ChZT ¹	g	30	40	100
BZT ¹	g		20	40
Zawiesina ciał stałych ¹	g		10	20
Węglowodory ogółem ¹	g	1.5	4	7
Ścieki ²	t	0.8	1.1	6
Woda oczyszczająca Wieży chłodniczej	t		0.6	0.6
Odpady stałe				
Niebezpieczne	kg	0.5	0.6	1.3
Inne niż niebezpieczne	kg	3	4	10
Nakłady				
Energia ogółem	GJ		1.48	1.80
Styren	t		0.915	1.020
Etylobenzen	t		-	0.102
Olej mineralny	t		0.02	0.06
Kauczuk	t		0.07	0.12
Woda chłodząca (obieg zamknięty)	t		50	100
Woda technologiczna	t		0.519	0.600
Azot	t		0.010	0.050
Rozcieńczalnik	t		0.001	0.001
Dodatki	t		0.005	0.006
<p>1) Wartości emisji w wodzie są mierzone po zakończeniu przetwarzania. Instalacja oczyszczania ścieków może znajdować się wewnątrz zakładu lub w scentralizowanej lokalizacji. Wartości te niekoniecznie są skorelowane, ponieważ wszystkie one reprezentują wartości średnie emisji. Każdy zakład emituje zgodnie z lokalnymi pozwoleniami i specyfikacjami określonymi dla danego zakładu. Przetwarzanie ścieków może być wymagane zgodnie z lokalnymi przepisami.</p> <p>2) Nie obejmuje wody oczyszczającej z wieży chłodzącej.</p>				

Tabela 4.12: Dane nt. emisji i zużycia, na tonę produktu zakładów HIPS.

Tabela 4.13 pokazuje źródło emisji i odpadów podczas produkcji HIPS.

	Etap przygotowawczy			Etap reakcji	Etap końcowy			
	Przechowywanie	Rozdrabniarka	System rozpuszczania	Reaktory	Odgazowanie związków lotnych	Granulator	Przechowywanie	Pakowanie
Gaz	Azot naładowany LZO	Azot naładowany LZO	Azot naładowany LZO	Azot naładowany LZO	Przecieki	Opary	Pył PS	Pył PS
Plyn	-	-	-	Ślady wody	Ślady wody. Recykling oczyszczania pętli (styren + niepożądane gatunki)	Oczyszczanie wody z granulatora	-	-
Odpady stałe	Pył i pakowanie (chemikaliów)	Pakowanie PB i chemikaliów		Próbki		Skrawki, pył ze zmiatania PS	Pył ze zmiatania PS	Straty z pakowania

Tabela 4.13: Źródła emisji w procesach HIPS.

4.3.3 Polistyren ekspandowany (EPS)

Wartości przedstawione w tabeli 4.14 nie są reprezentatywne dla jednej danej technologii. Są one reprezentatywne dla różnych technologii stosowanych do produkcji GPPS w Europie. Różnice pomiędzy zakładami występują ze względu na różnice w technologii, rzeczywistą skalę sprzętu i działalność przemysłową. Podane wartości odnoszą się do poziomów emisji i zużycia dla produkcji jednej tony produktu.

	Jednostka	Najwyższa średnia 50 %	Średnia europejska	Wartość maksymalna
Emisje do powietrza				
Pył	g	30	30	125
Pentan	g	1000	2500	8000
LZO ¹	g	600	700	3500
Emisje do wody				
ChZT ²	g			4600
Ciała stałe ogółem ²	g			8000
Węglowodory ogółem ²	g			40
Rozpuszczone ciała stałe	g		0.3	0.4
Ścieki ²	t	5	6	9
Woda oczyszczająca wieży chłodniczej	t		1.7	2.5
Fosforany jako P ₂ O ₅ ²	g			20
Odpady				
Niebezpieczne	kg	3	3	12
Inne niż niebezpieczne	kg	6	8	17
Nakłady				
Energia ogółem	GJ		1.8	2.5
Styren	t		0.939	0.960
Etylobenzen	t		-	0.096
Pentan	t		0.065	0.070
Woda chłodząca (obieg zamknięty)	t		17	70
Woda technologiczna	t		2.1	6.0
Azot	t		0.01	0.3
Dodatki	t		0.03	0.03
1) Wartości emisji w wodzie są mierzone po zakończeniu przetwarzania. 2) Instalacja oczyszczania ścieków może znajdować się wewnątrz zakładu lub w scentralizowanej lokalizacji. Wartości te niekoniecznie są skorelowane, ponieważ wszystkie one reprezentują wartości średnie emisji. Każdy zakład emituje zgodnie z lokalnymi pozwoleniami i specyfikacjami określonymi dla danego zakładu. Przetwarzanie ścieków może być wymagane zgodnie z lokalnymi przepisami.				

Tabela 4.14: Dane nt. emisji i zużycia, na tonę produktu, z zakładów EPS.

Tabela 4.15 pokazuje źródło emisji i odpadów podczas produkcji EPS.

	Przechowywanie	Etap reakcji		Etap końcowy				
		Reaktor	Wirówka	Suszenie	Przesiewanie	Powlekanie	Przechowywanie	Pakowanie
Gaz	Styren	Pentan	Pentan	Pentan, pył	Pentan, pył	Pentan, pył	Pentan, pył	Pentan, pył
Plyn	-	-	Ścieki w tym dodatki	-	-	-	-	
Odpady stałe	Pył, materiał do pakowania	-	-	Pył	Pył	Pył	Pył	Pył oraz pył z zmiatania

Tabela 4.15: Źródła emisji w procesach EPS.

5 POLICHLOREK WINYLU

[11, EVCM, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Uniwersytet w Stuttgarcie, 2000, 26, Włochy, 2004]

5.1 Informacje ogólne

PVC, polichlorek winylu, jest jednym z trzech polimerów o najwyższym wolumenie, nieco w tyle za polietylenem i polipropylenem. Jest on stosowany w większości sektorów przemysłowych (np. opakowaniowym, motoryzacyjnym, budownictwa, rolnictwa, opieki medycznej). Typowymi właściwościami własnymi PVC są:

- wytrzymałość / sztywność na koszt jednostki gdy nieplastyfikowany
- lekkość
- nieprzepuszczalność
- obojętność chemiczna i biologiczna
- łatwość konserwacji
- trwałość
- niska naturalna palność
- wskaźnik koszt / wydajność.

Ogólnie rzecz biorąc, istnieją trzy różne procesy stosowane w produkcji PVC:

- proces w zawiesinie
- proces w emulsji
- proces w masie (blokowy).

Współistnienie procesów w zawiesinie i emulsji występuje głównie ze względu na bardzo różne cechy morfologiczne cząstek PVC. Z jednej strony, specyfika emulsyjnego-PVC (E-PVC) jest wymagana dla kilku konkretnych zastosowań i daje przewagę w kilku innych. Z drugiej strony, proces w zawiesinie jest lepiej dostosowany do produkcji na dużą skalę ograniczonej liczby gatunków. Dlatego też, niezbędne jest aby produkować znaczną część PVC w procesie emulsji w celu zaopatrzenia konkretnych rynków, dla których PVC w zawiesinie nie jest odpowiednie.

Proces w masie (lub blokowy) w ostatnich latach stracił znaczenie i dlatego nie będzie omówiony w tym dokumencie.

W 1999 roku łączna moc produkcyjna dla polichloru winylu w Europie Zachodniej wynosiła 6 100 000 ton. Z tego 800 000 ton zdolności produkcyjnych należało do procesu w emulsji, pozostała część to proces w zawiesinie lub w masie, proces w zawiesinie jest zdecydowanie dominujący.

Dane z Europy Zachodniej można porównać do, np. łącznej zdolności produkcyjnej polichloru winylu w Ameryce Północnej, która wynosi 7,9 mln ton, ale z tej mocy produkcyjnej, tylko 300 000 ton należy do emulsyjnego-PVC. Przyczyny tego niższego odsetka są zasadniczo historyczne, jako, że pierwsze zdolności produkcyjne PVC na świecie, zostały ustanowione w Europie, a nie w Ameryce Północnej i niemal wyłącznie w oparciu o proces w emulsji.

PVC jest produkowany głównie jako homopolimer. W kopolimerach PVC, największe objętości mają kopolimery szczepione dla zastosowań wysoko uderowych i są włączone w zakres tego dokumentu. Inne kopolimery PVC są specjalistycznymi o niskich objętościach i dlatego nie są omówione w tym dokumencie.

Pozostałymi, głównymi obszarami produkcji PVC są: Azja (10,1 mln ton, z czego 2.6 produkowane w Japonii i 2,5 w Chinach), Europa Wschodnia (2,2 mln), Ameryka Południowa (1,3), Bliski Wschód (0,9) i Afryka (0,4). Łączne szacunkowe, światowe zdolności produkcyjne w 1999 roku wynosiły 28 700 000 ton.

W tabeli 5.1 przedstawiono dane produkcyjne dla Europy Zachodniej.

Rok	2000	2001	2002
Produkcja	5569 kt	5704 kt	5792 kt

Tabela 5.1: Zachodnioeuropejska produkcja PVC.

W Europie Zachodniej główne zakłady produkcyjne dla E-PVC znajdują się we Francji, Niemczech, Włoszech, Norwegii, Portugalii, Hiszpanii, Szwecji i Wielkiej Brytanii. Ponadto, polimer w zawieszynie (S-PVC) jest również wytwarzany w Belgii, Finlandii, Grecji i Holandii.

W nowych państwach członkowskich UE, główne instalacje do produkcji S-PVC znajdują się w Republice Czeskiej, Polsce, Węgrzech i Słowacji [27, Komentarze TWG, 2004].

Tabela 5.2 pokazuje, obiekty produkcyjne w Europie dla PVC, w tym ich zdolności produkcyjne w 1999 roku. Wszystkie podane wartości są wyrażone w kt / rok.

Kraj	Obiekt	S-PVC	E-PVC	PVC w masie	kopolimer
Belgia	Antwerpia	120			
	Jemeppe	300			
Finlandia	Porvoo	95			
Francja	St Auban	40	55		30
	Balan	180			
	Brignoud	90	30		
	St-Fons			200	
	Mazingarbe	220			
	Berre	220			
	Tavaux	230	60		
Niemcy	Ludwigshafen	170	15		
	Schkopau	90	45		
	Wilhelmshaven	330			
	Rheinberg	140	40		
	Marl	140	110	50	
	Burghausen	96	59		25
	Gendorf	10	88		25
Włochy	Hurth	114			
	Merkenich	110	43		
	Porto Marghera	180			

	Porto Torres		55		
	Ravenna	205			
Holandia	Beek	215			
	Pernis	300			
Norwegia	Porsgrunn	85	20		
Portugalia	Estarreja	135	10		
Hiszpania	Vilaseca + Monzon	199*	199*		
	Hernani	35*	35*		
	Martorell	240*	240*		
Szwecja	Stenungsund	120	50		
UK	Barry	125			
	Hillhouse		40		
	Runcorn	105			
	Aycliffe	175			
Rep. Czeska	Neratovice	130			
Węgry	Kazincbarcika	330			
Polska	Włocławek	300			
	Oświęcim		37		
Słowacja	Nováky	30	55		
Ogółem		5604	1286	250	80
Uwaga: Produkcja PVC w Antwerpii została zaprzestana w 2001					
* całkowita produkcja, E-PVC + S-PVC					

Tabela 5.2: Obiekty produkcyjne w Europie i możliwości prod. w kilotonach, dla roku 1999.

Zdecydowana większość polimerów w zawieszynie jest używana w zastosowaniach przetwarzania ze stapianiem, gdzie polimer jest topiony i formowany, na przykład przez wytłaczanie lub wtrysk, aby wyprodukować przedmioty takie jak rury, towary związane z wodą deszczową, ramy okienne i osłony kabli. Polimery emulsyjne ogólnego stosowania są stosowane w tych samych procesach stapiania, w szczególności w sztywnych profilach, gdzie wymagany jest wysoki połysk i gładkość powierzchni, na przykład dla rolet okiennych i poręczy schodowych.

Dla odmiany polimery w paście są rozpraszane przed użyciem w plastyfikatorze, takim jak dietyloheksyl, aby wytworzyć smarną, możliwą do rozpylania mieszanę, znaną jako plastizol. Plastizol ten jest rozkładany lub spryskiwany na zimno, przed jego utwardzeniem za pomocą ciepła. Typowe zastosowania to: wykładziny podłogowe, pokrycia ścienne i uszczelniacze podwozi samochodowych. Bardzo małe objętości specjalistycznych polimerów emulsyjnych są wykorzystywane do spiekania na separatory baterii dla ołowianych cel w akumulatorach.

5.2 Zastosowane procesy i techniki w produkcji polichlorku winylu

5.2.1 Surowce

5.2.1.1 Monomer chlorku winylu (VCM)

PVC jest produkowane przez polimeryzację chlorku winylu (VCM), który z kolei jest produkowany przez kraking termiczny chlorku etylenu (EDC). Chlor stosowany w produkcji EDC otrzymany jest z soli kuchennej (NaCl) poprzez elektrolizę, więc 43% masy PVC pochodzi z ropy naftowej.

W chlorku winylu występują różne śladowe zanieczyszczenia, pewna ich liczba, jak 1,3 butadien i acetylen monowinyl mogą mieć negatywny wpływ na kinetykę polimeryzacji, nawet przy bardzo niskich poziomach (mg na kg) i dlatego muszą być ściśle kontrolowane. Jakakolwiek niereaktywna ciecz o znacznie wyższej temperaturze wrzenia niż chlorek winylu, jak np. EDC i pozostała w VCM, znajdzie się w ściekach, ponieważ środki przeznaczone do usuwania VCM nie będą w stanie ich usunąć.

5.2.1.2 Media w kontakcie z płynami technologicznymi

- azot: używany do płukania i zubożniania
- para: do wody i lateksu / odpędzania w zawieszynie, do podgrzewania reakcji i oczyszczania sprzętu
- powietrze używane do suszenia
- woda.

5.2.1.3 Chemikalia technologiczne

- woda technologiczna, stosowana w celu rozproszenia VCM podczas polimeryzacji, aby rozcieńczyć zawieszinę lub lateks i w razie potrzeby do spłukiwania sprzętu
- środki powierzchniowo czynne, emulgatory i koloidy ochronne stosowane do wytwarzania i stabilizacji dyspersji monomeru i PVC w wodzie technologicznej, zwykle około 1 kg / t w zawieszynie około 10 kg / t w emulsji [27, Komentarze TWG, 2004].
- inicjatory polimeryzacji, takie jak nadtlenki organiczne lub nadestry, zazwyczaj poniżej 1 kg / tonę VCM
- chemikalia w celu zatrzymania reakcji, takie jak powstrzymujące fenole, zazwyczaj poniżej 1 kg / tonę VCM
- środki przeciwporostowe stosowane w celu zminimalizowania tworzenia się polimeru na ścianach reaktora
- substancje chemiczne używane do modyfikacji właściwości produktu końcowego, na przykład kopolimery w celu zwiększenia wydajności oddziaływania.

5.2.2 Dostawy VCM, przechowywanie i rozładunek

Do zaopatrywania samodzielnych zakładów PVC, gdy odległość jest niewielka, gaz VCM może być transportowany przez specjalne rury. Na dłuższych dystansach używane są statki, kolej lub ciężarówki. Większość zakładów PVC posiada obiekty magazynowe i wyładunku dla VCM. Magazynowanie VCM może odbywać się pod ciśnieniem lub w warunkach chłodniczych pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego. Dla obiektów wyładunkowych, na ogół zapewniona będzie równowaga wsteczna pomiędzy przechowywaniem i transportem, pozwalając na zmniejszenie emisji.

5.2.3 Polimeryzacja

5.2.3.1 Popularne właściwości

Dla obu procesów, w emulsji i zawieszeniu, gaz VCM jest polimeryzowany w wodnym medium. Na początku każdej polimeryzacji, reaktor jest ładowany wodą i innymi dodatkami. Jeśli faza gazowa zawiera powietrze atmosferyczne, to musi ono być odprowadzone do powietrza. Potrzebę odpowietrzania można zmniejszyć za pomocą niektórych technologii, takich jak zamknięta pokrywa [27, Komentarze TWG, 2004]. Często używana jest pompa próżniowa w celu zapewnienia niskich poziomów pozostałości tlenu. Wolna przestrzeń dla gazu może być również oczyszczona gazem obojętnym (azot). Następnie do reaktora dodaje się monomer.

Reakcje polimeryzacji są egzotermiczne, tym samym reaktory muszą być wyposażone w instalacje chłodnicze. Ciśnienie w reaktorze zazwyczaj znajduje się w zakresie 0,4 - 1,2 MPa, zaś temperatura reakcji w zakresie od 35 - 70 °C. Pod koniec reakcji, 85 - 95% VCM jest konwertowane do PVC.

Nieprzekonwertowany VCM jest wentylowany (odprowadzany) do pojemnika gazu lub bezpośrednio do jednostki odzysku VCM, przed operacjami odpędzania. Celem jest zmniejszenie ciśnienia do niemal atmosferycznego. Ze względu na obecne w mieszaninie wody PVC środki powierzchniowo czynne lub emulgatory, zawartość reaktora jest narażona na pianę w trakcie tego procesu wentylacyjnego, szczególnie w procesie w emulsji. To usunięcie nieprzereagowanego monomeru może być dokonywane w naczyniu polimeryzacji, bądź w zbiorniku przedmuchu. Niektóre typy naczyń będą odpowiednio wyposażone, aby wyłapać jakiegokolwiek przeniesienie w razie jego wystąpienia.

5.2.3.2 Proces PVC w zawiesinie

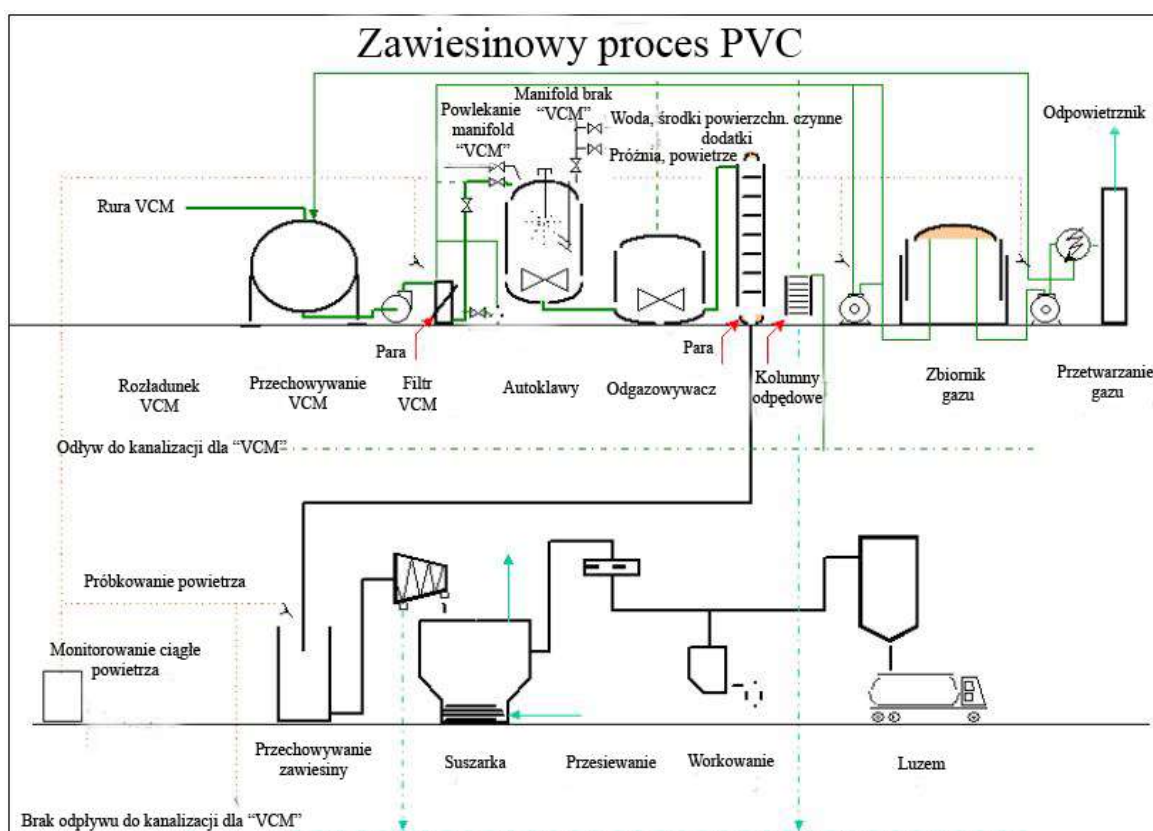
W procesie PVC (S-PVC) w zawiesinie, produkowana jest zawiesina cząstek PVC, o średniej wielkości cząstek od 50 do 200 mikrometrów. Poza wielkością cząstek, zasadnicze różnice pomiędzy gatunkami S-PVC wynikają ze średniej długości łańcuchów polimerowych i z porowatości cząstek. PVC w zawiesinie jest zawsze produkowany wsadowo w mieszalniku.

Monomer jest rozproszony w wodzie zdemineralizowanej przez połączenie mechanicznego mieszania i środków powierzchniowo czynnych. Częściowo zhydrolizowane octany winylu są najbardziej rozpowszechnionym typem środka zawiesinowego. Polimeryzacja odbywa się wewnątrz kropelek VCM pod wpływem rozpuszczalnych inicjatorów VCM, takich jak nadestry, nadwęglany lub nadtlenki. Powstaje faza stała podstawowych cząstek PVC. Cząsteczki PVC obecne na końcu procesu polimeryzacji, są wynikiem kompleksowego łączenia takich cząstek pierwotnych, nadając S-PVC jego charakterystyczny „Kalafiorowy” aspekt pod mikroskopem optycznym.

Podczas polimeryzacji pewne polimery mają również tendencję do formowania się na ścianie reaktora. Techniczne ulepszenia ograniczają obecnie takie formowanie, tak że nie jest już konieczne otwieranie reaktora po każdej partii do wizualnej kontroli i w razie potrzeby mechanicznego czyszczenia. W tej tak zwanej technologii „zamkniętego reaktora”, częstotliwość otwierania reaktora może zostać obniżona do poziomu poniżej raz na 100 partii, w zależności od gatunku.

W starszej technologii „otwartego reaktora” reaktory otwierane są po każdej partii do kontroli i czyszczenia w razie potrzeby, a także do ładowania dodatków.

Na rysunku 5.1 pokazany jest schemat procesu PVC w zawieszinie.



Rysunek 5.1: Schemat przepływu procesu S-PVC.

5.2.3.3 Proces PVC w emulsji

W procesach w emulsji, produkowany jest wodny lateks z PVC, posiadając średnią wielkość cząstek (wagowo) pomiędzy 0,1 i 3 mikrometrów. Dla zastosowań polimeru w postaci pasty lub plastizolu dokładny rozkład wielkości cząstek lateksu uzyskany w procesie polimeryzacji będzie w dużej mierze określał reologię plastizolu, gdy polimer jest ponownie rozpraszany w plastyfikatorze. Bardzo wąski rozkład spowoduje powstawanie plastizoli pseudoplastycznych (lepkość zmniejsza się z szybkością ścinania), inne rozkłady mogą dać profile reologiczne, z zakresem od cieczy dylantacyjnej (lepkość rośnie wraz z ścinaniem) do newtonowskiej (ścinanie nie ma wpływu na lepkość).

E-PVC jest produkowane głównie przez trzy procesy polimeryzacji: wsadowe w emulsji, ciągle w emulsji i w mikrozwieszinie. Wszystkie te procesy wykorzystywane są do produkcji szerokiego zakresu wielkości cząstek lateksu, a tym samym reologii plastizolu. Różne zastosowania pasty, wymagają różnych profili reologicznych. Proces w mikrozwieszinie celowo wytwarza lateksy ze znaczną zawartością grubszych cząstek.

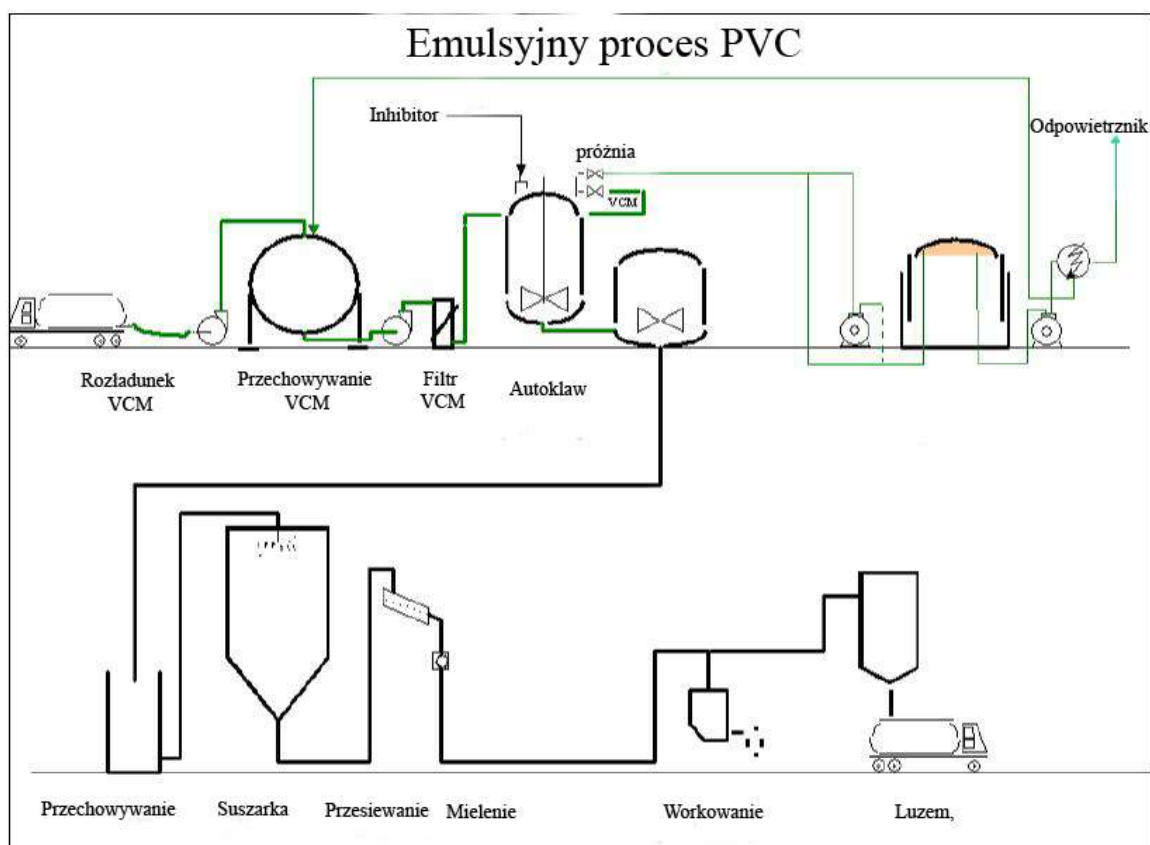
W procesie wsadowym w emulsji, VCM jest rozproszone za pomocą emulgatora, zwykle sól sodowa kwasu alkilo lub arylo sulfonowego lub siarczanu alkilowego. Polimeryzacja odbywa

się w interfejsie wody VCM, za pomocą inicjatora rozpuszczalnego w wodzie, takiego jak nadsiarczan metalu alkalicznego. Często używany jest system redoks z udziałem miedzi i środka redukującego. Ten rodzaj procesu tworzy wąski, jednomodalny lateks o niewielkich rozmiarach (ok. 0,2 mikrometra). Taki lateks, jeśli wysuszony, blisko swojej temperatury przejścia w szkło, aby wyprodukować twarde, sypki proszek, jest doskonały dla celów ogólnego wykorzystania i polimerów separatora baterii. Jednakże, gdy wysuszony w niższych temperaturach, aby produkować polimery w paście, powstałe plastizole posiadają wysoką lepkość i są wyraziście pseudoplastyczne w swojej naturze, odpowiednie dla natryskiwania podwozi samochodowych oraz do powlekania tkanin, ale nieodpowiednie dla większości zastosowań plastizolu. Te wymagają plastizoli o małej lepkości z reologią newtonowską, lub tylko nieznacznie pseudoplastycznych. Podczas polimeryzacji wsadowej w emulsji, te ostatnie rodzaje polimerów są produkowane przez naładowanie reaktora na początku procesu, lateksem początkowym, wyprodukowanym w poprzedniej partii. Podczas drugiego procesu polimeryzacji, pozwala się na wzrost tego lateksu początkowego, jak również na formowanie nowych cząstek, powodując dwumodalny rozkład wielkości cząstek. Reologia może być kontrolowana poprzez dostosowanie stosunku ilości i wielkości dwóch rodzin.

W odmianie polimeryzacji w emulsji, proces może być prowadzony w sposób ciągły, w którym świeże VCM, emulgatory i inicjator są wprowadzane do reaktora, zaś lateks PVC jest wycofywany w sposób ciągły. Takie procesy często wymagają większej ilości emulgatorów niż procesy wsadowe. Wytwarzają one lateksy o szerokim rozkładzie wielkości cząstek, a tym samym niską lepkość plastizolu odpowiedniego do szerokiego zakresu zastosowań, ale wyższe poziomy emulgatora będą wyklucza je z zastosowań, w których ważna jest absorpcja wody lub klarowność powłoki końcowej. Alternatywnym podejściem dla produkcji lateksu o szerokim rozkładzie wielkości cząstek jest polimeryzacja w mikrozawiesinie. W tym procesie używany jest, inicjator taki jak nadtlenuk lauroilu, który bardzo dobrze rozpuszcza się w VCM, ale jest zasadniczo nierozpuszczalny w wodzie. W ten sposób polimeryzacja odbywa się w rozproszonych kropelkach VCM. Nierozpuszczalność w wodzie inicjatora, pomaga także w stabilizacji kropli VCM i może być możliwe użycie niższych poziomów emulgatora w porównaniu z procesami wsadowymi i ciągłymi w emulsji. Niższe poziomy emulgatora mogą być korzystne, na przykład dla zastosowań wchodzących w kontakt z żywnością, gdzie ważna jest absorpcja wody lub klarowność, a także dla oddziaływania procesu na środowisko. Takie lateksy wytwarzają polimery, które dają bardzo niskie lepkości plastizolu, ale wydają się być dylatancyjne z natury. Można to pokonać poprzez zmianę procesu, aby uzyskać dystrybucję wielkości cząstek wtórnych obok pierwotnych.

Proces w mikrozawiesinie nie jest odpowiedni do produkcji polimerów, dając wyraziście pseudoplastyczne plastizole.

Schemat przepływu procesu PVC w emulsji jest pokazany na rysunku 5.2.



Rysunek 5.2: Schemat przepływu procesu E-PVC.

Tabela 5.3 pokazuje typowe cechy różnych procesów PVC w emulsji.

Proces	Zalety	Wady
W emulsji, wsadowy	Zdolność do produkcji polimerów, zapewniając wysoką pseudoplastyczność. Możliwość zapewnienia szeregu innych reologii. Prostota i elastyczność.	Poziomy pozostałości emulgatora zbyt wysokie aby dać powłoki o bardzo niskiej absorpcji wody i jasności.
W emulsji, ciągły	Zdolność do produkcji polimerów, dająca niską lepkość plastizolu. Niezmiennosc (regularność) produktu. Wysoka wydajność.	Powłoki z ubogą absorpcją wody i klarownością (znaczne pozostałości emulgatora). Nie można produkować polimerów pseudoplastycznych. Brak elastyczności. Koszty emulgatora.
W mikrozawiesinie	Zdolność do wytwarzania polimerów, zapewniających bardzo niskie lepkości plastizolu. Polimery mogą dać powłoki o bardzo niskiej absorpcji wody i klarowności oraz doskonałych właściwościach organoleptycznych (niskie poziomy emulgatora). Niezmiennosc produktu. Niższe zużycie emulgatora może być również korzystne w odniesieniu do oddziaływania procesu na środowisko.	Niezdolność do wytwarzania polimerów pseudoplastyczne. Większa złożoność.

Tabela 5.3: Typowe cechy procesu E-PVC.

5.2.4 Odpędzanie

Pozostałości VCM są usuwane przez odpędzanie zawiesiny polimeru lub lateksu. Sekcja ta zawiera zbiornik (i) nieodpędzonej zawiesiny / lateksu. Odpędzanie zwykle używa efektów pary, azotu, próżni (samodzielnie lub w połączeniu) oraz temperatury. Proces może być wykonywany na różne sposoby:

- wsadowo - zarówno wewnątrz samego reaktora lub w osobnym naczyniu
- w sposób ciągły - na zewnątrz reaktora.

Odpędzanie lateksu musi być prowadzone w taki sposób, aby lateks pozostawał stabilny i nie koagulował, bądź flokulował. Lateks jest wrażliwy na temperaturę, pobudzenie i czas.

Zawartość VCM w zawieszynie PVC po odpędzaniu jest zwykle bardzo niska. W przypadku lateksu, odpędzanie jest trudniejsze i resztkowa zawartość VCM zależy od wielu parametrów, na przykład: zawartości i rodzajów emulgatorów, wielkości cząstek lateksu, stabilności lateksu, receptury i wymagań właściwości końcowych żywicy. Gdy para jest używana do odpędzania, górna para zawierająca odzyskane VCM jest kondensowana. Kondensat może być zawrócony do systemu odpędzania lub może być przeniesiony do urządzenia odpędzania wodnego z przetwarzania ścieków lub innych sekcji procesu, w celu odzyskania zawartego VCM i tym samym zapobieżenia emisji VCM z tych ścieków. We wszystkich przypadkach nieskroplony, górny gaz, zawierający odpędzony VCM, jest zbierany w jednostce odzysku.

Odpędzona zawiesina lub lateks, są zazwyczaj przechowywane w naczyniach buforowych, które zapewniają ciągłe podawanie do sekcji suszenia. Na tym etapie możliwe jest przeprowadzenie operacji zarządzania lateksem, takich jak przesiewanie lateksu i przechowywanie nasion. Sekcja ta zawiera sita, aby usunąć grube cząstki, pompy filtrujące, itp. Wiele lateksów będzie się osadzać, jeśli zbiorniki nie są stale pobudzane lub nie mają cyrkulacji za pomocą pompy. Chociaż lateksy PVC, raz odpędzone, są znacznie stabilniejsze niż przed odpędzaniem, należy uważać, aby nie wystąpiła flokulacja.

Przed suszeniem, zawiesina lub lateksy można zagęścić. Dla zawiesiny, przeprowadza się to zwykle przez odwadnianie w wirówce. Dla lateksu, będzie to zależeć od jego stabilności i zagęszczenia na wyjściu z reaktorów. Zagęszczenie można osiągnąć przy użyciu membrany lub parownika. Podczas korzystania z membrany, może okazać się konieczne dodanie dodatkowego emulgatora dla utrzymania zarówno stabilności lateksu, jak i właściwości żywicy, zwiększając tym samym potencjał ChZT ścieków z zakładu. Jeśli zagęszczenie VCM ścieków z wirówki lub membrany wynosi poniżej 1 mg / l, wtedy nie zachodzi potrzeba podawania ich do urządzenia odpędzania ścieków VCM.

5.2.5 Suszenie

Suszenie osiąga się przez kombinację temperatury i przepływu powietrza w suszarniach o różnych konstrukcjach. Pierwsze suszenie dla zawiesiny PVC jest często odwadnianiem przez odwirowanie, uzyskując wilgotny placek. Końcowe suszenie zawiesiny PVC jest osiągane za pomocą różnych metod, takich jak użycie złoża fluidalnego suszarki, suszarki cyklonowej i suszarki pneumatycznej [27, Komentarze TWG, 2004]. Jeśli chodzi o emulsyjne PVC, małe rozmiary cząstek lateksu oraz brak możliwości separacji większości cząstek od fazy wodnej, powoduje konieczność odparowania wody, z wyjątkiem kilku procesów specjalnych, gdzie

lateksy są koagulowane i odwirowywane. Dlatego też, lateks jest zwykle suszony w suszarce rozpyłowej. Podczas suszenia rozpyłowego, woda zostaje odparowana i usunięta.

Suszenie rozpyłowe powoduje nagromadzenie cząstek lateksu do cząstek wtórnych, ze średnią wielkości cząstek wynoszącą około 30 mikrometrów. Następnie mogą one być rozłożone za pomocą mechanicznego procesu mielenia, aby odzyskać część lub cały, oryginalny rozkład cząsteczek lateksu.

Warunki suszenia mają ogromny wpływ na morfologię cząstek i mogą być wykorzystywane do produkcji pasty lub ogólnych polimerów emulsyjnych, z tego samego produktu reaktora. W suszarce rozpyłowej, cząstki lateksu w rozmiarze około 0,5 Wm, trzymają się razem do cząstek wtórnych ze średnią średnicą około 30 mikrometrów.

5.2.6 Przesiewanie i mielenie

Po wysuszeniu, zawiesziny PVC jest zwykle przesiewane, aby usunąć grube cząstki, które mogłyby spowodować problemy w trakcie transformacji. Emulsyjne PVC jest klasyfikowane i rozdrabniane, jeśli jest to wymagane dla zastosowania końcowego. Polimery dla „zastosowań w paście” są zwykle rozdrabniane, te dla zastosowań „emulsji ogólnej” nie. Szczelinowanie cząstek wtórnych powstałych w suszarce, umożliwia im łatwiejszy podział w plastizolu i powrót do swojej pierwotnej wielkości dystrybucji cząstek lateksu.

Młyny mielenia / proskowania, mogą być typu młotkowego, lub składać się z klasyfikatora i obracającego się wirnika wyposażonego w sworznie lub pręty. Klasyfikator może być oddzielny lub stanowić integralną część młyna.

Produkt końcowy z zawiesziny lub emulsyjnego PVC jest workowany lub przenoszony do silosów przechowujących do pakowania lub transportu luzem.

5.2.7 Odzysk VCM

Przepływy zawierające VCM wentylowany z autoklawów po reakcji, uwolniony podczas odpędzania zawiesziny lub lateksu, wentylowany z nieodpędzonych zbiorników zawiesziny lub lateksu i uwolniony z urządzenia odpędzania ścieków, są przekazywane do części skraplania systemu odzyskiwania VCM. Jakakolwiek woda, osiagająca instalację odzysku musi być najpierw usunięta. Ważne jest również, aby przepływy utrzymywać wolne od tlenu, aby ograniczyć powstawanie polinadtlenków. PH i temperatura odzyskanego VCM, są także kontrolowane w celu zapobieżenia tworzenia polinadtlenków.

Chłodnice w systemie odzyskiwania mogą być chłodzone przez wielostopniową kombinację zwykłej wody chłodzącej i chłodzenie mechaniczne. Sprawność odzysku VCM jest określona przez poprawne połączenie niskiej temperatury i zwiększonego ciśnienia. W procesie polimeryzacji wsadowej, przepływ gazu do zakładu odzysku VCM będzie się wahać i często używany jest zbiornik gazu, aby zapewnić bufor dla tych przepływów.

W celu ograniczenia emisji, opary opuszczające instalację odzysku przechodzą przez wchłanianie chemiczne VCM lub jednostkę adsorpcji, sito molekularne, spalarnię lub jednostkę przetwarzania katalitycznego. W przypadku gdy używana jest spalarnia, musi ona być tak zaprojektowana i prowadzona, aby zapewnić, że jakiegokolwiek dioksyny powstałe w procesie spalania zostają zniszczone i nie powstają ponownie.

Po odzyskaniu VCM jest utrzymywany w zbiorniku pod ciśnieniem lub w warunkach chłodniczych. Chemiczny inhibitor, taki jak spowolniony fenol, jest czasami dodawany, aby zapobiec tworzeniu polinadtlenków. Zwykle jakiegokolwiek powstałe polinadtlenki są utrzymywane w stanie rozpuszczonym w VCM, gdzie będą powoli i bezpiecznie reagować do postaci PVC. Jednakże, jeśli płynny VCM zawierający polinadtlenki zostanie odparowany, wtedy mogą wytrącać się polinadtlenki. Takie wytrącone polinadtlenki mogą się rozłożyć egzotermicznie z ryzykiem eksplozji.

Odzyskany VCM jest albo zawracany do zakładu z którego powstał lub do sąsiedniego zakładu, aby zostać użytym w procesie polimeryzacji wraz z dziewiczym VCM. W przypadku gdy obiekty E-PVC i S-PVC procesów polimeryzacji znajdują się obok siebie, wtedy częstym zjawiskiem jest wykorzystanie odzyskanego monomeru wyłącznie w zakładzie S-PVC, ponieważ proces ten jest mniej wrażliwy na jakość VCM.

5.2.8 Przetwarzanie wody

W przypadku gdy zakłady produkcyjne do polimeryzacji E-PVC i S-PVC są umieszczone obok siebie, wtedy częstym zjawiskiem jest dzielenie tych samych instalacji przetwarzania wody.

Jakakolwiek woda, która może być zanieczyszczona VCM, np. woda używana do czyszczenia reaktorów zawierających VCM, linie transferujące oraz zbiorniki zawiesiny lub lateksu, muszą być przepuszczane przez urządzenie odpędzania wodnego, aby usunąć VCM. Może się to odbywać w trybie ciągłym, zawierając kolumnę tłoczną lub kolumnę wyposażoną w tace lub być procesem wsadowym. Usuwanie VCM jest zoptymalizowane przez właściwą kombinację czasu przebywania i temperatury. Usunięty VCM jest wysyłany do instalacji odzysku, a płynne ścieki do zakładu przetwarzania wody.

Ścieki zawierające stały PVC są wysyłane do zakładu przetwarzania wody, w celu usunięcia nadmiernej ilości ciał stałych. Takie zakłady używają często procesu dwuetapowego. W pierwszym PVC w wodzie jest flokulowany za pomocą własnych środków koagulacji. Czysta woda spływa do drenażu lub do ponownego wykorzystania w zakładzie, koagulowane cząstki stałe są usuwane poprzez zagęszczanie i sedymentację w drugiej komorze lub rozpuszczoną flotację powietrza. Czysta woda opuszczająca drugą komorę jest często zawracana do pierwszej komory dla dodatkowego przetwarzania. Takie procesy mają również wpływ na zmniejszenie ogólnej zawartości materii organicznej (ChZT) w ściekach. Sedymentacja drobnych cząstek może być trudniejsza.

Niektóre obiekty wykorzystują również filtrację membranową w celu odzyskania produktów i recyklingu wody. PVC oddzielone od ścieków jest głównie sprzedawane, być może jako produkt niższej jakości [27, Komentarze TWG, 2004].

5.3 Aktualne poziomy emisji i zużycia

[11, EVCM, 2002]

Emisje niezorganizowane, które są zawarte w całkowitych emisjach VCM do powietrza, w tej części oblicza się według metody referencyjnej z ECVM:

- identyfikacja, pomiar i kontrola emisji niezorganizowanych z przecieków urządzeń technologicznych [9, ECVM, 2004]
- ocena emisji do atmosfery ze zbiorników gazu (wersja 2) [10, ECVM, 2001].

5.3.1 Standardy branżowe

[9, EVCM, 2000, 10, EVCM, 2001]

Europejska Rada Producentów Winyłu (ECVM) wydała dwie karty branżowe:

- Karta przemysłu dla Produkcji VCM i PVC (proces w zawieszynie), wydany w 1994 roku
- Karta przemysłu dla Produkcji Emulsyjnego PVC, wydana w 1998 roku.

Komisja Oslo i Paryża (OSPAR) wydała „Zalecenie dotyczące emisji i wartości granicznych dla zrzutów E-PVC (2000 / 3)” oraz „Decyzję dla wartości granicznych emisji i zrzutu dla S-PVC (98 / 5)”. Komisja ta wydała również „Zalecenia w sprawie BAT dla produkcji E-PVC (99 / 1)”.

Zgodnie z wymienionymi kartami, opublikowano następujące normy:

Kryterium (wartość graniczna)	PVC w zawieszynie	Tylko PVC w emulsji	Emulsyjne PVC dzielące przetwarzanie z S-PVC
Całkowite emisje VCM do powietrza	80 g/tonę PVC (OSPAR) 100 g/ tonę PVC ; w tym niezorganizowane (ECVM)	1000 g/ tonę PVC; w tym niezorganizowane (ECVM) 900 g/ tonę PVC dla istniejących zakładów (OSPAR) 500 g/ tonę PVC dla nowych zakładów (OSPAR)	
Emisje VCM w ściekach wodnych	1 g/m ³ oraz 5 g/ tonę PVC (OSPAR) 1 g/m ³ (ECVM)	1 g/m ³ oraz 10 g/ tonę PVC (OSPAR)	1 g/m ³ lub 5 g/ tonę E+S-PVC (OSPAR)
Zagęszczenie VCM w zwykłym produkcie końcowym	5 g/ tonę PVC dla zastosowań ogólnych oraz 1 g/ tonę PVC dla celów spożywczych i medycznych (ECVM)	1 g/ tonę PVC (EVCM)	
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen	Dla pojedynczych zakładów: 125 mg ChZT na litr Dla połączonych zakładów: 250 mg ChZT na litr (OSPAR)	250 mg ChZT na litr wody (OSPAR)	
Zawiesina ciał stałych	30 mg zawieszonych ciał stałych na litr (OSPAR)	30 mg ciał stałych w zawieszynie na litr wody (OSPAR)	
Uwaga: Emisje OSPAR VCM do wody odnoszą się do wylotu urządzenia odpędzającego, przed przetworzeniem wtórnym			

Tabela 5.4: Emisje VCM według OSPAR i ECVM.

5.3.2 Emisje

5.3.2.1 PVC w zawieszynie

Emisje w g/tonę	Najlepsze 25 % zakładów	Wartość uśredniona	Produkcja średnia ważona
Całkowite emisje VCM w tym rozproszone	18	43	45
Pył PVC		40	82
VCM do wody **		3.5	2.3
ChZT ***		480	770
Odpady niebezpieczne*		55	120
* Odpady niebezpieczne oznaczają odpady stałe zawierające więcej niż 0,1% VCM. Dane stosuje się do odpadów niebezpiecznych, opuszczających zakłady ** Po odpędzeniu przed oczyszczalnią ścieków . *** Po końcowej oczyszczalni ścieków.			

Tabela 5.5: Dane nt. emisji z S-PVC w g/tonę, jak przedstawiono przez ECVM.

Niemcy poinformowały, że dla niemieckich zakładów, ścieki z procesu S-PVC wynoszą 1 - 4 m³ / t, woda chłodząca pozostaje w zakresie od 100 - 200 m³ / t i ChZT po obróbce wstępnej wynosi 150 - 750 g / t PVC. Jednak liczby te mogą być większe, gdy obróbka wstępna jest mniej efektywna. Niemcy także zgłaszają następujące dane dotyczące emisji do powietrza (patrz tabela 5.6):

	Ogółem VCM (g/t)	Pył (g/t)
Zakład referencyjny 1	6	0.01
Zakład referencyjny 2	4	15

Tabela 5.6: Emisje pyłu oraz VCM z niemieckich zakładów referencyjnych S-PVC.

5.3.2.2 PVC w emulsji

Emisje w g/tonę	Najlepsze 25 % zakładów	Wartość uśredniona	Produkcja średnia ważona
Całkowite emisje VCM w tym rozproszone	245	813	1178
Pył PVC		200	250
VCM do wody **		10	80
ChZT ***		340	1000
Odpady niebezpieczne*		74	1200
* Odpady niebezpieczne oznaczają odpady stałe zawierające więcej niż 0,1% VCM. Dane stosuje się do odpadów niebezpiecznych, opuszczających zakłady ** Po odpędzeniu przed oczyszczalnią ścieków . *** Po końcowej oczyszczalni ścieków.			

Tabela 5.7: Dane nt. emisji z E-PVC w g/tonę, jak przedstawiono przez ECVM.

Różnica w emisji VCM do powietrza między zakładami PVC w zawieszynie i emulsji, wynika z odpędzenia zawieszyny w porównaniu z emulsją, ze względu na różne właściwości fizyczne mieszaniny, która ma być odpędzana.

Niemcy zgłaszają następujące dane dotyczące emisji do powietrza (patrz tabela 5.8):

	Ogółem VCM (g/t)	Pyl (g/t)
Zakład referencyjny 3	300	11
Zakład referencyjny 4 (mikrozawiesina PVC)	170	2

Tabela 5.8: Emisje pyłu oraz VCM z niemieckich zakładów referencyjnych E-PVC.

5.3.3 Zużycie energii

Energia jest wykorzystywana głównie w postaci pary (do ogrzewania suszarek i reaktorów, do odpędzania, itp.) i energii elektrycznej (do napędu urządzeń chłodniczych, pomp, mieszadeł, sprężarek). W niektórych procesach do podgrzewania suszarek wykorzystywany jest gaz ziemny, ale dane nt. typowego zużycia, prezentowane poniżej (dane z 1999 r.), zakładają, że nie zastosowano żadnego gazu ziemnego. W tabeli 5.9 przedstawiono typowe zużycie energii procesów, zarówno S-PVC, jak i E-PVC.

	S-PVC	E-PVC
Energia termiczna (GJ/t z PVC)	2 - 3	6 - 9
Energia elektryczna (GJ/t z PVC)	0.7 - 1.1	1.4 - 2.2

Tabela 5.9: Typowe zużycie energii procesu PVC.

5.3.4 Dane dotyczące emisji z przykładowego zakładu S-PVC

Dla 2003 r. odnotowano następujące dane dotyczące zużycia (patrz tabela 5.10):

Woda (m ³ /t PVC)	Para (t/t PVC)	Energia elektryczna (kWh/t PVC)
3.1	0.879	139
Uwaga: energia elektryczna nie obejmuje „poza obiektem” i mediów		

Tabela 5.10: Dane nt. zużycia z zakładu S-PVC.

Emisje lotnych związków organicznych zostały znacząco zredukowane poprzez optymalizację systemu odpędzania i zastosowanie warstwy oleju na zbiorniku gazu (zbiornik VCM). Dla 2003 roku, zgłoszono łącznie 51 gramów LZO na tonę PVC, z czego 37 g / t wystąpiło w procesie odpędzania, 8 g / t w zbiorniku gazu i 6 g / t było emisjami niezorganizowanymi, jak to przedstawiono w tabeli 5.11.

Ogółem (g/t)	Odpędzanie (g/t PVC)	Zbiornik gazu (g/t PVC)	Niezorganizowane (g/t PVC)
51	37	8	6

Tabela 5.11: Emisje VCM z różnych źródeł.

Ze względu na wymianę starych filtrów na nowe w silosach przechowujących i w suszarkach, średnia emisja pyłów została zredukowana do:

$$\text{pył} < 1 \text{ mg/Nm}^3.$$

Zakład nie posiada biologicznej oczyszczalni ścieków, używa laguny. Dla 2003r. zgłoszono następujące emisje (patrz Tabela 5.12). Poziomy emisji mieszczą się w normach (OSPAR) dla produkcji S-PVC.

ChZT (mg/l)	Ciał stałych w zawiesinie (mg/l)	VCM (mg/l)	VCM (g/t PVC)
222	23	0.66	0.15

Tabela 5.12: Emisje do wody z zakładu S-PVC.

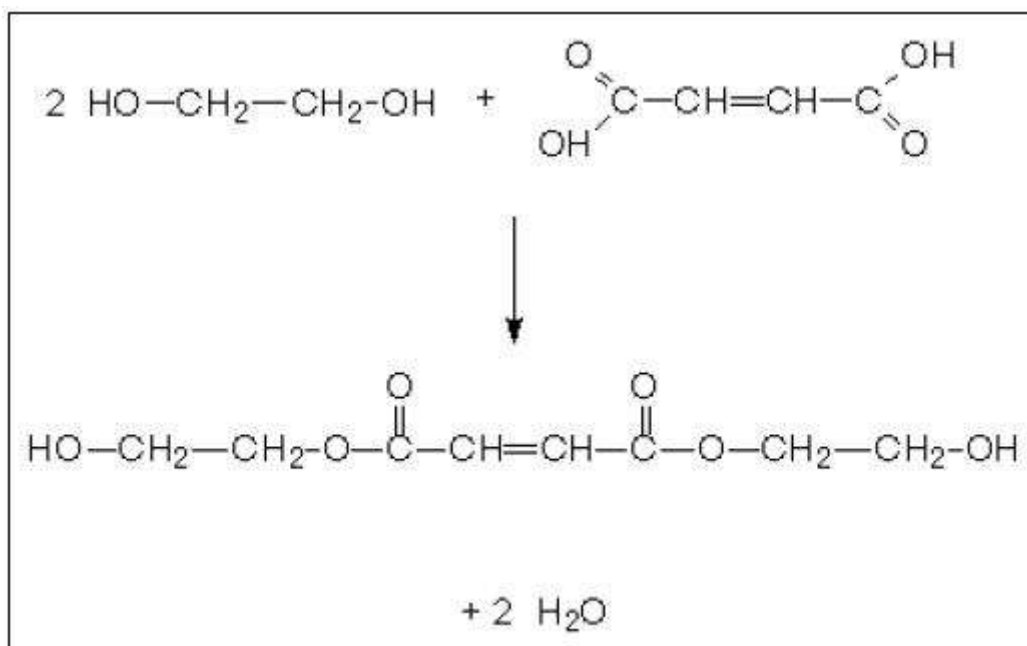
6 POLIESTER NIENASYCONY

[5, CEFIC, 2003]

6.1 Informacje ogólne

Nienasycone żywice poliestrowe są klasyfikowane jako termoutwardzalne. Producent dostarcza reaktywną ciecz pośrednią do klienta. Różni się to od rynku tworzyw termoplastycznych, gdzie dostarcza się gotowy polimer. Ciecz pośrednia zostaje przeniesiona do produktu końcowego w obiekcie klienta, przez jej utwardzanie za pomocą utwardzaczy lub katalizatorów.

Poliester nienasycony (UP) jest nazwą ogólną dla różnych produktów termoutwardzalnych, głównie przygotowywanych przez polikondensację bezwodnika lub dikwasu (monomeru) za pomocą dioli (reagent). Rysunek 6.1 pokazuje, zasadniczo, reakcję glikolu z kwasem dikarboksylowym. Te produkty kondensacji są rozpuszczone w reaktywnym monomerze, którym jest zazwyczaj styren. Gdy ta mieszanina zostaje utwardzona przez klienta, formuje się trójwymiarową sieć. Utwardzanie żywicy ma być objęte zakresem Dyrektywy IPPC, gdy tylko wpisuje się w kryteria włączenia jako działanie powiązane.



Rysunek 6.1: Podstawowy schemat reakcji kondensacji dla produkcji nienasyconych żywic poliestrowych.

Właściwości żywic utwardzonych UP można zmieniać w szerokim zakresie, aby zaspokoić specyficzne wymagania, poprzez wybór konkretnych kwasów dikarboksylowych (zarówno nienasyconych jak i nasyconych) i dioli oraz poprzez rozpuszczenie ich w różnych reaktywnych monomerach. Przez wykorzystanie odpowiedniej kombinacji materiałów wyjściowych, można wpływać na wiele właściwości żywicy, takich jak:

- odporność na ciepło
- odporność na hydrolizę

- odporność na uderzenia
- elastyczność
- właściwości elektryczne
- właściwości samogaśnięcia.

W ramach rynku poliestru nienasyconego, używa się różnych preparatów. Tłem dla tego jest duża różnorodność na rynkach końcowych i wykorzystanie wielu różnych technologii konwersji w konwerterze. Generalnie, na rynek wprowadzono setki różnych preparatów. Oprócz różnic w preparatach (skład surowców), procesy mogą różnić się w wyznaczaniu celów pożądanych właściwości i wydajności produktu.

Zachodnioeuropejska produkcja nienasyconych żywic poliestrowych w 2002 r. wynosiła 471 kiloton. W tabeli 6.1 przedstawiono podsumowanie danych produkcyjnych dla okresu 2000 - 2002.

2000	2001	2002
484 kiloton	484 kiloton	471 kiloton

Tabela 6.1: Zachodnioeuropejska produkcja UP w 2000 - 2002.

Ogólnie, zgłoszono iż 43 instalacje produkowały UP w całej Europie. Kraje o największej ilości zakładów nienasyconego poliestru to: Wielka Brytania (8), Hiszpania (6), Włochy (5) i Francja (5). Podsumowanie zakładów podano w tabeli 6.2.

Producent	Ilość obiektów produkcyjnych w Europie	Lokalizacje
Firma A	1	Valdarno, Włochy
Firma B	3	Benicarlo, Hiszpania Porvoo, Finlandia Sauveterre, Francja
Firma C	1	Tarragona, Hiszpania
Firma D	1	Barcelona, Hiszpania
Firma E	1	Vathi, Grecja
Firma F	4	Drocourt, Francja Stallingborough, UK Sant Celoni, Hiszpania Miranda de Ebro, Hiszpania
Firma G	1	Belvedere, UK
Firma H	4	Schoonebeek, Holandia Ellesmere Port, UK Compiègne, Francja Filago, Włochy
Firma I	1	Harlow, UK
Firma J	1	Zagreb, Chorwacja
Firma K	1	Atikis, Grecja
Firma L	1	Rubezhnoye, Ukraina
Firma M	1	Grodno, Białoruś
Firma N	1	Arezzo, Włochy
Firma O	1	Copenhagen, Dania

Firma P	1	Barreiro, Portugalia
Firma Q	6	Fredrikstad, Norwegia Micham, UK Etain, Francja Parma, Włochy Vienna, Austria
Firma R	1	Burgos, Hiszpania
Firma S	1	Lisbon, Portugalia
Firma T	1	Dunstan, UK
Firma U	1	Como, Włochy
Firma V	1	Wellingborough, UK
Firma W	1	Macherio, Włochy
Firma X	1	Neratovice, Republika Czeska
Firma Y	1	Brabant, Holandia
Firma Z	1	Drogenbos, Belgia

Tabela 6.2: Europejskie obiekty produkujące UP.

6.2 Zastosowane procesy i techniki w produkcji poliestrów nienasyconych

6.2.1 Surowce

Ponieważ istnieje ogromna liczba różnych produktów podsumowanych pod nazwą poliestrów nienasyconych, które są produkowane z różnymi surowcami, przegląd najbardziej ważnych surowców w produkcji UP podano w tabeli 6.3.

Nazwa	Funkcja	CAS
1,1,1-trimetylopropan	glikol / alkohol	77-99-6
2-etyloheksanol	glikol / alkohol	104-76-7
Glikol dietylenowy	glikol / alkohol	111-46-6
Glikol dipropylenowy	glikol / alkohol	110-98-5
Glikolu monoetylenowego	glikol / alkohol	107-21-1
Alkohol izobutylowy	glikol / alkohol	78-83-1
Glikol propylenowy	glikol / alkohol	57-55-6
Glikol neopentylowy	glikol / alkohol	126-30-7
Kwas adypinowy	bezwodnik / dikwas	124-01-9
Kwas fumarowy	bezwodnik / dikwas	110-17-8
Kwas chlorendykowy	bezwodnik / dikwas	115-28-6
Kwas izoftalowy	bezwodnik / dikwas	121-91-5
Bezwodnik maleinowy stopiony / stały	bezwodnik / dikwas	108-31-6
Bezwodnik ftalowy	bezwodnik / dikwas	85-44-9
Bezwodnik tetrahydroftalowy	bezwodnik / dikwas	85-43-8

Bezwodnik tetrabromowy ftalowy	bezwodnik / dikwas	632-79-1
2,4 "/ 4,4" MDI	reaktant	26447-40-5
Toluenodiizocyjanian	reaktant	26471-62-5
Żywica bisfenolowo-F-epichlorohydrynowa	reaktant	1321-74-0/7525-62-4
Kwasu metakrylowy	reaktant	97-41-4
Dicyklopentadien	reaktant	77-73-6
Diwinylobenzen	reaktywny monomer	1321-74-0
Alfa-metylostyren	reaktywny monomer	98-83-9
Styren	reaktywny monomer	100-42-05
Ftalan diallilu	reaktywny monomer	131-17-9
Metakrylan metylu	reaktywny monomer	80-62-6
Di butyl tin-oxide	katalizator	818-08-6
N, N dimetylo p-toluidyn	dodatek / promotor	99-97-8
N, N-dietyloanilina	dodatek / promotor	91-66-7
N, N-bis-(2 hydroksypropyl)-p-toluidyn	dodatek / promotor	38668-48-3
N,N-dimetyloanilina	dodatek / promotor	121-69-70
Poliester nienasycony	surowiec / półprodukt	100-42-5
Żywica epoksydowa	surowiec / półprodukt	25068-38-6
Orto ksylen	Rozpuszczalnik	95-47-6
Aceton	Rozpuszczalnik	67-64-1
Izododekan (2,2,4,6,6-pentamethylheptane)	Rozpuszczalnik	13475-82-6
Metanol	Rozpuszczalnik	67-56-1
p-benzochinon	inhibitor	106-51-4
2,6-di-tert - butyl - p - cresol	inhibitor	128-37-0
Hydrochinon	inhibitor	123-31-9
Mono-tercetyl hydrochinon	inhibitor	1948-33-0/88-58-4
4-tercetyl pirokatechina	inhibitor	98-29-3
Tri-metylo hydrochinon	inhibitor	700-13-00
Azotan potasu	Dodatek	7757-79-1
Aerosil / krzemionka	Dodatek	7631-86-9

Tabela 6.3: Przegląd surowca w procesach produkcyjnych UP.

6.2.1.1 Monomery

Najczęściej używane nienasycone kwasy dikarboksyłowe to bezwodnik maleinowy i kwas fumarowy. Najczęściej używane nasycone kwasy karboksylowe to bezwodnik ftalowy, kwas ortoftalowy, kwas izoftalowy i kwas tereftalowy. Powszechnie stosowane typy dioli to glikol etylenowy, glikol dietylenowy, glikol propylenowy, butanodiol, heksanodiol, glikol dipropylenowy i neopentylowy.

Dicyklopentadien jest kolejnym ważnym monomerem stosowanym do nienasyconych poliestrów.

Szczególną grupą nienasyconych żywic stanowią estry winylowe, które są oparte na bisfenolu A i kwasie metakrylowym.

6.2.1.2 Reaktywne monomery

Najwięcej nienasyconych poliestrów rozpuszcza się w reaktywnym monomerze. Najczęściej używanym jest styren, do zastosowań specjalnych mogą być stosowane, takie monomery jak metakrylan metylu, trzeciorzędowy octan butylu lub ftalan diallilu.

6.2.1.3 Utwardzacze i przyspieszacze

Żywice wymagają utwardzaczy do utwardzenia. Utwardzacze te (nadtlenki) rozpoczynają kopolimeryzację monomeru i poliestru lub estru winylu. Utwardzanie to może wystąpić w temperaturze otoczenia (utwardzanie na zimno), w podwyższonej temperaturze (utwardzanie cieplne) lub przez światło. W zależności od mechanizmu utwardzania, formowanie żywicy zostanie przedłużone z akceleratorami, takimi jak sole kobaltu i aminy dla rozkładu nadtlenku w temperaturze pokojowej lub może zawierać inicjator świetlny.

6.2.1.4 Inhibitory

Poliestry rozpuszczone w monomerach muszą być chronione przed przedwczesną polimeryzacją. W tym celu w żywicy zawarte są inhibitory, takich jak hydrochinony lub benzochinony.

6.2.1.5 Dodatki i wypełniacze

Dodatki i wypełniacze mogą być włączone do żywic przed utwardzaniem, aby ułatwić ich przetwarzanie i osiągnięcie określonych właściwości produktu końcowego. Wybierając odpowiednią kombinację żywic, włókien wzmacniających, wypełniaczy i dodatków, można sformować materiał kompozytowy odpowiedni do niemal każdego zastosowania. praktycznie każdego rodzaju aplikacji.

Najważniejszymi dodatkami i wypełniaczami są:

- stabilizatory UV, w celu opóźnienia żółknięcia
- środek zabezpieczający przed kożuszeniem (powłoki), np. w celu zmniejszenia emisji z nieutwardzonego monomeru podczas utwardzania
- krzemionka wpływająca na zachowanie przetwarzania (tikotropia)
- środki zagęszczające (takie jak tlenek magnezu), dając żywicy konsystencję skóropodobną
- barwniki i pigmenty
- środki samogasnące
- inne wypełniacze, takie jak kreda i krzemiany, aby uniknąć kurczenia podczas utwardzania.

6.2.2 Kwestie bezpieczeństwa i zagrożeń dla procesu

W branży żywic, wiele uwagi należy poświęcić kwestii bezpieczeństwa procesu ze względu na zagrożenia związane z używanymi surowcami. Najważniejsze i potencjalnie niebezpieczne scenariusze są związane z:

- palnymi mieszaninami w naczyniach technologicznych i magazynujących (takimi jak styren i DCPD)
- wybuchy pyłu z surowców (bezwodników stałych, kwasów, bisfenolów A, niektórych inhibitorów)
- reakcji rozkładu i reakcji niekontrolowanych z czystych surowców (DCPD) i mieszanin reaktywnych
- zagrożenia kontaktu z oczami, kontaktu ze skórą lub wdychania surowców (takich jak kwasy), półproduktów lub produktów gotowych
- ciśnienie, mimo że poziomy stosowanego ciśnienia są niskie (proces) do umiarkowanych (pary).

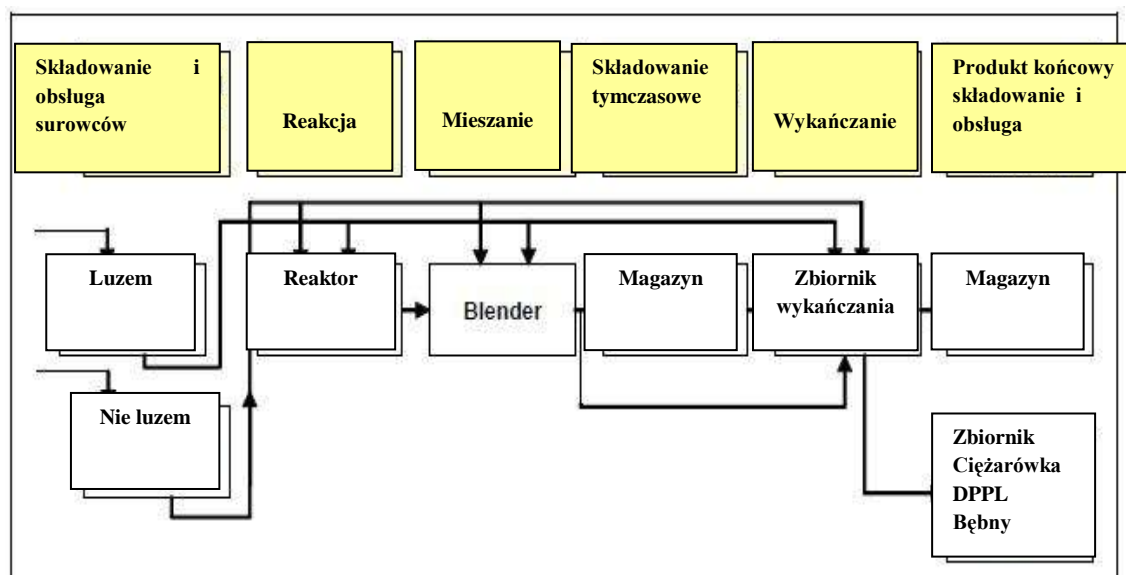
6.2.3 Rozplanowanie i eksploatacja zakładu

Produkcja żywicy odbywa się w zakładach produkcyjnych, które mogą być zintegrowane w większych obiektach lub są całkowicie niezależnymi jednostkami. W niektórych przypadkach, żywice UPES są produkowane w uniwersalnych zakładach, w których wytwarzane są również inne żywice, takie jak alkidy i poliestry nasycone. Rynek wymaga wielu różnych żywic, aby dopasować się do wielorakich zastosowań rynku końcowego i zastosowanych technologii konwersji. Znajduje to odzwierciedlenie w zakładach produkcji żywicy, które są w stanie produkować różne produkty, na podstawie różnych surowców (receptur), warunków procesu i w celu ustalenia ostatecznej wersji specyfikacji. Wielkości zamówienia i wymagania opakowania (luzem, kontener i bęben), składają się na złożoność zakładu produkcyjnego.

Zazwyczaj rdzeń zakładu żywicy będzie się składać z kilku reaktorów wsadowych, o różnej wielkości od 10 - 40 m³. W dużej mierze w zależności od stopnia specjalizacji takiego obiektu. Może być produkowana mieszanka 100 - 200 produktów, opartych na 100 - 150 różnych surowcach. Dostawy luzem w porównaniu z bębniem / kontenerem, mogą się wahać od 40:60 do 60:40, z zamówieniami o rozmiarach w zakresie od mniej niż 1 tony do całego ładunku (cysterny) samochodowego.

Produkcja żywicy wykazuje trend w kierunku wyższego poziomu automatyzacji, ale nadal wymaga wielu interwencji prowadzącego. Oprócz kontroli procesu, dotyczy to ważenia i przygotowania surowca, pomiaru małych surowców, pobierania próbek i analiz próbek, filtracji produktów, a następnie napełniania bębniów, kontenerów i cystern.

Rysunek 6.2 przedstawia schemat blokowy procesu produkcji UP.



Rysunek 6.2: Schemat przepływu procesu produkcji UP.

6.2.4 Magazynowanie

Główne surowce są zwykle przechowywane luzem w zbiornikach lub silosach i automatycznie przesyłane i dozowane do naczyń procesu. Pozostałe surowce, pakowane w worki, big-bagi (duże worki), bębny i DPPL, są przechowywane na miejscu, w wyznaczonych pomieszczeniach składowania lub magazynowania. Jeśli to konieczne, dostępne są klimatyzowane magazyny lub specjalnie zaprojektowane obiekty (przechowywanie nadtlenu).

Przed użyciem w procesie, niektóre surowce muszą być topione i podgrzewane w piecach. Niektóre instalacje mają podgrzewane silosy do utrzymywania surowców w stanie płynnym i gotowym do użycia i uniknięcia emisji pyłów z powierzchni magazynowej.

6.2.5 Polikondensacja

Proces polikondensacji prowadzi się w reaktorze wsadowym, który zwykle ma objętość od 15 do 50 m³, przy zastosowaniu określonego wcześniej ogrzewania, chłodzenia i ciśnienia (próżnia) profili. Podczas tej reakcji jest dzielona woda. Ta woda kondensacji jest oddzielona od mieszaniny reaktywnej przez destylację i zbierana jako woda reakcji. Ten bogaty w wodę strumień jest przetwarzany przed usunięciem do środowiska, z możliwością odzysku energii lub materiału. Mimo, że produkcja wody reakcji jest nieodłącznym elementem procesu, technologia ta może wpływać na skład (stężenie substancji organicznych).

Po spełnieniu przez produkt reakcji wymaganych specyfikacji (lepkość i funkcjonalność), jest on chłodzony i mieszany w reaktywnym monomerze, którym zazwyczaj jest styren. Etap ten jest zazwyczaj wykonywany w zbiornikach rozcieńczania, wyposażonych w środki pobudzające. Żywica bazowa jest gotowa, bezpośrednio lub po przechowywaniu tymczasowym, zgodnie z formułą końcową i wymogami specyfikacji, w zbiornikach wykończeniowych.

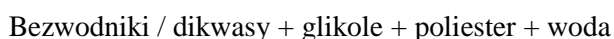
W zależności od rozmieszczenia instalacji, dostępne są magazyny do przechowywania tymczasowego oraz do przechowywania gotowego produktu. Produkty będą filtrowane do specyfikacji, stosując samoczyszczące filtry i / lub jednorazowe wkłady oraz filtry workowe.

Mimo, że ogólny opis procesu jest używany dla wszystkich UP, proces pokaże pewne różnice w zależności od głównej, zastosowanej chemii. Ilustrują to krótkie opisy procesu, odnoszące się do głównych grup produktów poliestru orto i izoftalowego, dicyklopentadienu (DCPD) poliestrów i estrów winylowych.

6.2.5.1 Produkcja poliestru orto i izoftalowego

6.2.5.1.1 Reakcja

Glikole i dikwasy lub bezwodniki są dozowane do reaktora wsadowego w temperaturze otoczenia i w obojętnej atmosferze. Po podgrzaniu, odbywa się estryfikacja:



Reakcja wymaga nagrzewania wstępnego. Typowe wskaźniki nagrzewania to 70 - 90 °C na godzinę, po której początkowo następuje faza, w której zaczyna się destylacja wody i nagrzewa się dalej z szybkością około 15 - 25 °C na godzinę. Ogrzewanie jest kontynuowane aż do osiągnięcia zadanej temperatury wsadowej, powyżej 200 °C. Równowaga jest przesunięta w prawo, przez usuwanie wody reakcji. W tym celu reaktor jest wyposażony w kolumnę destylacyjną (w celu oddzielenia glikoli i wody reakcji), skraplacz i odbiornik do zbierania wody reakcji. Usuwanie wody jest ułatwione przez zastosowanie azotu jako gazu obojętnej lub próżni. Alternatywnie może być stosowany azeotropowy proces destylacji. Do usuwania wody używany jest rozpuszczalnik, np. ksylen. W separatorze, mieszanina ksylenu i wody jest separowana, ksylen jest zwracany do reaktora, zaś woda reakcji jest zbierana w odbiorniku.

Proces estryfikacji, jest kontrolowany przez monitoring lepkości i liczby kwasowej. Zwykle wartości te są mierzone za pomocą pobierania próbek i wykonywania analiz laboratoryjnych. Jeśli to konieczne, warunki procesu mogą być dostosowane, aby upewnić się, że reakcja może być zatrzymana przy prawidłowych wartościach docelowych, lepkości i liczby kwasowej. Gdy tylko produkt spełnia wymaganą specyfikację docelową, jest schładzany i przenoszony do blendera. Typowe czasy wsadu różnią się pomiędzy 15 i 25 godzin.

W przypadku poliestru izoftalowego, estryfikacja jest prowadzona w dwóch etapach. W pierwszym etapie, powolnie reagujący kwas izoftalowy jest ogrzewany i polikondensowany w obecności nadmiarowych glikoli. Po tym następuje drugi etap, gdzie inne kwasy / bezwodniki (bezwodnik maleinowy i bezwodnik ftalowy) są odmierzane do reaktora.

6.2.5.1.2 Mieszanie

Poliester jest schładzany do poniżej 200 °C, a następnie zrzucany do reaktywnego monomeru (najczęściej styrenu). Podczas mieszania, temperatura powinna być kontrolowana przy ± 70 °C, aby zapobiec przedwczesnej reakcji. W tym etapie procesu dozowane są odpowiednie poziomy inhibitorów (również w celu zapobieżenia dalszej polimeryzacji) i inne dodatki. Typowe poziomy styrenu w gotowym produkcie wynoszą 30 - 50%. Po filtracji, klarowny roztwór zawierający poliester i styren jest gotowy do dostarczenia do klienta lub jest wykorzystywany do celów wymagających dalszej obróbki.

Produkt może być przechowywany w magazynach pośrednich.

6.2.5.1.3 Wykańczanie

W tym etapie procesu, poliestr jest gotowy, aby spełnić szczególne wymagania aplikacji. Etapy mieszania są wykonywane w temperaturze otoczenia. Typowe operacje na tym etapie to:

- mieszanie różnych poliestrów pośrednich
- dodanie krzemionki, aby wyprodukować żywice tiksotropowe
- dodanie dwutlenku tytanu dla żywic pigmentowanych
- dodanie wypełniaczy mineralnych tzw. wypełnionych żywic.

Wykorzystywane są rozmaite metody badania w celu wykończenia produktu do wybranej specyfikacji, takie jak zawartość substancji stałych, lepkość, reaktywność, czas żelowania.

6.2.5.2 Proces produkcji poliestru z dicyklopentadienem (DCPD)

DCPD jest wykorzystywany jako surowiec w produkcji tzw. nienasyconych żywic poliestrowych (UP) na bazie DCPD, gdzie wykorzystywane są zarówno gatunki wysokiego stopnia czystości, jak i gatunki żywicowe. Te klasy produktów pokazują specjalne właściwości w porównaniu do standardowych żywic UP, opartych na bezwodniku ortoftalowym, kwasie izoftalowym, itp. i obejmują one:

- niższą masę cząsteczkową / zmniejszoną lepkość
- zwiększoną reaktywność (zwiększony stan utwardzenia po określonym czasie)
- poprawione właściwości zwilżające
- zwiększoną odporność na ciepło
- zmniejszenie kurczenia
- zwiększoną odporność na rozpuszczalniki.

Proces ten różni się od procesu poliestru orto i izoftalowego tylko w zakresie samej produkcji, mieszanie i wykańczanie są prowadzone w taki sam sposób dla obu procesów.

6.2.5.2.1 Reakcja

Produkcja żywic UP na bazie DCPD odbywa się według różnych tras, korzystając z różnych receptur i warunków procesu. Istnieją dwa główne szlaki dla produkcji żywic DCPD. Pierwsza i najważniejsza trasa to endcapping szkieletu polimeru z użyciem DCPD. Te właściwości chemiczne opierają się na hydrolizie bezwodnika maleinowego do kwasu maleinowego oraz dodaniu DCPD do kwasu maleinowego. Wynikiem reakcji endcappingu jest niższa masa cząsteczkowa i żywice o niższej lepkości.

Druga metoda opiera się na tworzeniu nadic anhydride i przedłużeniu łańcucha cząsteczek. Reaguje to przez reakcję Dielsa-Aldera. DCPD jest podzielone na dwie cząsteczki cyklopentadienu, które reagują z bezwodnikiem maleinowym, tworząc nadic anhydride. Nadic anhydride reaguje dalej w reakcji kondensacji, jak to opisano dla poliestrów ortoftalowych (patrz sekcja 6.2.5.1).

Podczas gdy silne kwasy reagują z DCPD znacznie szybciej niż słabe, warunki muszą sprzyjać korzystaniu z silnego kwasu z bezwodnika maleinowego lub kwasu przed reakcją w trybie estryfikacji. Pierwszym krokiem jest załadunek reaktora bezwodnikiem maleinowym i wodą, do których stopniowo ładowany jest DCPD.

Ten etap reakcji „in situ” jest egzotermiczny. Jeśli temperatura przekroczy 140 - 160 °C, płynna cząsteczka DCPD rozpada się na dwie gazowe cząsteczki cyklopentadienu, które następnie prowadzą do wzrostu ciśnienia w reaktorze i jeśli niekontrolowana, do wybuchu.

Jest w związku z tym bardzo istotne, aby utrzymać temperaturę znacznie poniżej tego maksimum podczas produkcji. W związku z tym wszystkie związane parametry zawarte w produkcji żywicy DCPD (formuła żywicy, przetwarzanie żywicy, systemy reaktorów i przetwarzania) muszą być starannie zaprojektowane, kontrolowane i utrzymywane w celu zapobieżenia ryzyka „niekontrolowanej reakcji” w trakcie produkcji. Można to osiągnąć poprzez takie projektowanie formuły żywicy i parametrów procesu, aby umożliwić kontrolę reakcji egzotermicznej.

Istotne jest również, aby zaprojektować i zainstalować dobre systemy wraz z:

- wysokim poziomem integralności odnośnie ładowania i pomiaru surowca
- wysokim poziomem integralności kontroli temperatury, zarówno w zakresie ogrzewania, jak i chłodzenia reaktora
- wystarczającą wydajnością chłodzenia reaktora, a także zapasową wydajnością chłodzenia.

Gdy ten pierwszy etap reakcji jest zakończony, stworzony dicyklopentadien maleinianu jest estryfikowany, mieszany i wykończony w normalny sposób, jak to opisano dla poliestrów ortoftalowych. Nieodłączna dla dobrze zarządzanego i kontrolowanego procesu, polikondensacja wygeneruje wodę reakcyjną, zawierającą nieprzereagowane surowce i zanieczyszczenia z zastosowanych surowców DCPD. Są to produkty uboczne z niebezpiecznymi właściwościami i posiadają bardzo silny zapach. Tym samym produkcja żywicy DCPD zwykle odbywa się w systemie zamkniętym i obejmuje przetwarzanie wszystkich gazowych i płynnych emisji. W celu przetworzenia gazów odlotowych, obecnie stosowane są następujące techniki.

- regeneracyjne utlenianie termiczne (utlenianie termiczne z odzyskiem energii)
- adsorpcję aktywnego węgla, w szczególności w mniejszych obiektach produkcyjnych.

Oprócz zapachu, głównymi kwestiami ochrony środowiska przy produkcji żywicy DCPD są:

- prawidłowe i bezpieczne przechowywanie i obsługa surowca w celu utrzymania stabilności chemicznej (temperatura przechowywania <30 °C), unikanie kwasów i utleniaczy wchodzących w kontakt z surowcami
- koncentrat DCPD jest uważany za szkodliwy dla środowiska i ma niską rozpuszczalność w wodzie. Składowanie musi być zatem prowadzone w sposób bezpieczny, aby zapobiec emisjom do wody, powietrza i gleby
- przede wszystkim ze względu na silny zapach, ale także ze względu na większą ilość związków organicznych w wodzie reakcyjnej, wszystkie produkty gazowe i woda reakcyjna z reaktorów musi być bezpiecznie zbierana i przetwarzana, na przykład za pomocą jednostki regeneracyjnego utleniania termicznego.

Typowa żywica bazowa DCPD zużywa 20 - 35% wag. surowca DCPD (reszta to standardowo maleiny, glikole i styren), tworząc 6 - 10% wody reakcji i inne produkty uboczne, które są zbierane i przetwarzane.

6.2.5.3 Procesu produkcji żywicy estru winylu

Żywice estru winylu są oparte na produkcie reakcji żywicy epoksydowej i etylenowo nienasyconego kwasu karboksylowego, czego skutkiem jest nienasycenie terminalu. Używane są różne żywice epoksydowe, takie jak eter diglicydydowy bisfenolu A lub wyższe homologi i epoksylatione phenolformaldehyde novolac. Najczęściej stosowanymi kwasami są kwas akrylowy i metakrylowy.

Reakcja kwasowo-epoksydowa jest prosta i jest katalizowana przez aminy trzeciorzędowe, fosfiny lub sole amonowe. Żywice estru winylu są rozcieńczane z reaktywnym monomerem, takim jak styren, winyl toluen lub dicyklopentadien akrylowy. Podobnie jak w innych nienasyconych poliestrach, produkcja estrów winylowych jest prowadzona w reaktorach wsadowych. Podstawowymi etapami procesu są:

- reakcja, nasylenie grup epoksydowych
- mieszanie, rozpuszczanie w reaktywnym monomerze.

6.2.5.3.1 Nasylenie grup epoksydowych

Nasylenie grup epoksydowych odbywa się w reaktorze wsadowym z mieszalnikiem, przez dodanie kwasu metakrylowego do żywic epoksydowych. Żywica epoksydowa jest podawana do reaktora, a temperatura podnoszona do 115 °C. Do mieszaniny reakcyjnej dodawany jest katalizator i inhibitor.

Kwas metakrylowy jest stopniowo wprowadzany do reaktora. Reakcja jest egzotermiczna i podczas tej fazy, temperatura masy musi być utrzymywana poniżej 120 °C. Ciepło reakcji jest stale usuwane za pomocą cyrkulacji wody chłodzącej przez zwoje naczynia reaktora.

Proces jest kontrolowany poprzez monitorowanie liczby kwasowej mieszaniny reaktywnej. W przeciwieństwie do procesów UP opisanych powyżej, proces estru winylu jest dodatkiem, a nie reakcją kondensacji. Dlatego nie powstaje skażona woda reakcji jako produkt uboczny.

Brak kontroli może doprowadzić do nadmiernej poliaddycji i tworzenia żelu z przestojami procesu, czego skutkiem są straty surowca. W odniesieniu do kontroli niepożądanych reakcji egzotermicznych, polimeryzacja kwasu metakrylowego jest szczególnym ryzykiem.

6.2.5.3.2 Mieszanie

Po zakończeniu reakcji pomiędzy żywicą epoksydową i kwasem, styren i dodatki są dodawane w celu uzyskania wymaganych właściwości gotowego produktu. Po rozpuszczeniu w styrenie, temperatura masy musi być szybko obniżona poniżej 30 °C, aby zapobiec utwardzaniu produktu.

6.2.5.4 Wykańczanie

Gotowym produktem jest reaktywny związek pośredni, który ma przydatność wynoszącą zwykle około sześciu miesięcy. Czas i warunki przechowywania w zakładzie produkcyjnym,

podczas transportu oraz w magazynie klienta muszą być kontrolowane w celu uniknięcia niepożądanego utwardzania.

6.2.6 Utwardzanie

Utwardzanie żywicy zostaje objęte zakresem Dyrektywy IPPC, gdy tylko wpisuje się ono w kryteria dla włączenia jako działanie powiązane.

6.3 Aktualne poziomy emisji i zużycia

[5, CEFIC, 2003]

Obecne, maksymalne poziomy emisji i zużycia przedstawiono w tabeli 6.4.

Pozycja	Jednostka	Aktualna wartość maksymalna	Definicja
Energia	GJ/t	5.80	Energia w gigadżulach na tonę pokupnego produktu. Energia elektryczna jest wliczona dla jej bezpośredniej wartości energetycznej. Zewnętrzne straty efektywności są wyłączone.
Woda	m ³ /t	13	Woda w metrach sześciennych na tonę pokupnego produktu. Zużycie wody odnosi się do prawie 100% wody chłodzącej.
LZO do powietrza	g/t	1000	Lotne składniki organiczne w gramach na tonę pokupnego produktu. Zawiera straty z emisji niezorganizowanych.
CO do powietrza	g/t	120	CO w gramach na tonę pokupnego produktu.
CO ₂ do powietrza	kg/t	180	CO ₂ w kilogramach na tonę pokupnego produktu. Wyklucza jakikolwiek CO ₂ związany z zewnętrznym wytwarzaniem energii elektrycznej.
NO _x do powietrza	g/t	250	NO _x w gramach na tonę pokupnego produktu.
SO ₂ do powietrza	g/t	100	SO ₂ w gramach na tonę pokupnego produktu. W zależności od zawartości siarki w energii źródłowej.
Cząsteczki do powietrza	g/t	40	Cząsteczki gramach na tonę pokupnego produktu. Źródłami są paliwa i obsługa procesów mieszania na sucho / w postaci stałej.
Ścieki (ChZT) (po oczyszczalni)	g/t	140	
Niebezpieczne odpady stałe na składowiska	kg/t	13	
Niebezpieczne odpady do przetwarzania zewnętrznego	kg/t	20	Niebezpieczne odpady w kg na tonę pokupnego produktu. Liczba ta obejmuje rutynową produkcję i wyklucza przypadkowe, określone przyczyny, skutkujące nieprawidłowym działaniem i odrzuconym materiałem.

Tabela 6.4: Aktualne, maksymalne poziomy zużycia i emisji.

Dobre praktyki przemysłowe odnośnie wartości emisji i zużycia przedstawiono w tabeli 6.5. Dla niektórych parametrów podano minimalną i maksymalną wartość, w celu przedstawienia zakresu danych.

Pozycja	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Definicja i tło
Energia	GJ/t		3.5	Energia w gigadżulach na tonę zakupnego produktu. Maksymalna wartość zwykle odnosi się do samodzielnego zakładu, który generuje własną parę / gorący olej z podstawowego źródła energii (gaz ziemny lub ropa). Energia elektryczna jest włączona dla jej bezpośredniej wartości energetycznej. Zewnętrzne straty efektywności są wyłączone.
Woda	m ³ /t	1	5	Woda w metrach sześciennych na tonę zakupnego produktu.
Azot	Nm ³ /t	30	60	Używany do okrywania i usuwania wody..
LZO do powietrza	g/t	40	100	Lotne składniki organiczne w gramach na tonę zakupnego produktu. Zawiera straty z emisji niezorganizowanych. Odnosząc się do korzystania z utleniania termicznego.
CO do powietrza	g/t		50	CO w gramach na tonę zakupnego produktu. Bardzo niskie poziomy emisji CO są możliwe jedynie w przypadku braku utleniania termicznego na miejscu i gdy jako źródło energii wykorzystywany jest gaz ziemny.
CO ₂ do powietrza	kg/t	50	150	CO ₂ w kilogramach na tonę zakupnego produktu. Wyklucza jakkolwiek CO ₂ związany z zewnętrznym wytwarzaniem energii elektrycznej.
NO _x do powietrza	g/t	60	150	NO _x w gramach na tonę zakupnego produktu.
SO ₂ do powietrza	g/t	~ 0	100	SO ₂ w gramach na tonę zakupnego produktu. W zależności od zawartości siarki w energii źródłowej.
Cząsteczki do powietrza	g/t	5	30	Cząsteczki gramach na tonę zakupnego produktu. Źródłami są paliwa i obsługa procesów mieszania na sucho / w postaci stałej.
Ścieki (ChZT) (po oczyszczalni)	g/t			Zakłady przez cały czas mają dostosowywać się przepisów lokalnych.
Niebezpieczne odpady stałe na składowiska	kg/t		0	
Niebezpieczne odpady do przetwarzania zewnętrznego	kg/t		7	Niebezpieczne odpady w kg na tonę zakupnego produktu. Liczba ta obejmuje rutynową produkcję i wyklucza przypadkowe, określone przyczyny, skutkujące nieprawidłowym działaniem i odrzuconym materiałem. Wyłącza strumień wodny wysłany poza obiekt w celu przetwarzania ścieków, bądź ich spalania.

Tabela 6.5: Dobre praktyki, wartości branżowe dla poziomów emisji i zużycia.

6.3.1 Dane na temat emisji i zużycia z przykładowych zakładów

Następujące dane dotyczące zużycia odnotowano w trzech zakładach (Tabela 6.6):

Jednostka	Jednostka	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3
Energia	GJ/t	2.19	4.32	4.0 *
Woda	m ³ /t	1	1	-
* Łączne zużycie energii dla żywicy i pomocniczej produkcji zelkotu. Zużycie energii żywicy może wynosić 3,2 - 3,6 GJ / tonę.				

Tabela 6.6: Dane nt. zużycia energii i wody dla zakładów UP.

Tabela 6.7 przedstawia dane dotyczące emisji w odniesieniu do emisji do powietrza.

Pozycja	Jednostka	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3
LZO do powietrza	g/t	31***	144 **	<100
CO do powietrza	g/t	27	45	22
CO ₂ do powietrza	kg/t	80	55	76
NO _x do powietrza	g/t	105	26 **	80
SO ₂ do powietrza	g/t	12	29	80
Cząsteczki do powietrza	g/t	30 - 35	150***	30 - 35
** Zawiera emisje niezorganizowane z pomp, zaworów i punktów próbkowania. Emisje ze źródeł punktowych wynosiły tylko 40 g / t. *** Zakład ten nie ma kotłów; para jest dostarczana z sąsiedniej branży. Jedynym źródłem emisji jest utleniacz katalityczny, który niedawno został zmodernizowany do spalania tylko oparów (poprzednio spalał wodę i opary) - więc teraz zużycie energii jest znacznie niższe. **** Wartości rzeczywiste mogą być wyższe ze względu na nowy asortyment produktów.				

Tabela 6.7: Dane nt. zużycia energii i wody dla zakładów UP.

6.3.2 Źródła oddziaływania na środowisko

Dla procesów produkcji poliestru, zidentyfikowano następujące źródła oddziaływania na środowisko.

- wycieki i ubytki (niebezpieczne dla środowiska) surowców, półproduktów i produktów gotowych z systemów zamkniętych i powstrzymywania wtórnego
- skażona woda reakcji i jej przetwarzanie (przetwarzanie na miejscu lub przetwarzanie zewnętrzne)
- gaz odpadowy i jego przetwarzanie
- emisje niezorganizowane (uszczelki, uszczelnienia, zawory)
- ścieki z mycia i płukania i ich przetwarzanie
- odpady stałe i ich przetwarzanie. Pewien procent produktów nie spełni specyfikacji i nie będzie odpowiedni dla aplikacji klientów, większość z tych produktów będzie wewnętrznie zawracana do procesu produkcji, jednak pewne niewielkie ilości będą musiały być zarządzane jako odpady niebezpieczne. Inne odpady niebezpieczne pochodzą z materiału opakowaniowego, wkładów filtracyjnych i toreb i próbek
- zużycie energii. Energia zużywana do produkcji poliestru zależy od asortymentu produktów i ekonomii skali (zarówno operacji jednostkowych, jak i ogólnej wielkości zakładów). Głównym zastosowaniem energii jest energia cieplna do uzdatniania surowców i budynków / instalacji, do procesu produkcji (ogrzewanie, chłodzenie, destylacja), i jeśli dotyczy, do przetwarzania wody reakcji. Innym głównym źródłem użycia jest energia elektryczna, napędzająca liczne pompy, mieszadła, sprężarki i inne urządzenia elektryczne.

7 KAUCZUK BUTADIENOWO-STYRENOWY, POLIMERYZOWANY W EMULSJI

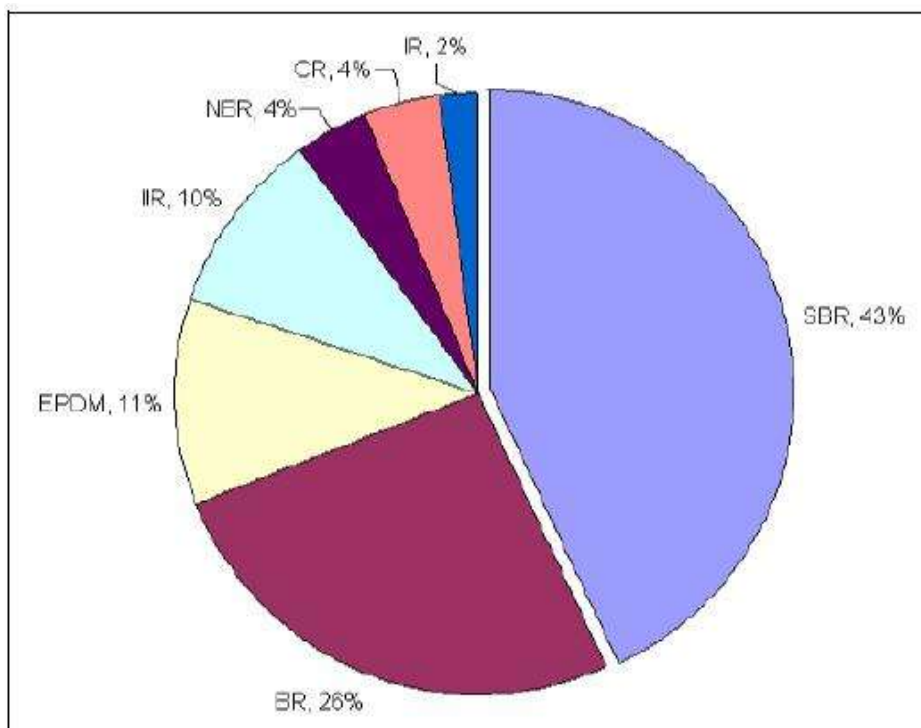
[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers (Szacowany przez IISRP, Międzynarodowy Instytut Producentów Kauczuku Syntetycznego), 2002]

7.1 Informacje ogólne

Kauczuk styrenowo-butadienowy (SBR) został opracowany w Niemczech w latach 30–tych XX w. i później w 40-tych XX w. w Stanach Zjednoczonych, jako alternatywa dla naturalnej gumy. Emulsyjny kauczuk styrenowo-butadienowy (ESBR) ma zalety i wady w porównaniu z kauczukiem naturalnym i bezpośrednio z nim konkuruje. Jednak w wielu aplikacjach obydwa wzajemnie się uzupełniają, gdy są używane w mieszankach, aby dać doskonałe własności. ESBR jest często określanymi jako syntetyczny kauczuk ogólnego przeznaczenia.

Zakłady produkcyjne ESBR polegają na łatwo dostępnych monomerach styrenu i butadienu, stąd zakłady te są często zlokalizowane w ramach zintegrowanych rafinerii lub kompleksów chemicznych lub jako uzupełnienie do takich kompleksów. Wymagany jest również szereg innych substancji chemicznych, takich jak emulgatory, katalizatory, modyfikatory, shortstopy, przeciwutleniacze i oleje zmiękczacze.

ESBR to największa grupa syntetycznego kauczuku, stanowiąca około 30% całości. Rysunek 7.1 wskazuje na wartość 43% dla SBR. Należy zauważyć, że jest to łączny udział dla typów polimeryzacji emulsyjnej (ESBR) i roztworowej (SSBR). Roztworowy SBR jest produkowany za pomocą wyraźnie innego procesu i ma inne właściwości technologiczne oraz pola zastosowań.



Rysunek 7.1: Udział produkcji kauczuków syntetycznych.

Z:

kauczukiem styrenowo-butadienowym SBR

kauczukiem butadienowym BR

etylo-propylenowo-dienowo-monomerami EPDM
 kauczukiem izobutenowo-izoprenowym IIR
 kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym NBR
 kauczukiem chloroprenowym CR
 kauczukiem izoprenowym IR.

W sumie istnieje dziesięć zakładów, produkujących ESBR w Europie (bez Rosji) o łącznej znamionowej mocy produkcyjnej 820 000 ton rocznie. Z tego, pięć znajduje się w UE-15, z łączną mocą znamionową 466 000 ton rocznie. W tabeli 7.1 podano przegląd europejskich producentów ESBR. W kontekście europejskiego przemysłu polimerów, odpowiada to 1,3% całkowitej produkcji polimerów.

Rosja ma maksymalną moc wytwórczą wynoszącą 600 000 ton, ale nie wiadomo, jaka tego część jest czynną produkcją w chwili obecnej. W ten sposób z ogólnym zużyciem wynoszącym około 470 000 ton rocznie lub 610 000, jeśli wliczać Europę Środkową, w Europie występuje efekt nadprodukcji.

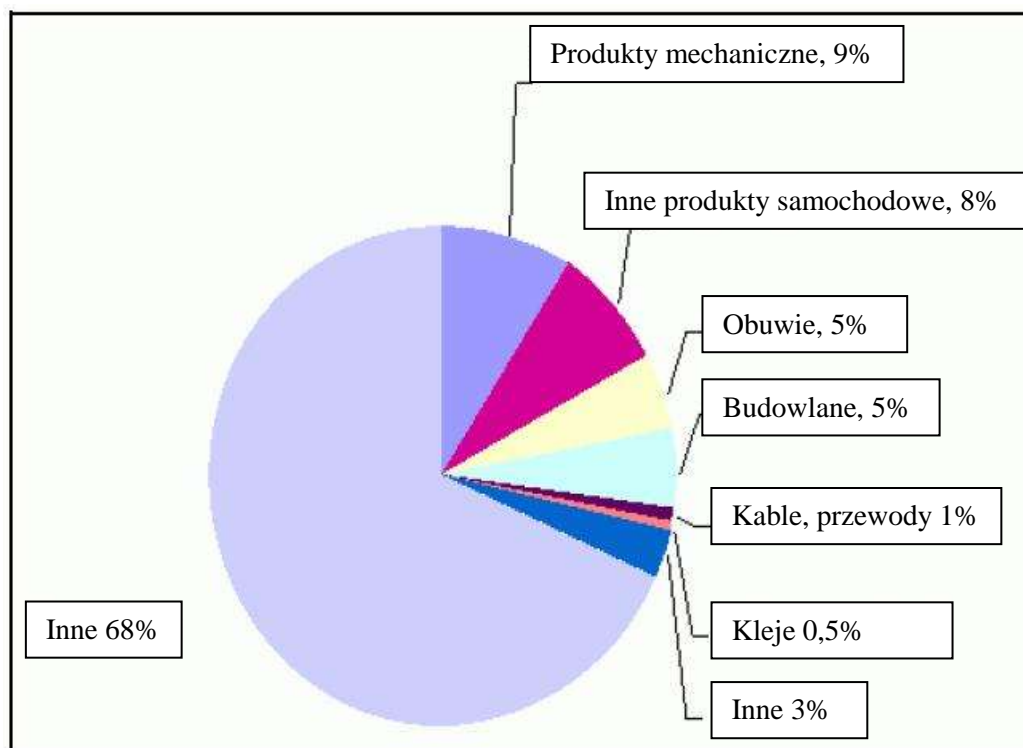
Lokalizacja	Maksymalne moce produkcyjne ton / rok
Ravenna, Włochy	120000
Southampton, UK	90000
La Wantzenau, Francja	80000
Schkopau, Niemcy	91000
Pernis, Holandia	85000
Oswiecim, Polska	104000
Kralupy, Republika Czeska	90000
Zrenjanin, Serbia i Montenegro	40000
Burgas, Bułgaria	20000 *
Onesti, Rumunia	100000 *
Ogółem	820000
* Szacowany przez IISRP, Międzynarodowy Instytut Producentów Kauczuku Syntetycznego	

Tabela 7.1: Europejscy producenci ESBR, lokalizacje i moce produkcyjne.

Przemysł ESBR w Europie ma obroty rzędu 460 mln euro. Jest to część światowej branży, z zakładami produkcyjnymi w krajach najbardziej uprzemysłowionych i wielu rozwijających się. ESBR jest dojrzałym produktem, z pięcioma głównymi rodzajami, które są produkowane i często istnieją w obrocie jako towary.

Głównym kosztem w produkcji ESBR jest zakup monomerów. Cena monomeru jest zależna od cen ropy naftowej, ale może się wahać znacznie z innych powodów. ESBR jest surowcem (surowym kauczukiem), który jest sprzedawany producentom wyrobów gumowych. Tam jest on mieszany z wypełniaczami wzmacniającymi, olejem i chemikaliami wulkanizującymi, aby wyprodukować związki gumowe. Następnie związki te są kształtowane i wulkanizowane pod wpływem ciepła i ciśnienia, aby wyprodukować gotowy, kauczukowy produkt. ESBR jest często mieszany z innymi rodzajami surowca kauczukowego, takimi jak kauczuk naturalny lub polibutadien, w celu zmiany właściwości gotowego wyrobu.

Okolo 70% ESBR jest zuzywane do produkcji opon samochodowych, w szczególności bieżnika, gdzie daje dobrą równowagę pomiędzy odpornością na zużycie i przyczepnością na mokrej nawierzchni. ESBR jest również wykorzystywany do produkcji taśm taśmociągów, wykładzin podłogowych i podkładów dywanowych, węży, uszczelek, folii, obuwia i szeregu innych wyrobów gumowych. Główne zastosowania ESBR są pokazane na rysunku 7.2.



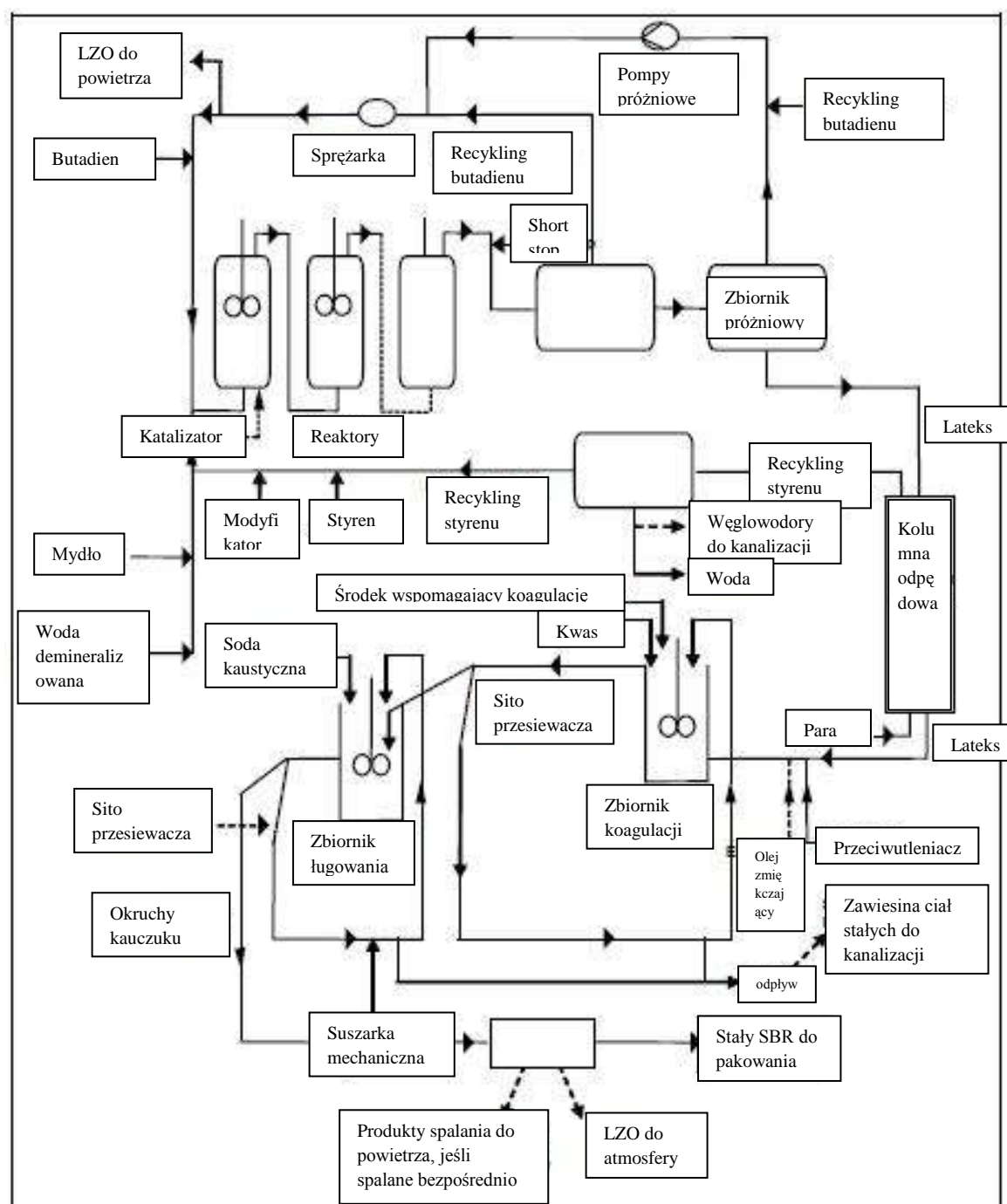
Rysunek 7.2: Parametry techniczne procesu ESBR.

Pomimo określania go jako towar, ESBR jest produktem o wysokiej wydajności. Jest on produkowany do wysokiego poziomu jakości ze względu na jego główne zastosowanie w produktach kluczowych dla bezpieczeństwa. W innych obszarach zastosowań, takich jak przenośniki taśmowe, od produktów oczekuje się, że będą dobrze pracowały przez wiele lat i w trudnych warunkach. W celu osiągnięcia wymaganej wydajności oraz łatwych i spójnych procesów produkcyjnych, producenci wyrobów gumowych zastosowali bardzo ścisłe specyfikacje.

Produkcja ESBR jest bardzo kapitałochłonna, stąd branża w Europie zatrudnia tylko ok. 1200 osób, jednak kolejne 300 000 bierze udział w produkcji opon i przemysłowych wyrobów gumowych.

7.2 Zastosowane procesy i techniki w produkcji emulsyjnego kauczuku butadienowo-styrenowego

Na rysunku 7.3 przedstawiono przebieg schematu przepływu produkcji.



Rysunek 7.3: Schemat przepływu procesu produkcji ESBR.

Powyżej stężenia krytycznego cząsteczki powierzchniowe tworzą kompleksy zwane micelami. Jednym z przykładów tego zjawiska jest roztwór potasu lub soli sodowych, kwasów tłuszczowych lub kwasów kalafoniowych. Są one zazwyczaj znane jako mydła. Ponadto dodanie monomerów, takich jak styren lub butadien, które są nierozpuszczalne w wodzie, do

mieszanego roztworu mydła, powoduje powstanie kropelek monomeru, stabilizowanych przez tworzące się cząsteczki mydła. Te krople mają rozmiar średnicy wynoszący około 1000 nm.

Pomimo iż wysoce nierozpuszczalny, monomer jest w stanie dyfundować przez wodę do miceli mydła gdzie wchodzi do wnętrza miceli, bogatych w węglowodór. Dodanie katalizatora wolno rodnikowego powoduje reakcję polimeryzacji zachodzącą w miceli. Polimer o wysokiej masie cząsteczkowej, jest szybko tworzony i wygaszany. Polimeryzacja jest napędzana przez więcej monomerów dyfundujących z kroplek do (co teraz jest nazywane) rosnących cząstek lateksu.

Cząsteczka lateksu jest stabilizowana przez cząsteczki mydła zaadsorbowane na powierzchni. W miarę wzrostu cząstki, wymagana jest większa ilość mydła i jest ono pobierane z inaktywowanych miceli. Przy pomiędzy 10 do 20% konwersji monomeru w polimer, nie pozostają żadne micelle, jako, że stężenie mydła spadło poniżej krytycznego stężenia miceli. Przy około 60% konwersji, krople monomeru znikają.

Polimeryzacja zostaje wygaszona przed całkowitą konwersją w celu uniknięcia niepożądanych efektów, takich jak rozgałęzienia długiego łańcucha i tworzenie żelu. Na wygaszenie ma wpływ dodanie substancji chemicznych, znanych jako short stop, które natychmiast zabijają wszystkie wolne rodniki.

Okolo dziesięć lat temu, wszystkie zakłady ESBR zmodyfikowały procesy w celu wyeliminowania obecności lotnych nitrozoaminów. Te potencjalnie rakotwórcze substancje chemiczne były obecne w stężeniach ppb. Wprowadzone zmiany wyeliminowały stosowanie azotynu sodu i jednego składnika systemu short stop, tj. hydratu dietyloditiokarbaminianu sodu.

Masa cząsteczkowa cząsteczek polimeru jest regulowana przez dodanie środka przeniesienia łańcucha lub modyfikatora. Ma to efekt w postaci wygaszenia jednej rosnącej cząsteczki i inicjowania innej. Im więcej modyfikatorów zostaje dodanych, tym niższa masa cząsteczkowa produktu końcowego.

Reakcję przeprowadza się w sposób ciągły, w serii reaktorów ze zbiornikami z mieszaniem ciągłym (CSTR) pod umiarkowanym ciśnieniem. Lateks jest następnie odpędzany z nieprzereagowanych monomerów. Butadien zostaje usunięty w zbiornikach separatora cieczowo-gazowego, najpierw pod ciśnieniem atmosferycznym i opcjonalnie w podciśnieniu. Lateks następnie przechodzi do kolumn odpędowych pary, gdzie usuwany jest styren.

Uzyskany lateks zawiera około 1015 cząsteczek/cm³, zaś średnica każdej cząsteczki wynosi około 60 nm. Zawartość ciał stałych wynosi zwykle między 20 a 25%. Podstawowa technologia polimeryzacji emulsyjnej utrzymuje się w mniej więcej niezmiennym stanie od 1940 roku, kiedy wprowadzenie systemu katalizatora redoks doprowadziło do produkcji tzw. „zimnego SBR”. System redoks pozwala na wytwarzanie wolnych rodników w niskiej temperaturze wynoszącej 5 °C, zamiast 50 °C (gorące SBR), pozwalając na lepszą kontrolę reakcji i kauczuk o ulepszonej charakterystyce mieszania i lepszych właściwościach końcowych.

7.2.1 Przygotowanie bel kauczuku

Odpędzony lateks jest mieszany z emulsją przeciwutleniacza, przed koagulacją. Przez zmianę pH lateksu z alkalicznego do kwaśnego, mydło jest konwertowane do kwasu organicznego, po czym lateks natychmiast koaguluje. Kwas organiczny pozostaje w kauczuku. Typowe stężenie kwasów organicznych w produkcie końcowym wynosi około 5,5%. Koagulacja jest spowodowana dodaniem kwasu siarkowego i substancji wspomagających koagulację, zaś kauczuk pojawia się jako małe okruchy zawieszony w wodzie.

Po ługowaniu w celu usunięcia kwasu, zawiesina z okruchami kauczuku przechodzi przez sita, gdzie usuwana jest większość wody i zwracana do procesu koagulacji. Mokre okruchy przechodzą do odwadniacza, który zmniejsza zawartość wody do około 10%. Następnie są one transportowane do suszarki gdzie zawartość wody jest obniżana do <1,0%. Suche okruchy są prasowane w bele, które są zawijane w folię polietylenową lub etylenu winylu (EVA) i pakowane automatycznie do skrzynek.

Przeciwutleniacz jest dodawany dla ochrony kauczuku podczas procesu suszenia i belowania oraz aby nadać mu odpowiedni okres przechowywania. Typowe stężenie przeciwutleniaczy mieści się w zakresie od 0,5 do 2,0%. W normalnych warunkach przechowywania (sucho, łagodna temperatura i brak bezpośredniego nasłonecznienia), ESBR będzie miał okres przechowywania wynoszący co najmniej jeden rok, pod warunkiem, że opakowanie pozostanie nienaruszone.

7.2.2 Modyfikacja olejem

Inne istotne wydarzenie miało miejsce w 1951 roku wraz z odkryciem modyfikacji olejem, gdzie kauczuk o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej, ma swoją lepkość znacznie zmniejszoną przez dodanie około 28% zgodnego oleju. Przygotowana jest emulsja, która jest koagulowana z lateksem kauczukowym. W tej chwili emulsja jest przerywana, olej przenosi się ilościowo do kauczuku - nie zauważa się żadnego wolnego oleju, w jakimkolwiek momencie. Modyfikowany olejem kauczuk umożliwia wysoce - wypełnionym związkom łatwe mieszanie się, przy jednoczesnym zachowaniu właściwości końcowych na wysokim poziomie.

7.2.3 Lateks ESBR

Niektóre zakłady ESBR produkują lateks, także jako gotowy produkt. Zakłady polimeryzacji są używane do produkcji lateksu podstawowego, który ma niską zawartość substancji stałych i cząsteczki o małym rozmiarze. Z przyczyn praktycznych i ekonomicznych, konieczne jest zwiększenie zawartości ciał stałych w lateksie. Proste odparowanie bazy lateksu pozwala na osiągnięcie zawartości substancji stałych w wys. około 50%, zanim lepkość stanie się zbyt wysoka. Problem ten można przezwyciężyć poprzez zwiększenie wielkości cząstek w procesie nagromadzenia. Kolejne odparowanie nagromadzonego lateksu umożliwia osiągnięcie zawartości substancji stałej w wys. ponad 60%, przy jednoczesnym zachowaniu praktycznych lepkości. Te wysokie zawartości stałego lateksu są głównie wykorzystywane do produkcji materaców piankowych i poduszek, wykładzin z podkładem piankowym, klejów i uszczelnaczy.

W przypadku zakładów, które produkują lateks ESBR jako gotowy produkt, może być możliwe wykorzystanie innych parametrów technicznych i różnych procesów, oprócz tych opisanych w tabeli 7.2 i na rys. 7.3 [27, Komentarze TWG, 2004].

7.2.4 Parametry techniczne

Rodzaj produktu	ESBR
Typ reaktora	Reaktory ze stale mieszanym zbiornikiem w seriach
Rozmiar reaktora	10 - 40 m ³
Liczba reaktorów w użyciu	do 15
Ciśnienie polimeryzacji	do 0.5 MPa
Temperatura polimeryzacji	5-10 °C (50 °C jest używana do produkcji tzw. 'gorącego SBR')
Emulgator	Różne anionowe środki powierzchniowo czynne, zwykle mydła kwasów tłuszczowych lub kalafoniowych. W niektórych miejscach używane są nonylofenole. (patrz przypis)
Modyfikator	Tert-dodecyl merkaptan
Shortstop	n-nadsiarczek sodu
	Isopropyl hydroxylamine, diethyl hydroxylamine
Katalizator/inicjator	Wodoronadtlenki / żelazo
	sole nadtlenku dla gorącego SBR
% substancji stałej na końcu reakcji	15 - 30 %
Konwersja monomeru do polimeru	50 - 70 %
Przeciwutleniacz	pochodne p-fenylenodiaminy, rodzaje fenolowe, rodzaje fosforynowe
Olej - zmiękcacz	Bardzo aromatyczne, naftenowe, poddane destylacji ekstrakty aromatyczne (TDAE), łagodny ekstrakt solwat (MES)
Moc produkcyjna na linię reaktora	Zazwyczaj 30000 - 60000 t/rok.
Uwaga: Nonylofenol jest szkodliwy dla ekosystemów wodnych i został uznany jako „priorytetowa substancja niebezpieczna” w ramach Ramowej Dyrektywy Wodnej, co oznacza, że zrzut do wszystkich zbiorników wodnych powinien zostać wstrzymany do 2015 roku.	

Tabela 7.2: Parametry techniczne procesu ESBR.

7.3 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Dane podane w tabeli 7.3 zostały zgłoszone z sześciu zakładów w Europie. Każda kategoria emisji lub zużycia jest wyrażona jako zakres, który powstaje przez wyeliminowanie najniższej i najwyższej, zgłoszonej wartości. Wszystkie wartości odnoszą się do poziomów emisji lub zużycia na tonę produktu.

Pozycja	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna
Zużycie wody i energii:			
Para	GJ	3	8
Energia elektryczna	GJ	1	2
Woda	m ³	5	50
Emisje do powietrza:			
Ogółem LZO	g	170	540
Zrzut z przetwarzania wody:			
Objętość ścieków	m ³	3	5
Poziomy pozwolenia obiektu:			
ChZT	g/t	150	200
Odpady przemysłowe:			
Niebezpieczne	kg	3.0	5.0
Inne niż niebezpieczne	kg	0.24	3.6
Odpady kauczuku	kg	1.5	5.2

Tabela 7.3: Dane nt. emisji i zużycia z zakładów ESBR (na tonę produktu).

8 POLIMERYZOWANY W ROZTWORZE KAUCZUK ZAWIERAJĄCY BUTADIEN

[42, International Institute of Synthetic Rubber producers, 2004]

8.1 Informacje ogólne

Kauczukami polimeryzowanymi w roztworze są zazwyczaj homopolimery butadienu i kopolimery styrenu i butadienu. Mogą one mieć różne zachowania i właściwości w zależności od struktury molekularnej. Są one jednak klasyfikowane jako jedna rodzina, ze względu na jedną wspólną cechę procesu polimeryzacji, tj. monomery, katalizator i inne składniki są rozpuszczane w rozpuszczalniku organicznym.

Rodzina składa się (w kolejności wielkości rynku) z polibutadienu (lub kauczuku butadienowego, BR), kauczuku roztworowego styrenowo-butadienowego (SSBR) i styrenowych kopolimerów blokowych (SBC). Można dokonać dalszych podziałów do tych polimerów, które wymagają wulkanizacji (BR, SSBR) i do tych, które nie wymagają (SBC). Te ostatnie są również znane jako kauczuki termoplastyczne, ponieważ posiadają one „gumowate” właściwości poniżej pewnej temperatury, kiedy to mięknią i mogą być przetwarzane jak tworzywa termoplastyczne.

Tabela 8.1 przedstawia udział wielkości produkcji głównych rodzajów kauczuku syntetycznego, w tym ESBR.

ESBR	Kauczuk emulsyjny styrenowo-butadienowy	28 %
SSBR	Kauczuk roztworowy styrenowo-butadienowy	12 %
BR	Kauczuk butadienowy (polibutadien)	24 %
SBC	Styrenowy kopolimer blokowy	5 %
EPDM	Etylen propylen dien monomer	9 %
IIR	Kauczuk izobutylenowy-izoprenowy (butylowy / halobutylowy)	7 %
IR	Kauczuk izoprenowy (poliizopren)	7 %
NBR	Kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	5 %
CR	Kauczuk chloroprenowy (polichloropren)	3 %
Źródło: Światowe Statystyki Kauczuku, 2002, IISRP Houston		

Tabela 8.1: Udział wielkości produkcji głównych rodzajów kauczuku syntetycznego.

Kauczuki te są wykorzystywane w następujący sposób:

- głównym zastosowaniem BR produkcja opon samochodowych, w którym jest stosowany w mieszankach z innymi kauczukami syntetycznymi w celu zwiększenia odporności na ścieranie i poprawę właściwości dynamicznych. Znajdują również zastosowanie w taśmach

przenośników, wykładzinach podłogowych, foliach/arkuszach, węzach, uszczelkach i wielu innych towarach. BR ma jeszcze inne zastosowanie na dużą skalę, poza branżą wytwarzającą kauczuk, mianowicie jako polepszacz uderu tworzyw termoplastycznych takich jak polistyren, aby dać wysokoudarowe rodzaje tworzyw (HIPS) oraz ABS

- SSBR jest używany w produkcji opon, szczególnie w mieszance bieżnika, gdzie daje dobre połączenie przyczepności, zużycia i niskich oporów toczenia. Jest również szeroko stosowany w produkcji wykładzin, folii/arkuszy i podeszew. Niektóre typy znajdują zastosowanie w produkcji klejów
- SBC jest kauczukiem termoplastycznym i nie musi być wulkanizowany. Znajduje szerokie zastosowanie w obuwiu, klejach, zmodyfikowanych bitumenach i masach uszczelniających. Jego termoplastyczna natura pozwala na jego recykling. Zmodyfikowane bitumeny mają właściwości elastyczne i są wykorzystywane do pokryć dachowych i do dróg.

Kauczuki roztworowe stanowią około 42% całej produkcji kauczuku syntetycznego. Rocznie na całym świecie produkuje się około 5 mln ton.

W Europie istnieje 15 zakładów (łącznie z Rosją) produkujących kauczuk roztworowy o łącznej maksymalnej mocy prod. 1,3 mln ton / rok. Spośród nich, 12 znajduje się w UE-15 produkując prawie 1 mln ton / rok. W kontekście europejskiego przemysłu polimerów stanowi to 2,3% całkowitej produkcji. W tabeli 8.2 przedstawiono przegląd europejskich producentów.

Firma	Lokalizacja	Kraj	Moc znamionowa kiloton/rok
Firma A	Ravenna	Włochy	150
Firma A	Grangemouth	UK	110
Firma B	Dormagen	Niemcy	55
Firma B	Port Jerome	Francja	120
Firma C	Schkopau	Niemcy	110
Firma C	Berre	Francja	65
Firma D	Santander	Hiszpania	110
Firma E	Antwerpia	Belgia	80
Firma F	Berre	Francja	65
Firma F	Wesseling	Niemcy	60
Firma F	Pernis	Holandia	20
Firma G	Bassens	Francja	75 ⁽¹⁾
Firma H		Rumunia	60
Firma I		Rosja	126
Firma J		Rosja	120
Ogółem			1326
(1) oszacowane przez IISRP			
Źródło: Światowe Statystyki Kauczuku 2002, IISRP Houston			

Tabela 8.2: Firmy i zdolności 15 zakładów w Europie, produkujących kauczuk roztworowy.

Zakłady polimeryzacji w roztworze polegają na łatwej dostępności butadienu i styrenu oraz rozpuszczalnika reakcji, a więc zakłady są często lokowane w ramach zintegrowanych rafinerii / kompleksów chemicznych lub jako dodatek do takich kompleksów. Wymagany jest również szereg innych substancji chemicznych, takich jak katalizatory, modyfikatory, shortstopy, przeciwutleniacze i zmiękczacze olejowe.

Używane są dwa rodzaje systemów katalitycznych, tzw. Zieglera-Natta i te oparte na alkilolitu. Zakłady wykorzystujące te ostatnie, są często uniwersalne i produkują polibutadien,

roztworowy SBR i styrenowe kopolimery blokowe, w ilościach zależnych od potrzeb rynku. To sprawia, że trudno jest precyzyjnie oszacować możliwości dla każdego typu. Z tego powodu możliwości zakładu są wyrażone ogólnie w postaci kauczuku roztworowego.

8.1.1 Polibutadien (kauczuk butadienowy, BR)

BR został po raz pierwszy polimeryzowany w Rosji w 1910 roku. Jest to drugi największy wolumen kauczuku syntetycznego, stanowiący około 24% całości, wszystkich typów. Zużycie w UE wynosi około 340 000 ton / rok.

BR jest surowcem (surowym kauczukiem), który ma dwa główne rynki: w przemyśle wyrobów z gumy i producentów tworzyw sztucznych. Pierwszy łączy go z innymi rodzajami kauczuku i miesza ze wzmacniającymi wypełniaczami, olejami i chemikaliami wulkanizacyjnymi, aby wyprodukować mieszanki gumowe. Mieszanka gumowa jest następnie kształtowana i wulkanizowana pod wpływem ciepła i ciśnienia, aby wyprodukować gotowy wyrób gumowy. Drugi przemysł zawierają niewielką ilość (od 5 do 8%) w trakcie ich procesów polimeryzacji w celu zwiększenia udarności gotowego tworzywa sztucznego. Najczęściej produkowanym materiałem jest wysokoudarowy polistyren, HIPS.

Około 70% BR jest wykorzystywane w produkcji opon samochodowych, zwłaszcza ściany bocznej, gdzie poprawia on elastyczność i odporność na zmęczenie i w bieżniku, gdzie poprawia odporność na ścieranie, 10% BR jest wykorzystywane do produkcji towarów przemysłowych, takich jak przenośniki taśmowe, okładziny młynów, okładziny podłogowe, węże, uszczelki, folia, obuwie, piłki golfowe i wiele innych wyrobów gumowych.

Około 20% jest wykorzystywanych w przemyśle tworzyw sztucznych.

BR jest produktem o wysokiej wydajności. Musi być produkowany na najwyższym poziomie jakości, ze względu na jego główne zastosowania w produktach kluczowych dla bezpieczeństwa. W innych obszarach zastosowań, takich jak przenośniki taśmowe, oczekuje się, że produkty będą się dobrze sprawowały przez wiele lat, w trudnych warunkach. W celu osiągnięcia wymaganej wydajności i zapewnienia łatwego i spójnego procesu produkcyjnego, producenci wyrobów gumowych i przemysłu tworzyw sztucznych zastosowali bardzo ścisłe specyfikacje.

Produkcja BR jest bardzo kapitałochłonna, tak więc przemysł w Europie zatrudnia tylko ok. 650 osób, jednak kolejne 300 000 jest zaangażowanych w produkcji opon, przemysłowych wyrobów z gumy i wysokoudarowych tworzyw sztucznych.

8.1.2 Roztworowy kauczuk butadienowo-styrenowy (SSBR)

SSBR został po raz pierwszy wyprodukowany w 1960 roku po odkryciu litowo alkilowego katalizatora polimeryzacji. Jest to trzeci największy wolumen syntetycznego kauczuku, odpowiadający za 12% sumy wszystkich rodzajów (patrz tabela 8.1). Zużycie w UE wynosi około 190 000 ton / rok.

SSBR można podzielić na dwie kategorie:

- kopolimery losowe (80%). Rynek kopolimerów jest całkowicie zdominowany przez sektor opon (95%). Te typy są zwykle modyfikowane kompatybilnym olejem. Są one mieszane z

- innymi rodzajami kauczuku, w tym kauczuku naturalnego i mieszane z wypełniaczami wzmacniającymi (sadzą i / lub krzemionką), olejem i chemikaliami wulkanizacyjnymi, w celu wyprodukowania związków bieżnika, w którym poprawiają przyczepność na mokrej nawierzchni i zmniejszają opory toczenia, tym samym poprawiając zużycie paliwa
- częściowe typy blokowe (20%). Częściowe typy blokowe są wykorzystywane w produkcji gumowych wykładzin, podkładów wykładzin dywanowych, obuwia i w wielu innych zastosowaniach. Znajdują one również szerokie zastosowanie w modyfikacji bituminu i klejach.

SSBR jest produktem o wysokiej wydajności. Musi być produkowany na najwyższym poziomie jakości, ze względu na jego główne zastosowania w produktach kluczowych dla bezpieczeństwa. W innych obszarach zastosowań, takich jak przenośniki taśmowe, oczekuje się, że produkty będą się dobrze sprawowały przez wiele lat, w trudnych warunkach. W celu osiągnięcia wymaganej wydajności i zapewnienia łatwego i spójnego procesu produkcyjnego, producenci wyrobów gumowych i inne zaopatrywane branże, zastosowali bardzo ścisłe specyfikacje.

Produkcja SSBR jest bardzo kapitałochłonna, tak więc przemysł w Europie zatrudnia tylko około 500 osób, jednak kolejne 300 000 jest zaangażowanych w produkcji towarów zawierających SSBR.

8.1.3 Styrenowe kopolimery blokowe (SBC)

SBC zostały opracowane w USA w połowie lat sześćdziesiątych. To największy wolumen elastomerów termoplastycznych, będący polimerami z właściwościami kauczukopodobnymi, ale z możliwością przetwarzania jak tworzywa termoplastyczne. W wyniku tych właściwości, przedstawiają dwie zalety w porównaniu z konwencjonalnymi typami: wulkanizacja nie jest potrzebna, zaś odpady mogą być ponownie przetwarzane. SBC stanowią około 5% całkowitej produkcji kauczuku syntetycznego (patrz tabela 8.1). Zużycie w UE wynosi ok. 280 000 ton / rok.

SBC są wytwarzane przy użyciu anionowo katalizowanych technik polimeryzacji. Składają się one z dobrze zdefiniowanych bloków polistyrenu i poli-diolefin. Mogą być produkowane dwa podstawowe typy konfiguracji, liniowy i rozgałęziony (lub gwiazda). Bloki polistyrenu i polidieniu są chemicznie niezgodne, więc tworzy się układ dwufazowy. Domeny twardego polistyrenu są związane z fazą gumowatego polidieniu i działają jako wielofunkcyjne, wzajemne powiązania. Poniżej temperatury zeszklenia polistyrenu, SBC zachowuje się jak guma wulkanizowana, podczas gdy ponad nią zachowuje się jak tworzywa termoplastyczne.

Istnieją trzy główne rodzaje SBC:

- kopolimery blokowe (80%) styren-butadien-styren (SBS)
- kopolimery blokowe (11%) styrenu izopren styren (SIS)
- uwodornione wersje SBS i SIS (9%), którymi są styren etylen butylen styren (SEBS) lub styren etylen propylen styren (SEPS).

Zwykle związki SBC są mieszane w sposób ciągły w pojedynczej lub podwójnej wylączarce. SBC są dostarczane w formie granulatu lub okruchów. Sucha mieszanka jest wstępnie mieszana, a następnie wprowadzana do wylączarki, gdzie odbywa się całkowite wymieszanie i

homogenizacja składników. SBC są mieszane z tworzywami termoplastycznymi takimi jak polistyren i wypełniacze nieorganiczne, takie jak gliny i witlinka. W razie potrzeby, związki mogą być plastifikowane olejami parafinowymi lub naftenowymi. Kilka typów SBC jest dostarczanych w postaci modyfikowanej olejem. Uwodornione typy są odporne na działanie ozonu i bardziej odporne na środowisko w ogóle.

SBC są wykorzystywane do produkcji modyfikowanych bituminów do dachów i na drogi (43%), obuwia (43%), klejów (11%) oraz szerokiej gamy wyrobów technicznych (3%).

Elastomery termoplastyczne, ogólnie nie mogą konkurować ze związkami gumy wulkanizowanej, gdzie wymagany jest najwyższy poziom właściwości fizycznych. SBC cierpią również ze względu na posiadanie niskiej, maksymalnej temperatury pracy wynoszącej ok. 70 °C. Pomimo to osiągnęły znaczną penetrację rynku.

8.2 Zastosowane procesy i techniki

Zakłady kauczuku roztworowego są zwykle zintegrowane z większymi zakładami produkcyjnymi, które dostarczają wymaganych surowców (rozpuszczalnika i monomerów), energii elektrycznej, pary, wody uzdatnionej i odbierają rozpuszczalniki do oczyszczania lub spalania. Niemniej jednak, niektóre zakłady generują własną parę i uzdatnioną wodę i importują monomery i rozpuszczalnik.

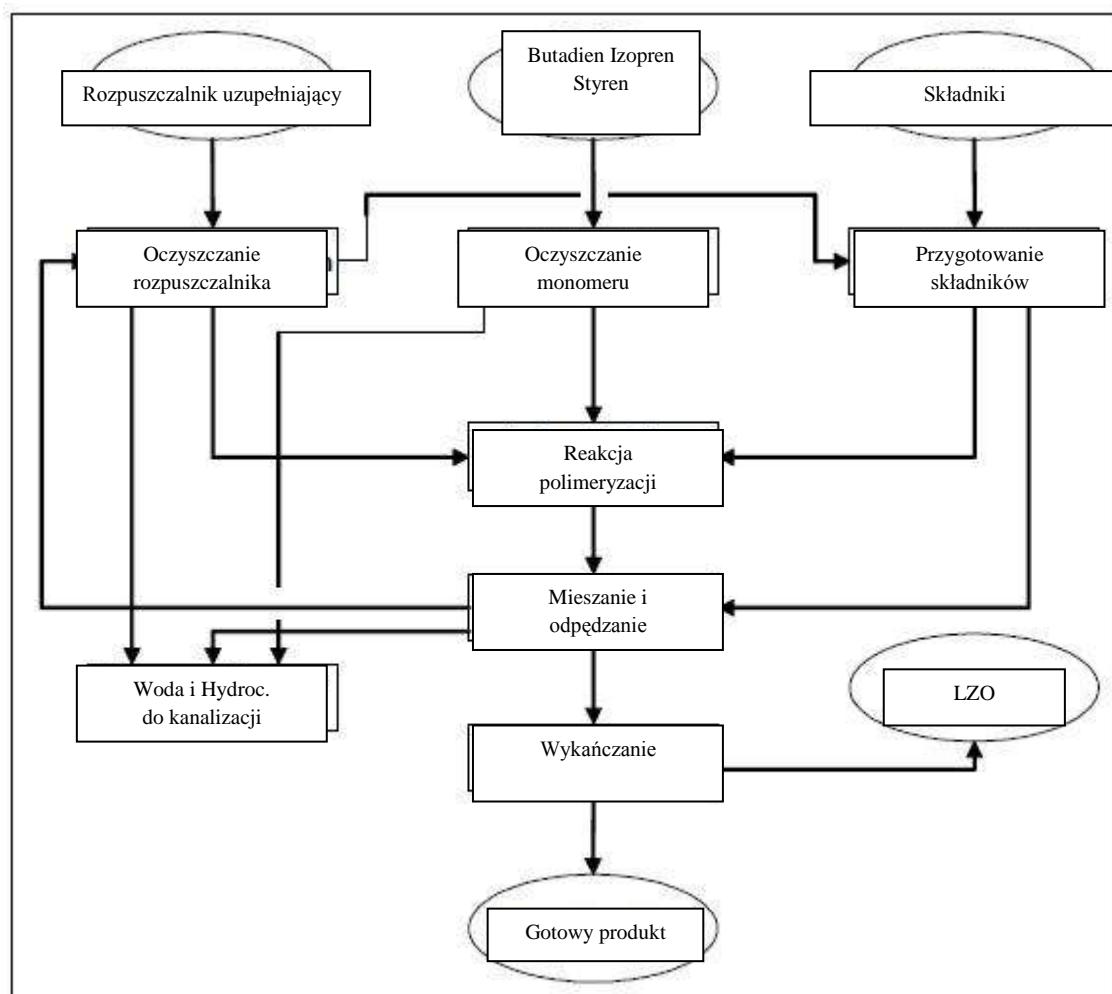
Zazwyczaj proces kauczuku dienu roztworowego można podzielić na następujące etapy procesu:

- oczyszczanie monomerów i rozpuszczalnika
- polimeryzacja
- uwodornienie (jeśli dotyczy)
- sekcja mieszania
- usuwanie rozpuszczalnika i izolacja produktów
- pakowanie.

Użytymi chemikaliami są:

- monomery (styren, butadien i izopren)
- katalizator (zwykle n-lub s-butylolit lub katalizator Zieglera-Natta oparty na metalach przejściowych, takich jak neodym, tytan i kobalt)
- rozpuszczalnik (powszechnie cykloheksan, heksan, heptan, toluen, cyklopentan, izopentan lub ich mieszaniny)
- dodatki do procesu, takie jak czynniki sprzęgające, modyfikatory struktury, oleje zmiękczające, środki zabijające i stabilizatory produktu.

Rysunek 8.1 przedstawia ogólny schemat przepływu zakładu kauczuku roztworowego. Dodatkowo poniżej przedstawiono ogólny opis każdego etapu procesu.



Rysunek 8.1: Główny schemat przepływu - polimeryzacja w roztworze.

Główna emisja LZO pochodzi z etapu wykańczania, ale mogą pojawić się emisje rozproszone (niezorganizowane) ze wszystkich etapów procesu. Jeśli dotyczy, uwodornienie może pojawić się w osobnym etapie, pomiędzy polimeryzacją i mieszaniem.

8.2.1 Sekcja oczyszczania

Procesy roztworowe często zawierają anionowo katalizowane procesy polimeryzacji. Katalizator jest bardzo wrażliwy na obecność zanieczyszczeń polarnych w strumieniu surowca, szczególnie wody. Dlatego istotne jest, aby rozpuszczalnik i monomery były wolne od takich trujących katalizator gatunków. Nawet mniej wrażliwe katalizatory, typu Zieglera-Natta wymagają etapu oczyszczania surowca przed etapem reakcji.

Oczyszczanie jest generalnie prowadzone w trybie ciągłym. Rozpuszczalnik uzupełniający i ten z recyklingu, są przekazywane przez złożę zawierające sita molekularne. Alternatywnie mogą być stosowane kolumny tłoczne tlenku glinu lub kolumny destylacyjne.

Monomery są generalnie oczyszczane w sposób ciągły, aby usunąć terminatory łańcucha, takie jak woda, tlen, stabilizatory, takie jak p-tert butylokatechol i związki polarne. Na ogół jest to wykonywane za pomocą złożów z tlenkiem glinu lub za pomocą kolumn destylacyjnych.

8.2.2 Sekcja polimeryzacji

Reakcja polimeryzacji jest prowadzona wsadowo lub w trybie ciągłym w zależności od procesu (szczegółowo w sekcji 8.2). Reaktor jest naładowany rozpuszczalnikiem i katalizatorem. W zależności od docelowego polimeru, monomery są dodawane równocześnie lub kolejno. Tam gdzie wymagany jest kopolimer, dodaje się modyfikator struktury, zwykle eter. Chemikalia te mają dodatkowe korzyści w postaci zwiększenia ilości 1,2 polimeryzacji butadienu, tj. zwiększają one zawartość winylu.

Ciepło reakcji jest częściowo usunięte przez cewki chłodzące lub płaszcze, wymienniki ciepła w pompie z pętlą lub chłodzenia za pomocą kondensacji odparowanego rozpuszczalnika. Jeśli usuwanie ciepła nie ma zastosowania, reakcja jest adiabatyczna. Reakcję można przeprowadzać w jednym reaktorze, ale głównie używa się reaktorów w seriach. W zależności od docelowej cząsteczki, dodawany jest środek sprzęgający. W przypadku braku środka sprzęgającego, dodawany jest związek polarny w celu zniszczenia wszelkich żywych gatunków.

W celu wytworzenia docelowego łańcucha polimeru i ze względów bezpieczeństwa procesu, konieczne jest utrzymywanie dawki monomeru (stosunek monomeru do rozpuszczalnika) w połączeniu z temperaturą i ciśnieniem w dobrze kontrolowanym zakresie. Bardzo często reaktory polimeryzacji są wyposażane w tzw. „system zabijania” w celu zapobiegania niekontrolowanym sytuacjom. Stanowi to dodanie składnika polarnego, będącego w stanie reagować z aktywnymi gatunkami, tym samym zatrzymując reakcję. W niektórych przypadkach, podczas rozładunku reaktora do zbiorników mieszania, dodawane są stabilizatory (nie dla gatunków uwodornionych SBC).

8.2.3 Sekcja uwodornienia

Dla produkcji uwodornionych kauczuków roztworowych, roztwór polimeru jest wprowadzany do reaktora. Reaktor jest w stanie pracować w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu w celu umożliwienia szybkiego uwodornienia. Reakcje są zazwyczaj prowadzone wsadowo, w trybie półciągłym lub ciągłym. Powszechnie stosowane katalizatory to gatunki Ti i Ni, niekiedy w połączeniu z alkilami aluminium.

8.2.4 Sekcja mieszania

Następnie roztwór polimerowy udaje się do sekcji mieszania zawierającej zbiorniki magazynowe o różnych rozmiarach. Partie są mieszane zgodnie ze szczegółowymi zasadami mieszania zakładu. Oczywiście analizy produktu są niezbędne w tym procesie w celu sprawdzenia, czy partie są zgodne ze specyfikacją. W dziale tym mogą być dodawane także dodatki, takie jak stabilizatory i oleje zmiękczające.

8.2.5 Usuwanie i odzysk rozpuszczalnika

Istnieją dwie podstawowe techniki usuwania rozpuszczalnika z roztworu kauczuku:

- odpędzanie parą wodną
- odgazowanie wytłaczania.

Kryteria stosowane do wyboru techniki odpędzania parą wodną w celu usunięcia rozpuszczalnika lub odgazowania wytłaczania, zależą przede wszystkim od właściwości kauczuku i wymagań klienta co do procesu. Na przykład niektóre aplikacje końcowe wymagają cząstek kauczuku w formie porowatych i ekspandowanych okruchów (produkowanej tylko przez odpędzanie parą wodną i suszenie mechaniczne), podczas gdy inne wymagają stałego granulatu lub produktu w belach.

8.2.5.1 Odpędzanie parą

W czasie przenoszenia roztworu kauczuku ze zbiorników mieszania do urządzeń odpędzających, w niektórych przypadkach dodawany jest olej zmiękczejący i mieszany za pomocą mikserów wbudowanych w linię. Jednostki odpędzania zazwyczaj składają się z dwóch do trzech destylacyjnych naczyń kontaktujących, wyposażonych w mieszadła, działające w serii. W pierwszym urządzeniu odpędzającym, roztwór kauczuku jest pompowany w pobudzonym naczyniu przez kilka dysz, służy to tworzeniu małych okruchów co pozwala na dobre usuwanie rozpuszczalnika. W celu kontrolowania wielkości okruchów i aby zapobiec ich przyklejaniu się do ścian naczyń i do siebie nawzajem, do wody urządzenia odpędzającego można dodać powierzchniowo czynny środek anionowy wraz z rozpuszczalną w wodzie solą nieorganiczną. Dla poprawy zdolności suszenia w późniejszej linii suszenia kauczuku, pH jest czasami kontrolowane przez wstrzyknięcie kwasu (np. kwas siarkowy) i / lub bazy (np. ług sodowy).

W pierwszym urządzeniu odpędzającym, ilość rozpuszczalnika zostaje zmniejszona z ok. 85 - 70% wag. do <10% wag. W celu optymalizacji zużycia energii, temperatura w pierwszym urządzeniu odpędzającym jest wybierana w taki sposób, że rozpuszczalnik jest wygotowywany z minimalnym porywaniem wody. Para wstrzyknięta do pierwszego urządzenia odpędzającego, jest zwykle mieszkanką świeżej pary oraz pary i oparów pochodzących z dalszego urządzenia (bądź urządzeń) odpędzającego. Proces odparowania rozpuszczalnika w pierwszym urządzeniu odpędzającym jest kontrolowany termodynamicznie.

Mieszanina oparu pary i rozpuszczalnika opuszczająca pierwsze urządzenie odpędzające jest skraplana i odyskiwana w zbiornikach dekantera, gdzie woda i rozpuszczalnik separują się. Rozpuszczalnik jest zawracany do zbiorników mokrego rozpuszczalnika, do ponownego wykorzystania, zaś faza wodna jest zawracana do urządzeń odpędzających. Dekantacja jest kontrolowana przez system detektora interfejsu opartego na różnicy gęstości między wodą a rozpuszczalnikiem.

W drugim urządzeniu odpędzającym, wstrzykiwana jest świeża para, tym samym ograniczając zawartość rozpuszczalników w okruchach kauczuku do ok. 0,3 - 0,5% wag. Usuwanie rozpuszczalnika jest kontrolowane dyfuzją. Temperatura w drugim urządzeniu odpędzającym jest zwykle o 20 °C wyższa niż w pierwszym urządzeniu, dla przyspieszenia procesu dyfuzji. W niektórych przypadkach, trzecie urządzenie odpędzające jest prowadzone w seriach dwóch poprzedzających naczyń odpędzających, dla dalszej redukcji zawartości pozostałości rozpuszczalnika.

Po urządzeniach odpędzających, zbiornik zawieszony z okruchami jest używany jako bufor pomiędzy poprzedzającymi (ciągłymi) działaniami odpędzania, i sprzętem suszącym / pakującym, w celu uniknięcia wyłączeń urządzenia odpędzającego spowodowanych przez krótkie (<30 minut) przestoje na późniejszej linii suszenia. Zagęszczenie okruchów w zbiornikach zawieszony z okruchami wynosi zazwyczaj 5 - 10% wag. Opary generowane w zbiorniku okruchów przez przedmuchiwanie zawieszony okruchów pochodzących z drugiego (lub trzeciego) urządzenia odpędzającego, zostają albo skondensowane i zawracane do dekantera lub odrzucane za pomocą strumienia pary do drugiego (lub trzeciego) urządzenia odpędzającego.

8.2.5.2 Odgazowanie wytłaczania

Alternatywną techniką do odpędzania parą wodną jest usuwanie rozpuszczalnika przez odgazowanie wytłaczania. Technika ta jest stosowana w przypadku tych rodzajów kauczuku, które mają wysoki wskaźnik topienia, z dużą skłonnością do przyklejania lub które mogą być łatwo granulowane. Produkty granulowane oferują tę zaletę, że są łatwe do przetwarzania przez pneumatyczne i / lub automatyczne systemy obsługi materiałów stałych, ponieważ mają tendencję do przepływu w stanie sypkim, bez efektów takich jak stężenie poprzeczne w urządzeniach technologicznych klienta.

Po opuszczeniu zbiorników mieszania, roztwór kauczuku jest najpierw wstępnie zagęszczany z typowych 15 - 30% wag., do zazwyczaj 50 - 85% wag., za pomocą zagęszczacza wstępnego. Można to osiągnąć albo przez podgrzewanie, a następnie przedmuchiwanie w naczyniu przedmuchiwanym, tym samym kondensując przedmuchane opary rozpuszczalników lub za pomocą mechanicznych zagęszczaczy wstępnych (np. wyparki warstewkowej ze zgarniaczami).

Stężony roztwór gumy jest następnie przetwarzany przez wytłaczarki, wyposażone w otwory wentylacyjne, dla eliminacji pozostałości rozpuszczalnika. Walce wytłaczarki są ogrzewane za pomocą gorącego oleju lub płaszczy parowych. Część energii potrzebnej do odparowania rozpuszczalnika jest generowana w tzw. ogrzewanej strefie wytłaczarki. Strefy te są wyposażone w przeciwstawne wirujące elementy śrubowe, tworzące dodatkowe tarcie lokalnie. Strefy te są również wykorzystywane w celu oddzielenia różnych otworów wentylacyjnych wytłaczarki za pomocą uszczelnień polimerowych, ułatwiają tym samym stopniowe zmniejszenie ciśnienia oparu. Podczas gdy kauczuk przesuwany się w dół wytłaczarki (rek), ciśnienie spada, zaś rozpuszczalnik jest stopniowo usuwany.

W celu uniknięcia sklejania granulek, w dalszym procesie granulowania lub przechowywania, dodaje się pewne dodatki do stapianego kauczuku w wytłaczarce (np. wosk).

Na końcu wytłaczarki, kauczuk jest wytłaczany się przez płytę matrycową i granulowany. Granulki są schładzane poprzez spryskiwanie wodą lub za pomocą podwodnych granulatorów. W ten sposób unika się przyklejania granulek.

Typowe, resztkowe poziomy rozpuszczalnika w granulacie kauczuku wynoszą <0,3% wag. Opary rozpuszczalnika pochodzące z kopulek odpowietrzników wytłaczarki są kompresowane i kondensowane. Kopułki wentylacyjne działają pomiędzy w ciśnieniu niemal atmosferycznym (pierwszy odpowietrznik) do 60 mbar (ostatnio odpowietrznik). Granulki są suszone za pomocą suszarki spinaway (odwirowującej), a następnie, albo pakowane lub przechowywane czasowo w silosach.

8.2.5.3 Eliminacja wody dla odpędzanych parą kauczuków

Po opuszczeniu zbiorników zawiesiny z okruchami, stosuje się różne techniki do odseparowania wody z okruchów gumy. Ogólnie, pierwszy zabieg składa się z suszenia prasą zawiesiny, za pomocą wytłaczarki z perforowanymi walcami, po którym następuje mechaniczne ogrzewanie i suszenie uderzeniowe w drugiej wytłaczarce i wreszcie suszenie gorącym powietrzem i chłodzenia na pasie wibracyjnym lub windzie spiralnej.

Typowe zawartości materii lotnej po procesie suszenia wynoszą <1% wag. Środek antiblocking jest dodawany do okruszków i produktów granulowanych przed pakowaniem, aby zapobiec sklejeniu granulatu w trakcie przechowywania. Można to osiągnąć za pomocą mechanicznego mieszania. Przed zapakowaniem, belowany kauczuk jest zawijany w folię polietylenową.

8.2.5.4 Opakowania

Użyte opcje opakowania zależą od ostatecznej postaci wyrobów kauczukowych i urządzeń do przeładunku/obsługi na terenie zakładu klienta: niektóre z nich mogą być w formie bel w pudłach, okruszków w pudłach, okruszków w papierowych workach na paletach, okruszków w dużych workach, granulek w pudłach, granulek luzem. Dla tej części procesu, ponownie nie można zidentyfikować jednej „najlepszej” techniki produkcji – są one dostosowane do określonych kombinacji zastosowań końcowych kauczuku.

8.2.6 Parametry techniczne dla zakładów roztworów typowych

Tabela 8.3 przedstawia parametry techniczne dla zakładów roztworów typowych:

Typ zakładu	Zakład polibutadienu	Zakład roztworu SBR	Zakład kopolimerów blokowych styrenu
Typ produktu	Polibutadien o wysokim cis, Polibutadien o niskim cis	SSBR, wsadowy lub ciągły w zależności od wymaganych właściwości	Kauczuki termoplastyczne styren - butadien, styren - izopren
Typ i rozmiar reaktora	Reaktory ze zbiornikiem z mieszaniem ciągłym w seriach, 10 - 100 m ³	Reaktory ze zbiornikiem z mieszaniem ciągłym w seriach lub reaktory wsadowe, 10 - 100 m ³	Reaktory wsadowe lub ze zbiornikiem z mieszaniem ciągłym w seriach, 10 - 50 m ³
Dodanie monomeru	Butadien	Jednoczesne dodanie styrenu i butadienu	Sekwencyjne
Liczba reaktorów w użyciu	Do 10	Do 10 w zależności od procesu	Do 5
Ciśnienie polimeryzacji	Do 5 bar	Do 5 bar	Do 5 bar
System temperatury polimeryzacji i kontroli temperatury	30 - 100 °C; zewnętrzne parowniki, cewki chłodzące, diabatyczny	30 - 100 °C; system kontroli oparty na zewnętrznych parownikach, cewkach chłodzących, adiabatyczny	30 - 120 °C, 40 - 90 °C zewnętrzne parowniki, cewki chłodzące, diabatyczny
Katalizatory/inicjatory	W zależności od różnych procesów, Zieglera-Natta katalizatorów na bazie tytany, neodymu, kobaltu lub katalizatorów anionowych, takich jak n-butylolit	Różne inicjatory anionowe (zwykle n-butylolit)	Zazwyczaj inicjatory anionowe, takie jak n-butylolit lub s-butylolit
Modyfikatory struktury	Nie użyto modyfikatorów	Różne etery, np. THF, TMEDA	Różne etery takie jak: THF, TMEDA
Shortstopy	Woda lub kwasy tłuszczowe	Woda lub kwasy tłuszczowe	Woda, kwasy tłuszczowe, alkohole, fenole
Konwersja monomer do polimeru	95 - 99 %	95 - 99 %	95 - 99 %
Przeciwutleniacz	p-fenylendiaminy pochodne, typy fenolowe, typy fosforynowe	p-fenylendiaminy pochodne, typy fenolowe, typy fosforynowe	Typy fenolowe, typy fosforynowe
Olej zmiękczający	Bardzo aromatyczne, przetwarzany ekstrakt aromatyczny (TDAE), łagodny ekstrakt	Bardzo aromatyczne, przetwarzany ekstrakt aromatyczny (TDAE), łagodny ekstrakt	Oleje parafinowe i naftenowe

	solwatu (MES)	solwatu (MES)	
Wydajność na reaktor	Zazwyczaj 30000 t/rok	Zazwyczaj 30000 t/rok	Zazwyczaj 30000 t/rok

Tabela 8.3: Parametry techniczne dla zakładów roztworów typowych.

8.3 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Dane przedstawione w tabeli 8.4 zostały zgłoszone z 16 obiektów w ramach UE, dające rzeczywiste poziomy emisji. Każdy działający zakład jest uzależniony od lokalnych pozwoleń.

Dane na tonę produkcji kauczuku	Min.	Maks.
Zużycie energii i wody:		
Para, (GJ)	9.0	21.6
Energia elektryczna, (GJ)	1.3	2.7
Całkowity zrzut wody, (m ³)	5.8	21.3
Woda technologiczna, (m ³)	0.05	7.0
Emisje do powietrza:		
Całkowite LZO, (kg)	0.31	30.3
Zrzut z przetwarzania wody:		
ChZT, (kg/t produkt)	0.43	1.25
Produkcja odpadów:		
Odpady kauczuku, kg	1.2	5.8

Tabela 8.4: Poziomy emisji zgłoszone z 16 zakładów w UE.

9 POLIAMIDY

[4, APME, 2004, 16, Uniwersytet w Stuttgarcie, 2000]

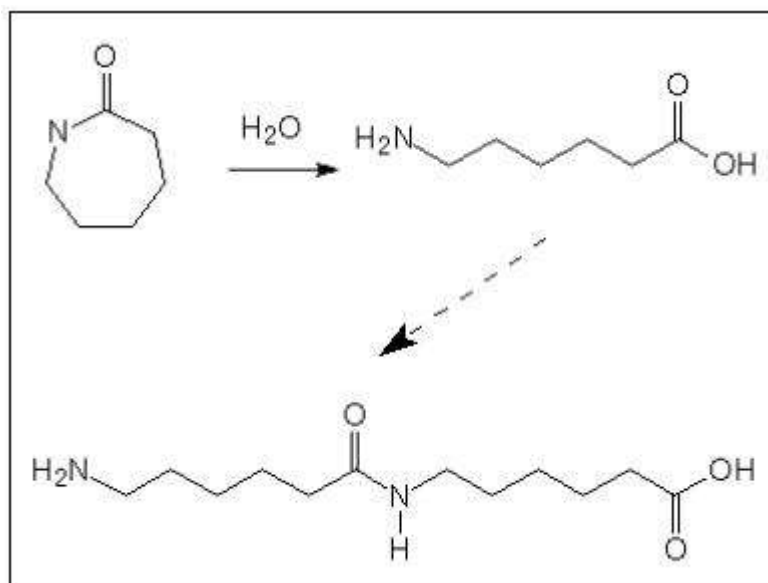
9.1 Informacje ogólne

Poliamidy są chemicznie charakteryzowane strukturą makrocząsteczek posiadających grupę amidową (-NH-CO-), która powstaje w wyniku reakcji grupy karboksylowej z grupą aminową jako powtarzająca się jednostka funkcjonalna, która nadaje szczególne właściwości chemiczne produktom końcowym. Poliамidy liniowe, powszechnie znane jako „nylony”, z oryginalnego znaku towarowego DuPont, są najbardziej powszechną kategorią z rodziny.

Generalnie istnieją dwa różne sposoby chemiczne do tworzenia grupy amidowej. Dlatego też poliамidy liniowe są podzielone na dwie grupy:

- Typ AB.

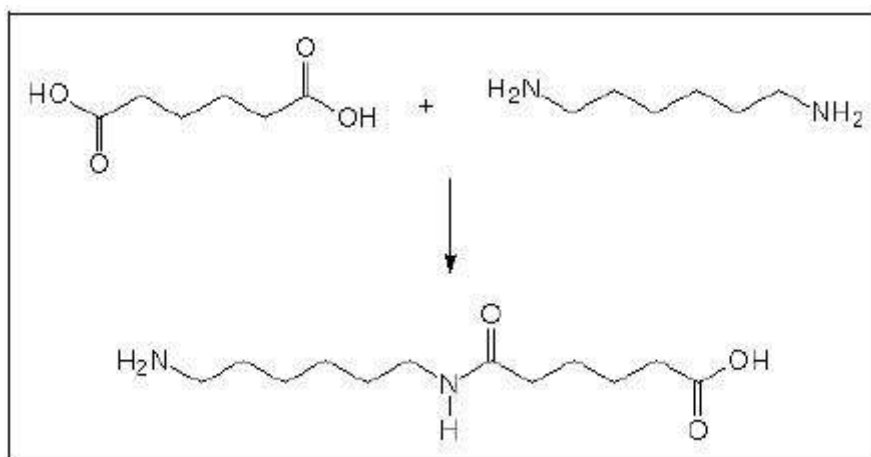
Są one produkowane przez polimeryzację laktamów lub α -aminokwasów, gdzie A wskazuje grupę aminową, B zaś grupę karboksylową, obie należą do tej samej cząsteczki monomeru. Najważniejszym produktem z tej grupy jest poliамid 6 (PA 6), gdzie '6' wskazuje liczbę atomów węgla w oryginalnym monomerze, w tym przypadku ϵ -kaprolaktam. Innymi poliамidami tej grupy są z poliамid 11 i poliамid 12. Podstawowa reakcja, otwarcie pierścienia i poliaddycja ϵ -kaprolaktamu, są pokazany na rysunku 9.1.



Rysunek 9.1: Podstawowa reakcja poliамidów typu AB.

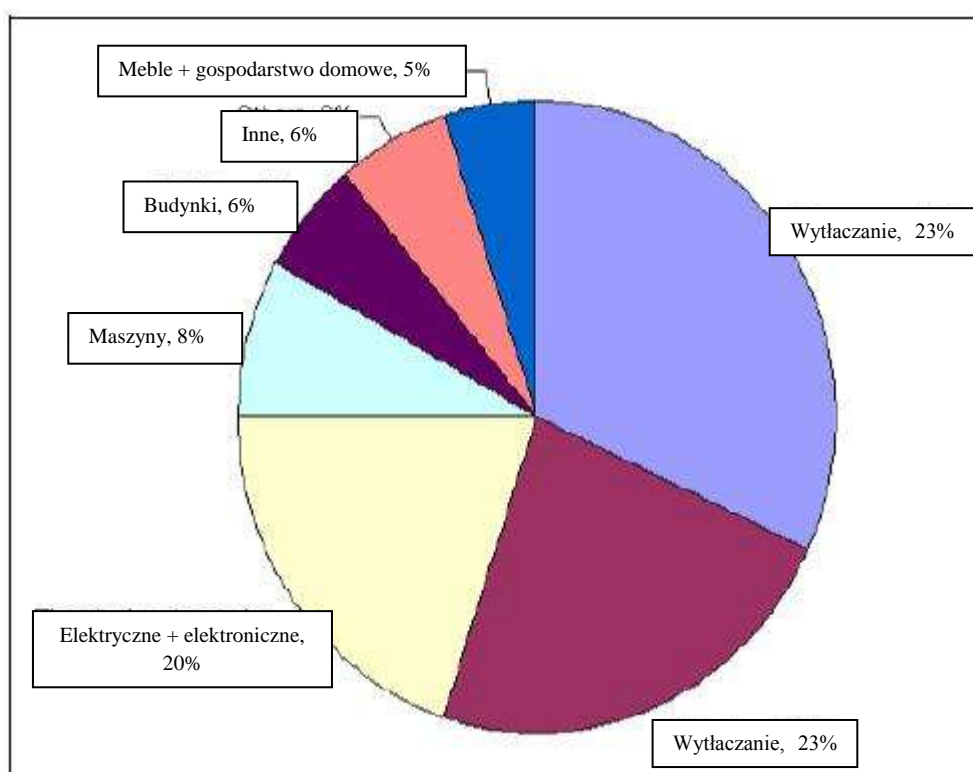
- Typu AA-BB

Poliамidy typu AA-BB są produkowane przez polimeryzację diaminy, wskazaną przez AA, i kwas dikarboksylowy, wskazany przez BB. Poliамid 66 jest najczęściej produkowanym produktem tego typu. '66' w tym przypadku oznacza, 6 atomów węgla między dwiema grupami aminowymi diaminy i 6 atomów węgla kwasu dikarboksylowego. Na rysunku 9.2, pokazano reakcję podstawową 1.6 – hexanediamine i kwasu adypinowego.



Rysunek 9.2: Podstawowa reakcja poliamidów typu AA-BB.

Nylony były pierwszymi syntetycznymi, semikrystalicznymi tworzywami sztucznymi, pierwszymi włóknami syntetycznymi i pierwszymi inżynierskimi tworzywami sztucznymi. Dzisiaj, poliamidy są używane do różnych zastosowań, przegląd tych najważniejszych, przedstawiono na rysunku 9.3.



Rysunek 9.3: Główne zastosowania dla poliamidów.

Poliamidy mogą być łatwo formowane. Są one twarde i kruche oraz odporne na ścieranie, kurczenie i ciepło. Pewne poliamidy są szczególnie elastyczne i odporne na uderzenia. Poliamidy są odporne na zniszczenie przez zasady, produkty ropopochodne oraz rozpuszczalniki organiczne. Gorący fenol, formaldehydy, promieniowanie ultrafioletowe i kwasy mineralne niszczą poliamidy. Większość poliamidów jest samogasnąca w przypadku pożaru.

Zgłasza się, że poliamid jest produkowany przez siedem przedsiębiorstw w Europie Zachodniej. Ogólnie rzecz biorąc, zachodnioeuropejski przemysł poliamidu, wyprodukował 1399 kiloton w 2002 roku. W tabeli 9.1. przedstawiono podsumowanie danych produkcyjnych, w latach 2000 - 2002.

Rok	2000	2001	2002
Wolumen produkcji	1369 kt	1307 kt	1399 kt

Tabela 9.1: Zachodnioeuropejska produkcja poliamidu, w latach 2000 - 2002.

9.2 Zastosowane procesy i techniki w produkcji poliamidów

9.2.1 Poliamid 6

Poliamid 6 jest jednym z najczęściej używanych poliamidów, ze względu na dobrą dostępność surowców (kaprolaktam), dla szerokiego zakresu zastosowań oraz do produkcji, przetwarzania i recyklingu poliamidu 6, która jest łatwa i opłacalna.

9.2.1.1 Procesy ogólne

Poliamid 6 może być produkowany zarówno w procesie polimeryzacji wsadowej jak i ciągłej. Polimeryzacja wsadowa jest preferowana dla zmian kompozycji polimerowych z szerokim zakresem masy cząsteczkowej, głównie gatunków mieszanych. Reaktory polimeryzacji ciągłej - kolumny VK (Vereinfacht Kontinuierlich) - posiadają niższy zakres asortymentu produktów, lecz wyższą wydajność i są, np. używane do produkcji włókien tekstylnych, przemysłowych. Procesy ciągłe mogą być prowadzone z jednym lub dwoma reaktorami w serii.

Główne etapy procesu zastosowanego do produkcji poliamidu 6, są następujące:

9.2.1.1.1 Polimeryzacja

Pierścień kaprolaktamu jest otwierany w obecności wody (hydroliza), cząsteczki liniowe łączą się (poliaddycja), tworząc łańcuch makrocząsteczkowy, którego długość jest określona przez obecność terminatora łańcucha (np. kwas octowy).

9.2.1.1.2 Cięcie

Stopiony polimer wytłacza się przez płyty z otworami (dysza przedalnicza), co daje cylindryczne granulaty (wiórki).

9.2.1.1.3 Ekstrakcja

Ze względu na stan równowagi reakcji poliaddycji, konwersja kaprolaktamu do PA 6 wynosi 89-90%, reszta to monomer i oligomery cykliczne. Oligomery te muszą być usunięte przez ekstrakcję gorącą wodą, innymi słowy „mycie” wiórków w przeciwnieprądowym przepływie wody zdemineralizowanej.

9.2.1.1.4 Suszenie

Wilgoć obecna w wiórkach na końcu ekstrakcji (12 - 13% wody) jest usuwana za pomocą strumienia gorącego azotu, czystość azotu musi być bardzo wysoka, ponieważ PA 6 jest bardzo wrażliwy na tlen.

9.2.1.1.5 Przetwarzanie wody z ekstrakcji

Kaprolaktam i oligomery odpędzone wodą do mycia, są zwykle ponownie wykorzystywane w procesie, zagęszczane przez odparowanie wody w odpowiednich wymiennikach ciepła

(kolumny zagęszczające). Woda ekstrakcyjna może być również przetwarzana z użyciem klasycznej depolimeryzacji i technologii destylacji laktamu.

9.2.1.2 Polimeryzacja ciągła PA 6

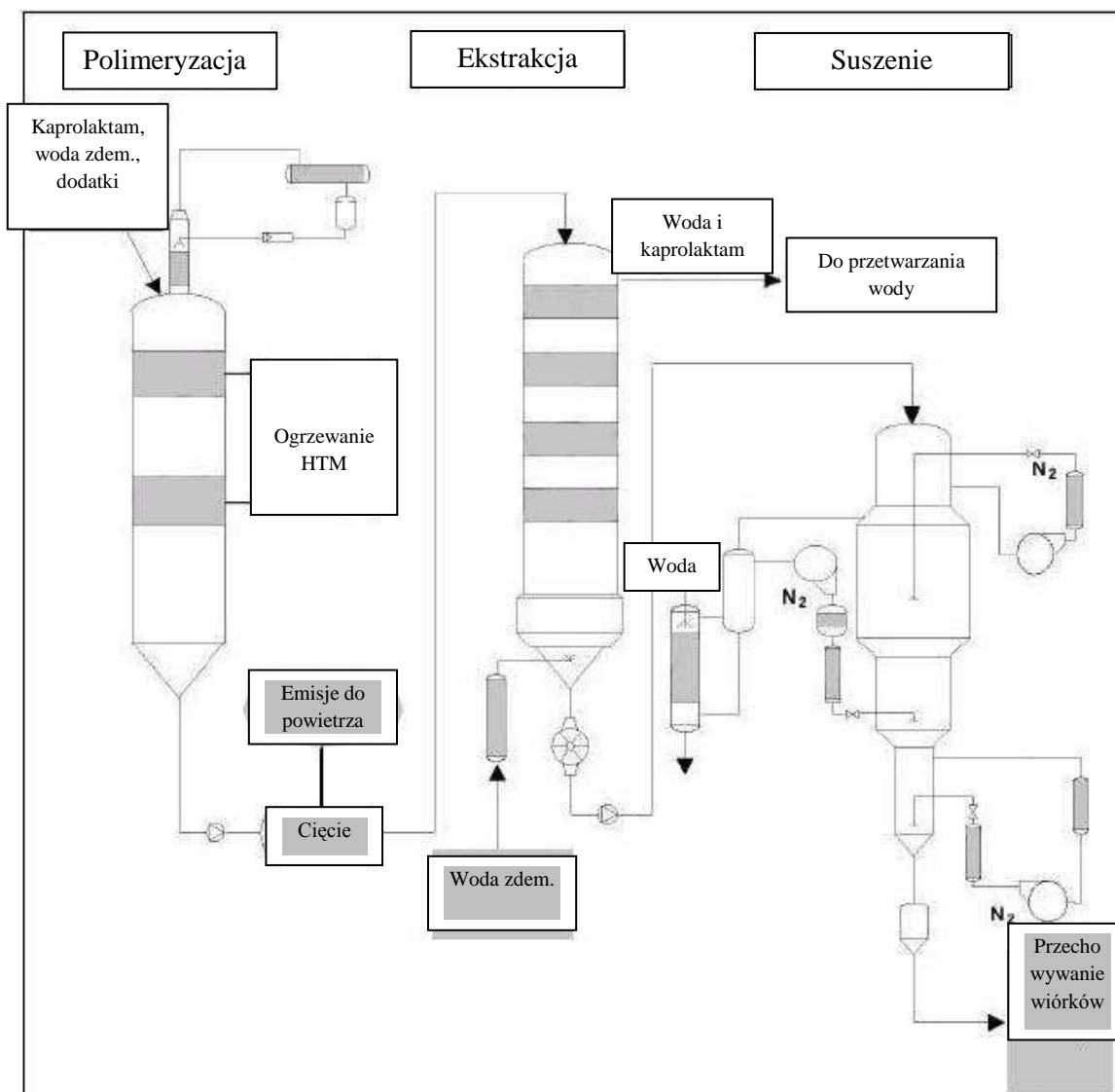
Surowce (kaprolaktam, woda zdeminielizowana, regulator lepkości i zmętniacz) są mieszane razem i wprowadzane w trybie ciągłym się do górnej części reaktora, kolumny polimeryzacji.

Reakcja trwa 15 - 20 godzin i odbywa się w temperaturze poniżej 300 °C i utrzymywana niezmiennie dzięki zastosowaniu oleju diatermicznego (czynnik przenikania ciepła) w celu ogrzania reaktora. Idąc w dół przez reaktor do dolnych części i stref spotkań w różnych temperaturach, roztwór kaprolaktamu jest podgrzewany i polimeryzowany do poliamidu 6. Poliamid jest usuwany z dolnej części kolumny poprzez dyszę przedziałniczą, natychmiast schładzany i krojony w granulki. Dym powstający podczas chłodzenia jest zbierany i przesyłany do oczyszczalni.

Ponieważ nie cały kaprolaktam jest polimeryzowany do poliamidu, granulki są myte w przeciwnym kierunku do zdeminielizowanej wody w ekstraktorze. Po umyciu, woda zdeminielizowana zawiera wysokie stężenia kaprolaktamu i dlatego jest wysłana do linii zagęszczającej do odzysku zarówno kaprolaktamu, jak i wody zdeminielizowanej, aby je ponownie wykorzystać w procesie.

Umyte granulki wprowadzane są ostatniego reaktora, gdzie są suszone w strumieniu ciepłego azotu. Wreszcie suche granulki są wysyłane do silosów magazynowych za pomocą przenośników pneumatycznych.

Rysunek 9.4 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 9.4: Schemat przepływu procesu ciągłego PA 6.

9.2.1.3 Polimeryzacja nieciągła PA 6

Surowce (kaprolaktam, woda zdeminielizowana, itp.) są mieszane w homogenizatorze.

Następnie zmieszana partia jest przenoszona do reaktora z autoklawem, gdzie temperatura (250 - 270 °C) i ciśnienie są regulowane, aby uzyskać polimer z wymaganymi specyfikacjami.

Gdy produkt spełnia wymaganą specyfikację, reakcja jest zatrzymywana, wpuszczając azot do reaktora, a polimer jest przenoszony do zbiornika wylączania. Stopiony polimer jest wylączany w sznurki poprzez dysze przedziałnicze, schłodzony w kąpieli wodnej i pokrojony w wiórki.

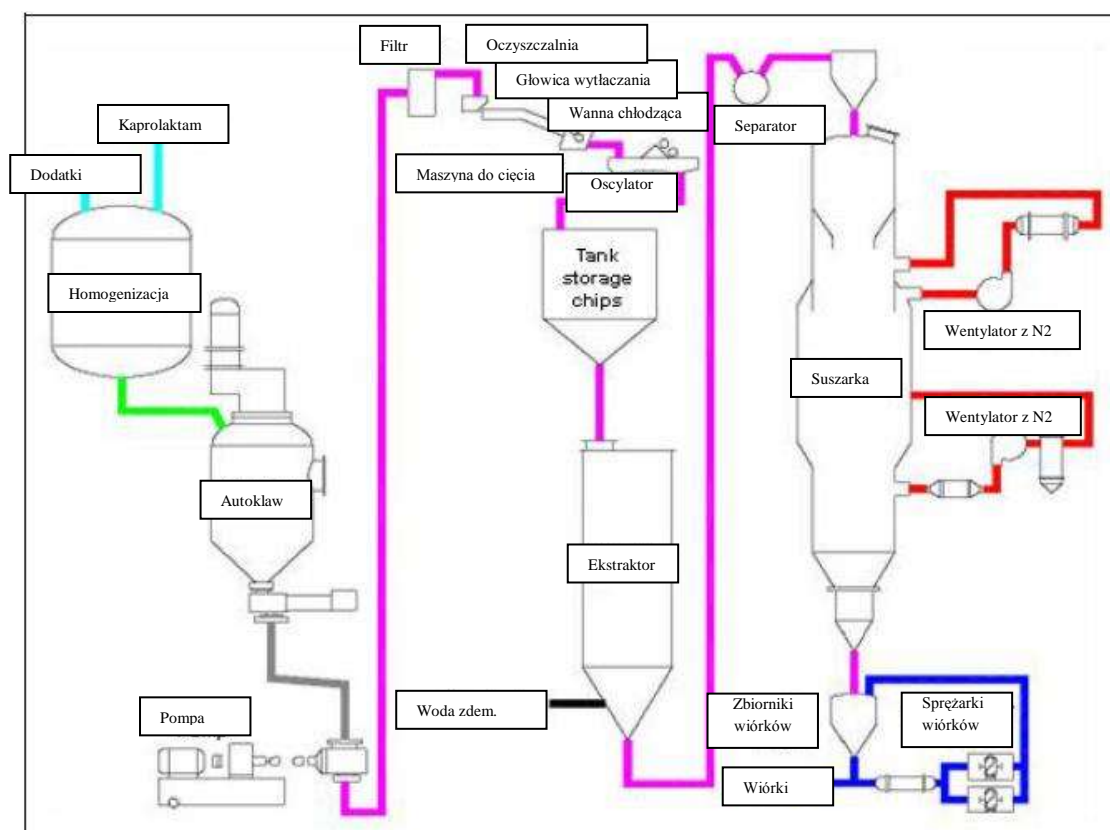
Dym generowany na tym etapie jest zbierany i przesyłany do odpowiedniej oczyszczalni.

Ponieważ nie cały kaprolaktam jest polimeryzowany do poliamidu, granulki są myte w przeciwnym kierunku do zdeminielizowanej wody w ekstraktorze. Po umyciu, woda

zdeminielizowana zawiera wysokie stężenia kaprolaktamu i dlatego jest wysłana do linii zagęszczającej do odzysku zarówno kaprolaktamu, jak i wody zdeminielizowanej, aby je ponownie wykorzystać w procesie.

Umyte granulki wprowadzane są ostatniego reaktora, gdzie są suszone w strumieniu ciepłego azotu. Wreszcie suche granulki są wysyłane do silosów magazynowych za pomocą przenośników pneumatycznych.

Rysunek 9.5 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 9.5: Schemat przepływu procesu nieciągłego PA 6.

9.2.2 Poliamid 66

9.2.2.1 Procesy ogólne

Nawet jeśli inne rodzaje poliamidów również zyskały pewne znaczenie na światowym rynku, dla określonych zastosowań, poliamid 6 i poliamid 66 nadal stanowią ponad 90% światowej produkcji poliamidów.

Głównym surowcem do produkcji poliamidu 66 jest wodny roztwór soli organicznej, uzyskany w wyniku reakcji kwasów 1,6 heksametylenodiaminy i 1,6 hexanedicarboxylic (kwas adypinowy), zwany także solą AH, solą 66 lub solą nylonową.

Sól nylonowa jest przygotowywana jako roztwór homogeniczny, o stężeniu 52 - 53%. Produkt jest wrażliwy na tlen i jest utrzymywany w zbiornikach magazynowych w atmosferze azotu.

Poliamid 66 jest produkowany przez polimeryzację monomeru soli nylonowej w roztworze. Można produkować różne gatunki polimeru, z cechami, które są zależne od dalszego przetwarzania wymaganego później (przedzenie, mieszanie itp.) i od konkretnej aplikacji produktu końcowego, w ramach grup produktów, w których bierze udział poliamid 66 (tekstylija, wykładziny, włókna przemysłowe, żywice inżynieryjne, itp.).

Generalnie, PA 66 może być produkowany za pomocą dwóch różnych procesów:

- polimeryzacja ciągła
- polimeryzacja wsadowa.

Aby uzyskać polimer o dużej masie cząsteczkowej wymagany jest dodatkowy etap:

- postpolimeryzacja stanu stałego.

9.2.2.2 Polimeryzacja ciągła PA 66

Roztwór soli nylonowej nieustannie wprowadzany do reaktora i stale przekształcany przez sekwencję czynności procesu do poliamidu 66. Proces ciągły jest bardziej odpowiedni dla produkcji tego samego typu polimeru w ilościach hurtowych, np. standard poliamidu 66 (typu średnio lepkiego) lub poliamid 66 dla przędzy. Włókno poliamidowe można uzyskać w zakładzie ciągłego przedzenia ze stopu podłączonego bezpośrednio do instalacji polimeryzacji.

Sól nylonowa ze zbiornika, o stężeniu 52% i temp. 65 °C jest pompowana do pierwszego etapu zagęszczania, przez ogrzewanie roztworu do około 110 °C, część wody jest odparowywana, zwiększając stężenie soli do 72%. Opar wodny opuszczając koncentrator jest kondensowany, zaś kondensat wodny jest zbierany do zbiornika.

Roztwór soli jest następnie przepompowywany przez sekwencję podgrzewaczy, które zwiększają temperaturę roztworu do 212 °C przed wejściem do reaktora polimeryzacji. Jest to rura, pracująca pod ciśnieniem około 18 barów, podzielona na różne strefy (zazwyczaj trzy), ogrzewane do różnych poziomów temperatury, od 212 do 250 °C.

Przechodząc przez rurę reakcyjną, zaczyna się kondensacja pomiędzy dwoma składnikami monomeru i sól nylonowa jest stopniowo przekształcana w poliamidu 66 i wodę. W celu zwiększenia konwersji do pre-polimeru, woda jest usuwana z reaktora w postaci pary, powodując efekt pewnego odpędzania heksametylenodiaminy, który musi być kompensowany przez dalszy dodatek.

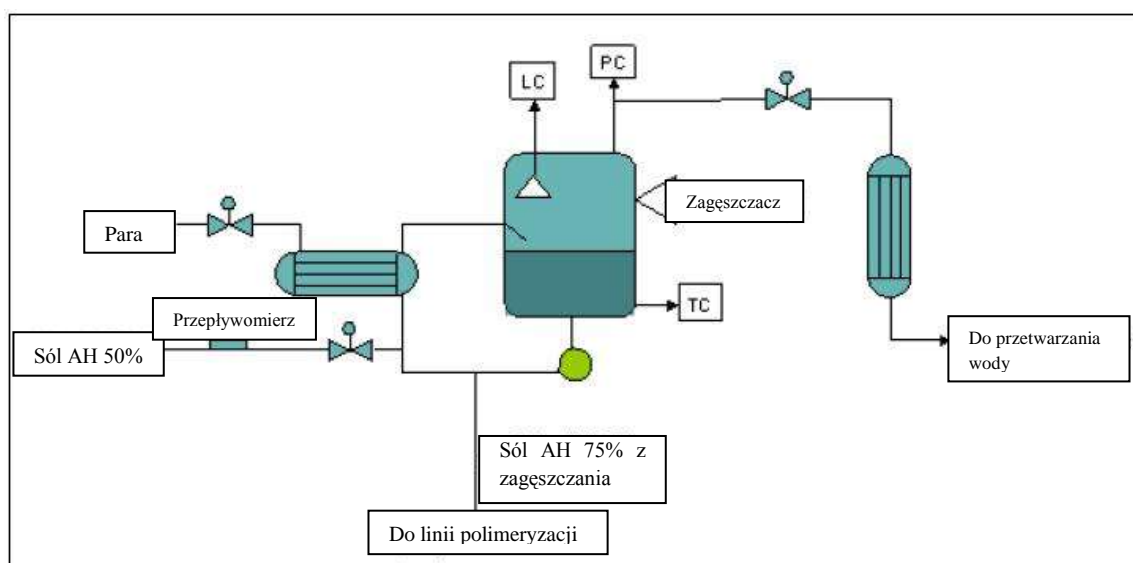
Proces uwalniania wody i poziom polimeryzacji są pod kontrolą nastawionej temperatury i parametrów wartości ciśnienia. Na wylocie z reaktora strumień polimeru jest pozbawiany ciśnienia w odpowiednim urządzeniu (flasher). W sprzeczności tym, temperatura wzrasta do 280 °C, zaś ciśnienie spada do 1 bar. Wytworzona para jest oddzielana od polimeru w cyklonie lub innym odpowiednim urządzeniu i kondensowana woda chłodząca.

Pożądaną lepkość końcową uzyskuje się przepuszczając przepływ topionego polimeru przez moduł wykańczający, gdzie w temperaturze 285 °C, reszta wody jest tracona i osiągnięta zostaje prawidłowa, średnia masa cząsteczkowa poliamidu.

Tam gdzie nie występuje bezpośrednie przedzielenie do włókien, polimer jest wytłaczany się przez dyszę przedziałniczą do łańcuchów, które są natychmiast chłodzone wodą i granulowane za pomocą maszyny tnącej. Mokre granulki polimeru są zbierane do magazynu tymczasowego i następnie wysyłane do jednostek suszenia, gdzie poliamid 66 jest ostatecznie osuszany pod strumieniem azotu. Wysuszone granulki są przekazywane za pomocą przenośników pneumatycznych do silosów magazynowych.

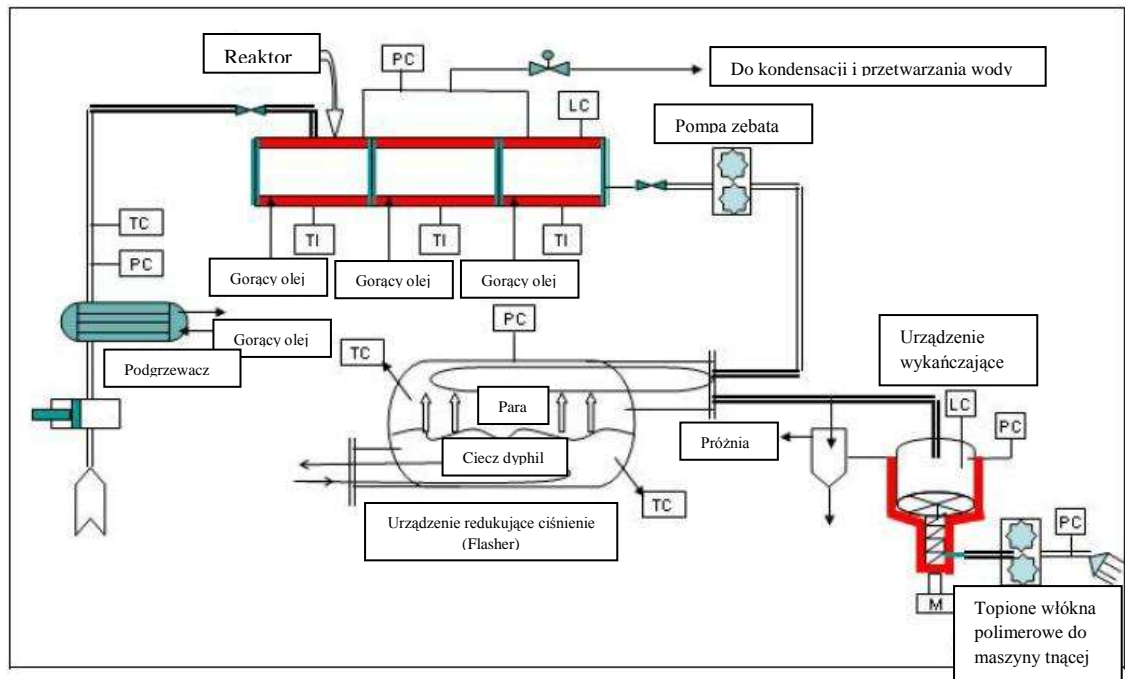
Cały kondensat wodny, wytworzony w różnych etapach procesu polimeryzacji, jest zbierany w zbiorniku i przenoszony do głównego zbiornika ścieków. Otwory odpowietrzające zbiorników kondensatu są podłączone do głównego kolektora odpowietrzającego, który wydmuchuje wyziewy do powietrza przez płuczkę, gdzie są dodatkowo oczyszczone wodą.

Rysunek 9.6 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu zagęszczania soli, przed procesem polimeryzacji, który jest pokazany na rysunku 9.7.



(LC=Kontrola Poziomu, PC=Kontrola Ciśnienia, TC=Kontrola Temperatury)

Rysunek 9.6: Schemat przepływu procesu zagęszczenia soli dla produkcji PA 66.



(LC=Kontrola Poziomu, PC=Kontrola Ciśnienia, TC=Kontrola Temperatury, TI- Izolacja Termiczna)

Rysunek 9.7: Schemat przepływu procesu ciągłego PA 66.

9.2.2.3 Polimeryzacja wsadowa PA 66.

Polimeryzacja wsadowa jest realizowana w reaktorach z autoklawem, które działają na cyklu fazowym, przy podwyższonych poziomach temperatury, w których parametry czasu i ciśnienia są starannie dopasowane w celu stopniowego przekształcenia monomeru w polimer. Projekt zakładu jest tak zrealizowany aby zoptymalizować sekwencję różnych autoklawów, dając lepszą ciągłość produkcji. Niska ilość wytworzonego produktu na każdą operację wsadową i wyższa elastyczność przetwarzania, sprawiają, że proces wsadowy nadaje się do produkcji poliamidów specjalistycznych. Polimeryzacja wsadowa nadaje się również do produkcji kopolimerów poliamidu 66 i poliamidu 6, częściowo korzystając z kaprolaktamu jako surowca wraz z solą nylonową.

Wodny roztwór soli nylonowej o stężeniu 52 - 53%, jest podstawowym surowcem do polimeryzacji wsadowej poliamidu 66. Ze względu na rodzaj procesu i właściwości końcowe polimeru, niektóre inne chemikalia i dodatki (w tym środki przeciwpienne, regulatory masy cząsteczkowej, smary, środki odbłyszczające itp.) są wprowadzane w kontrolowanych ilościach przed rozpoczęciem polimeryzacji. Rodzaj i ilość niektórych z tych dodatków zależy od zastosowania końcowego poliamidu 66, zwłaszcza dla regulatora masy cząsteczkowej (kwas monokarboksylowy), który jest odpowiedzialny za niezmienną ostateczną lepkość polimeru.

Polimeryzacja wsadowa jest realizowana w autoklawach. Tam, roztwór soli nylonowej, przeniesiony ze zbiornika jest przetwarzany w różnych temperaturach i ciśnieniu. Sekwencja cyklu operacyjnego jest ustalona, aby najpierw odparować część nadmiaru wody z roztworu (np. do stężenia 70%). Następnie, w wyniku ciągłego zaopatrzenia w ciepło, temperatura powoli wzrasta powodując również wzrost ciśnienia. W takich warunkach zaczyna się polikondensacja. Aby umożliwić rozpoczęcie reakcji, z reaktora odprowadzana jest woda

w postaci pary wodnej, przez zawór sterujący, który utrzymuje stałe ciśnienie. Gdy temperatura masy osiągnie około 275 °C, ciśnienie jest stopniowo zmniejszane do ciśnienia atmosferycznego. Wskaźnik dekompresji jest parametrem krytycznym i jest w pełni pod kontrolą dedykowanego oprogramowania.

Na tym etapie osiągnięta jest pożądana lepkość poliamidu, utrzymując polimer w stałych warunkach do momentu wykańczania. Ciśnienie podczas wykańczania, jest nieco ponad atmosferycznym lub próżnią, w zależności od procesu i obecności katalizatorów. Następnie autoklaw jest poddawany ciśnieniu, a stopiony produkt wytłaczany przez dyszę przedzalniczą w sznury, które są natychmiast chłodzone w wodzie i krojone w granulki.

W nowoczesnym zakładzie, wszystkie parametry procesu cyklu oraz pełen zestaw linii produkcyjnych są pod kontrolą i nadzorem DCS (systemu sterowania rozproszonego).

Granulki oddzielone od wody są tymczasowo przechowywane i w zależności od rodzaju polimeru, wysłane za pośrednictwem przenośników pneumatycznych do różnych późniejszych zabiegów. Mogą one obejmować suszenie poliamidu 66 do określonej wartości końcowej wilgotności i postpolimeryzacji jako stan stały. Ten ostatni proces może być stosowany w celu zwiększenia średniej masy cząsteczkowej do produkcji poliamidu 66 wysokiej lepkości, do zastosowań specjalnych. Obie te operacje mogą być przeprowadzane wsadowo lub w trybie ciągłym, ale we wszystkich przypadkach tlen musi być wyłączony, aby uniknąć degradacji polimeru. W procesie ciągłym przepływ azotu jako nośnika dla małej ilości wygenerowanej wody, może zastąpić stosowanie próżni.

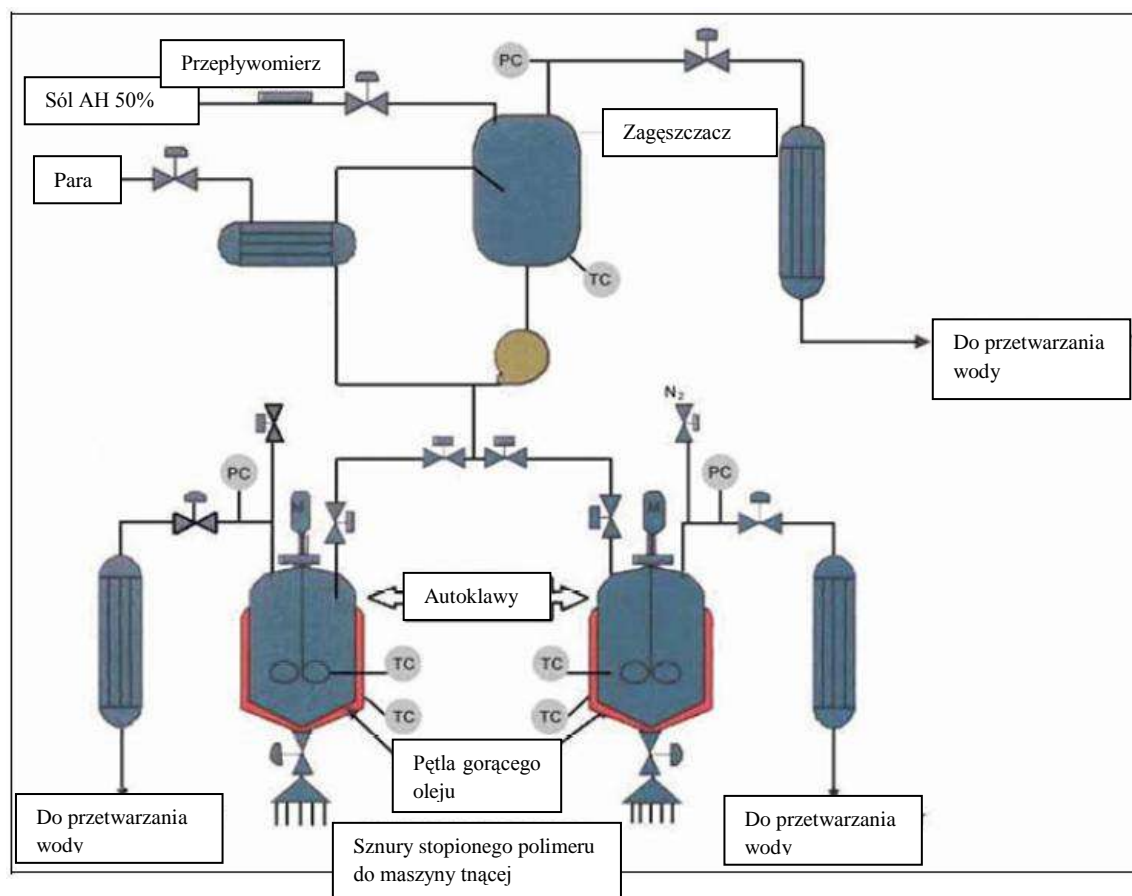
Granulki końcowego poliamidu 66, różnych gatunków, są wysyłane do silosów magazynowych za pomocą przenośników pneumatycznych.

Cały opar wodny, zdmuchnięty z autoklawu podczas cyklu polimeryzacji jest kondensowany i gromadzony w zbiorniku serwisowym. Woda ta jest przesyłana do głównego zbiornika ścieków, dla właściwej homogenizacji, przed jej wysłaniem do systemu ścieków.

Emisje gazowe są uzasadnione podczas napełniania, płukania azotem i dekompresji autoklawów. Emisje te, wraz z odpowietrznikami systemu kondensującego wody technologicznej i inne ssawki w niektórych określonych punktach miejsca pracy, są wspólnie myte w płuczce, przed ich odpowietrzeniem do atmosfery przez komin.

Poziom zanieczyszczeń w wodzie do mycia utrzymuje się w kontrolowanej koncentracji, oczyszczając część obiegu wody, świeżą wodą. Woda oczyszczająca jest dołączana do głównego strumienia ścieków.

Rysunek 9.8 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



(PC=Kontrola Ciśnienia, TC=Kontrola Temperatury)

Rysunek 9.8: Schemat przepływu wsadowego procesu polikondensacji PA 66.

9.2.3 Techniki przędzalnicze

9.2.3.1 Procesy ogólne

Poliamidy są najczęściej wykorzystywane do produkcji przędz i włókien dla różnych zastosowań:

- włókna tekstylne, włókna ciągłe stosowane w przemyśle tekstylnym
- włókna przemysłowe, włókna ciągłe wykorzystywane do zastosowań technicznych
- włókna staplowe, używane do produkcji wyrobów włókienniczych - podłogowych i odzieży
- hurtowe włókna ciągłe (włókna BCF) dla włókiennictwa podłogowego.

Głównymi etapami w przędzeniu poliamidów są:

9.2.3.1.1 Przechowywanie i postpolimeryzacja

Granulki poliamidu muszą być przechowywane w obojętnej atmosferze, np. w silosach, tj. zubożonej azotem o wysokiej czystości. Podczas gdy poliamid 6 może być wykorzystywany w procesie przędzenia, gdy wychodzi z procesu polimeryzacji, poliamid 66 jest zwykle suszony, podnosząc jego lepkość o 10 - 20%, zgodnie z wymaganiami produktu końcowego (wyższa lepkość jest wymagana do przędza o wysokiej wytrzymałości).

9.2.3.1.2 Przędzenie

Wiórki poliamidowe są topione w specjalnych urządzeniach, w temp. około 300 °C, a następnie wysyłane za pośrednictwem ogrzewanej rury do wirujących głowic, gdzie procesy wirowania i topienia produkują przędzę. Każda nitka składa się z innej liczby włókien pochodzących z tej samej dyszy: to nadaje produktowi końcowemu specyficzne właściwości.

Wymiar przędzy jest zwykle określany w denierach (waga w gramach 9000 metrów przędzy): niższe deniery (<100) zwykle charakteryzują przędzę włókienniczą, wyższe deniery (czasem do tysięcy) charakteryzują BCF i przędze techniczne.

9.2.3.1.3 Ciągnięcie i nawijanie

Po ochłodzeniu kondycjonowanym powietrzem, przędza przechodzi różne zabiegi w celu osiągnięcia wymaganych parametrów:

- splatanie sprężonym powietrzem, aby zaplatać włókno każdej pojedynczej przędzy
- wykańczanie chemikaliami nadać właściwości antystatyczne i antybakteryjne
- ciągnięcie ciepłno-mechaniczne / teksturowanie / stabilizowanie termiczne, aby osiągnąć niezbędne mechaniczne właściwości.

Przędza jest zwykle nawijana na szpulki, ale może być również cięta i belowana (włókna staplowe).

9.2.3.2 Przetwórstwo przędzy włókienniczej

Włókna poliamidowe są produkowane przez topienie i przędzenie polimeru, zwykle dostarczane w postaci granulek (wióry).

Granulki poliamidu są wprowadzane do miksera (wyłaczarki), gdzie są rozpuszczane. W niektórych procesach, stopiony polimer pochodzi bezpośrednio z polimeryzacji (przędzenia bezpośrednie) lub, w przypadku z poliamidu 66, z postpolimeryzacji.

Poliamid jest pompowany przez ogrzewane rury do głowic wirujących, gdzie na skutek obracania jest wyrzucany przez dysze. Przepływ w każdym z naczyń włosowatych dyszy jest regulowany pompami pomiarowymi. Włókna są natychmiast chłodzone powietrzem i łączone w celu wytworzenia jednej lub więcej linii nici. Dym powstający podczas chłodzenia jest zbierany i przesyłany do zakładu przetwarzania.

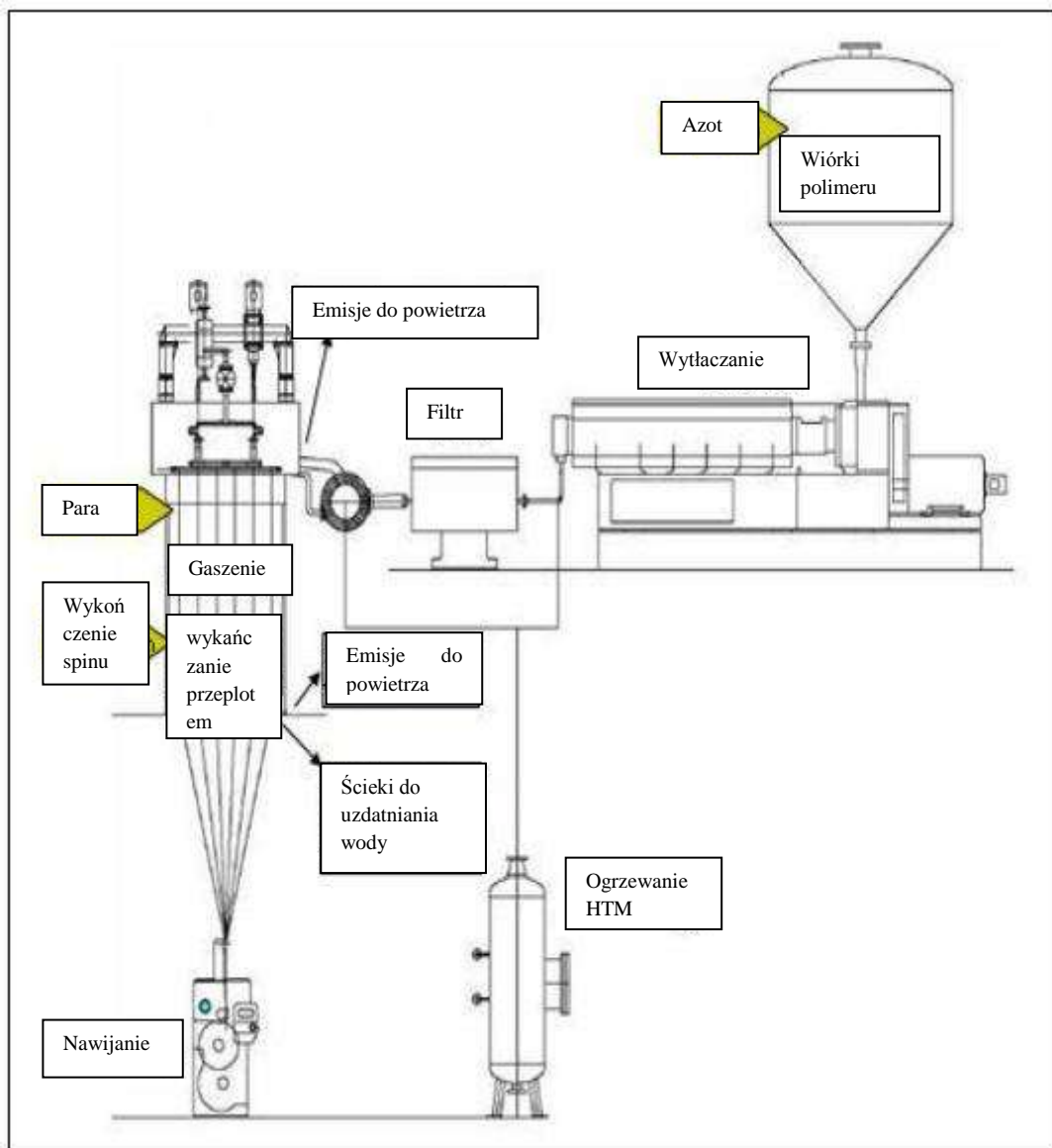
Wątki nici są splątane sprężonym powietrzem, a następnie smarowane specjalnymi chemikaliami (wykończenie spinu), które nadają przędzy wymagane właściwości fizyczne. W tej sekcji produkowane są pewne ścieki i opary, które są wysłane do zakładu przetwarzania.

Wreszcie, przędze są nawijane z dużą prędkością (do 6000 m / min) na specjalnym sprzęcie (podejmującym) produkującym szpulki o wadze od 10 do 20 kg. Niektóre technologie specjalne (FOY, FDY) wymagają etapu ciągnięcia na odpowiednich rolkach przed nawijania przędzy.

Szpule są następnie sortowane i pakowane w kartony lub owijane w rzędach na paletach.

Wszystkie obszary procesu są klimatyzowane.

Rysunek 9.9 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 9.9: Schemat przepływu procesu przedzenia dla przędzy włókienniczej.

9.2.3.3 Przetwarzanie przędzy technicznej

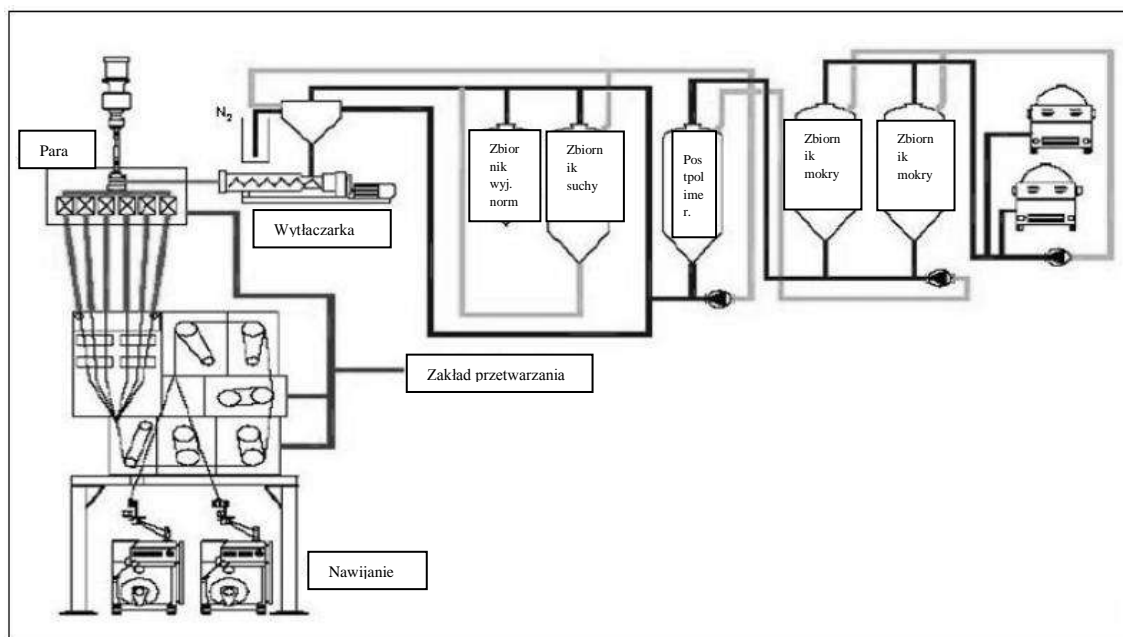
Główną różnicą w produkcji przędzy technicznych jest obecność etapu wielokrotnego ciągnięcia, przed nawijaniem, co jest niezbędne aby nadać przędzy wyższą wytrzymałość na rozciąganie. Fazy topnienia i przedzenia są opisane w taki sam sposób jak w przypadku przędzy włókienniczej.

Przędza jest ciągnięta na czterech walcarkach (godetach), gorący godet powoduje pewne opary, które muszą być zbierane i przesyłane do zakładu przetwarzania.

Wreszcie, przędze są nawijane z dużą prędkością na specjalnym sprzęcie (podejmującym), produkując szpulki. Szpule są następnie sortowane i pakowane w kartony lub owijane w rzędach na paletach.

Wszystkie obszary procesu są klimatyzowane.

Rysunek 9.10 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 9.10: Schemat przepływu procesu przedzenia włókien technicznych.

9.2.3.4 Przetwarzanie włókien staplowych

Fazy topienia i przedzenia mogą być opisane praktycznie w taki sam sposób jak przedzie tekstylne.

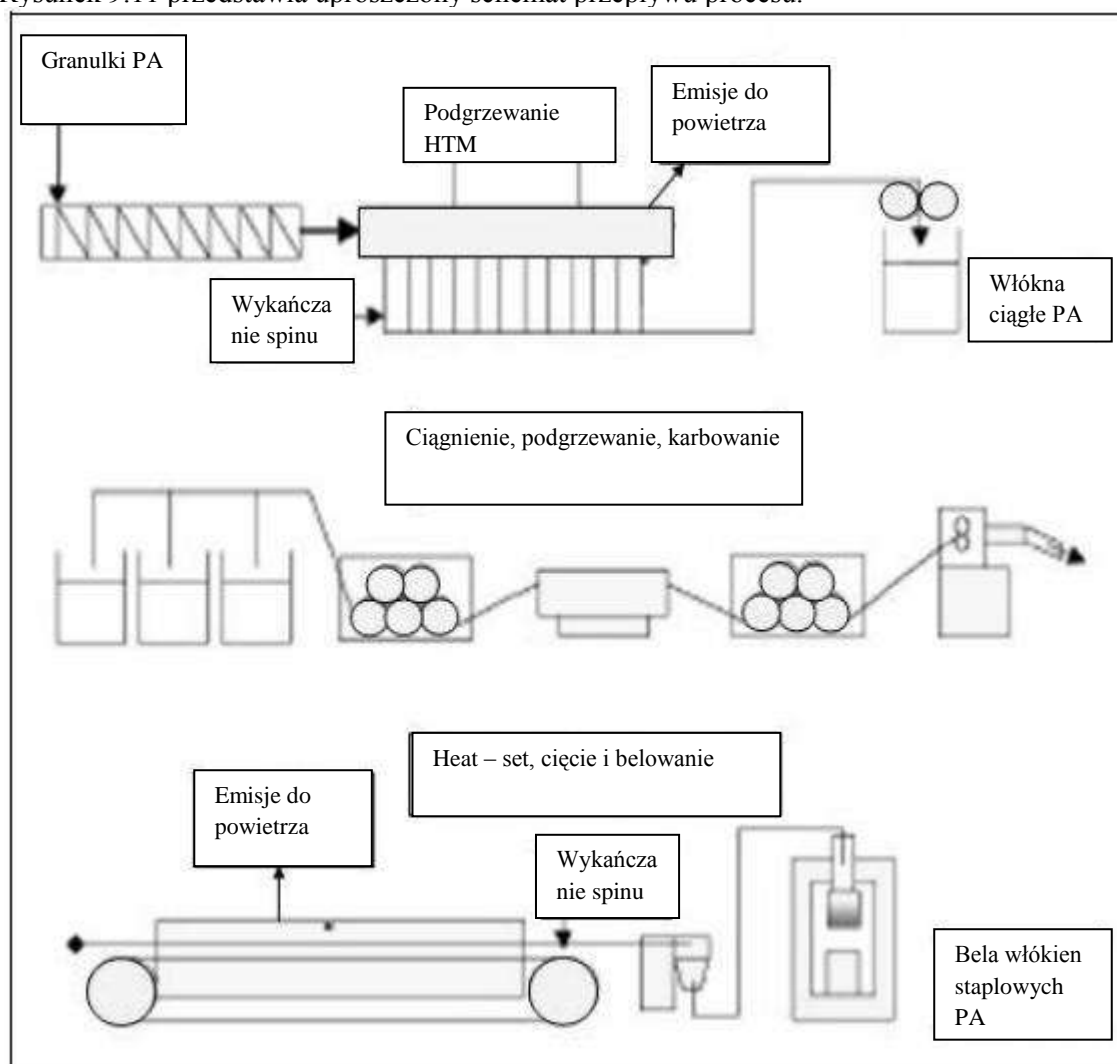
Wykończenie spinu jest przeprowadzane na ścianie podejmującej spin, następnie włókna są przepuszczane ponad rołkami odchylającymi i łączone we włókna ciągłe. Jednostka wyciągająca przekazuje włókna ciągłe do jednostki słonecznika, która układa włókna w puszkach, które są następnie układane pod koszem.

Włókna ciągłe z pewnej liczby puszek są łączone w jedno i wprowadzane do serii stoisk ciągnących, wyposażonych w gorące lub zimne godety. Pomiedzy dwoma stoiskami ciągnącymi, włókna ciągłe mogą być ogrzewane parą.

Następnie włókna ciągłe są mechanicznie karbowane i formowane - „heat-set”. Opary powstające w urządzeniach heat - set są gromadzone i wysyłane do odpowiedniego zakładu przetwarzania.

Wreszcie włókna ciągłe są wykańczane olejem i krojone rotacyjną maszyną tnącą. Odcięte włókna spadają do tunelu zbiorczego, z którego są mechanicznie lub pneumatycznie przekazywane do belarki.

Rysunek 9.11 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 9.11: Schemat przepływu przetwarzania włókien staplowych.

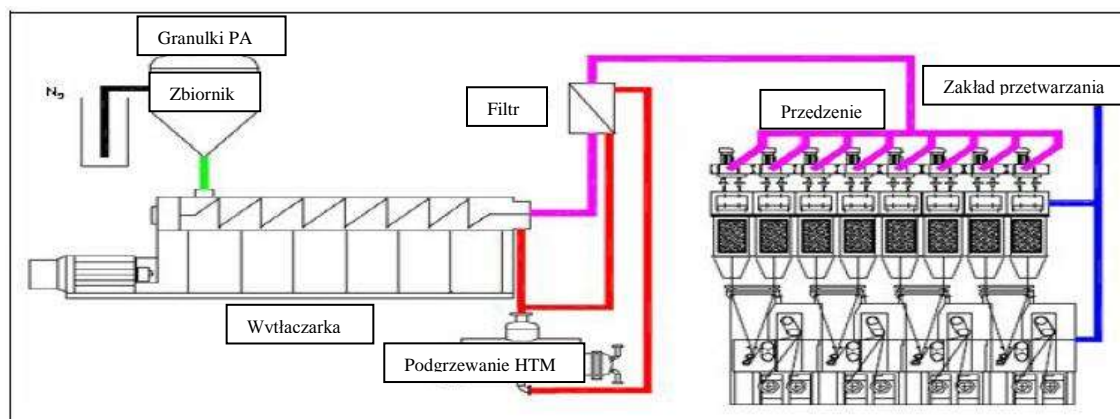
9.2.3.5 Przetwarzanie przędzy BCF

Inicjały BCF (objętościowe włókno ciągłone) wskazują na przędzę uzyskaną w ciągłym procesie przędzenia, ciągnięcia i teksturowania tylko w jednym kroku. Produkt końcowy cechuje się objętościowym wyglądem, z którego wywodzi się nazwa.

Fazy topienia i przędzenia można opisać praktycznie w taki sam sposób jak w przypadku przędzy tekstylnej (sekcja 9.2.3.2).

Wreszcie, przędze są nawijane z dużą prędkością na specjalnym sprzęcie (podejmującym), produkując szpulki. Szpule są następnie sortowane i pakowane w kartony lub owijane w rzędach na paletach.

Rysunek 9.12 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 9.12: Schemat przetwarzania przędzy BCF.

9.3 Aktualne poziomy emisji i zużycia

[4, APME, 2004], [28, Włochy, 2004]

9.3.1 Produkcja poliamidów

Emisje i zużycia z procesów produkcyjnych, przedstawiono w tabelach 9.3, 9.5, 9.6, 9.7 oraz 9.8.

9.3.2 Przędzenie poliamidów

Emisje i zużycia z procesów przędzalniczych są podsumowane w tabelach 9.4, 9.9 i 9.10.

9.3.3 Potencjalne źródła zanieczyszczeń w procesach poliamidów

Zwykle procesy wsadowe, mają większy wpływ na środowisko, ze względu na procedury uruchamiania i zamykania każdej pojedynczej produkcji.

9.3.3.1 Energia

Procesy wymagają zarówno energii elektrycznej, jak i cieplnej oraz pary i nośników przenikania ciepła (HTM), oraz w przypadku procesów przędzalniczych, zimnej wody dla systemu ogrzewania, wentylacji i klimatyzacji (HVAC). Montaż instalacji kogeneracji może zoptymalizować wykorzystanie energii, ale wpływa na wysokość emisji zanieczyszczeń gazowych z miejsca produkcji.

9.3.3.2 Woda

Zazwyczaj do chłodzenia potrzebne są duże ilości wody. Najlepiej używać słodkiej wody z rzek lub studni, która jest następnie zrzucana z wyższą temperaturą. Jeśli wystarczająca ilość wody nie jest dostępna, wtedy musi być zainstalowany obwód zamknięty (wieże chłodzące), co prowadzi do wyższego zużycia energii. Od systemów chłodzenia z obiegiem zamkniętym, często wymaga się również, aby zmniejszyły przenikanie ciepła do przyjmujących wód powierzchniowych.

9.3.3.3 Ścieki

W produkcji PA6, woda stosowana w procesie polimeryzacji jest w większości poddawana recyklingowi. Tylko niewielkie ilości są zrzucane i muszą być ponownie włączane wraz ze świeżą wodą zdemineralizowaną. Zanieczyszczeniami są głównie kaprolaktamy (<0,1%

zawartości wody), diamina, kwas dikarboksyłowy, wodorotlenek sodu i kwas solny, ostatnie dwa pochodzące ze sprzętu demineralizującego. W przypadku polimerów specjalnych możliwe są ślady dodatków. Ścieki pochodzą również z urządzeń redukujących emisje gazowe. W przypadku procesów przędzenia, to są to główne źródła skażonej wody. Zanieczyszczenia nadają się do biologicznego przetwarzania ścieków, ale proces ten musi być w pełni zintegrowany z zarówno bionitrifikacją, jak i bionitrifikacją.

W produkcji PA66, woda reakcyjna wytworzona w procesie polimeryzacji i woda roztworu monomeru (około 1,2 t / t, soli nylonu), obie uwolnione jako para, mogą przenosić niektóre organiczne (głównie heksametylenodiaminę i cyklopentanon) i nieorganiczne (głównie amoniak) składniki. W przypadku polimerów specjalnych lub kopolimerów 66/6, zanieczyszczenia mogą zawierać dodatki lotne. Ilość zanieczyszczeń zależy od parametrów procesu, jak również od zastosowanej technologii i od rozkładu instalacji. Dodatkowo, mogą być generowane małe ilości ścieków tam gdzie obecne jest oczyszczanie wodne emitowanego gazu. Okresowe czyszczenia urządzeń może generować dodatkowe, nieciągłe ścieki [46, Komentarze TWG, 2005].

W obu przypadkach zanieczyszczenia nadają się do biologicznego przetwarzania ścieków, ale proces ten musi być w pełni zintegrowany z bionitrifikacją i bionitrifikacją. Ścieki mogą być także poddane recyklingowi po przetworzeniu biologicznym i filtracji membranowej [www.dupont.zenit.de].

Tabela 9.2 przedstawia dane nt. ścieków z produkcji poliamidów.

	Ścieki m ³ /t PA
PA 66	1.5 - 3
PA 6	1 - 3

Tabela 9.2: Dane nt. ścieków z produkcji poliamidu.

[36, Retzlaff, 1993]

9.3.3.4 Emisje gazowe

Dla PA6, główna emisja odbywa się w sekcji tnącej: opary zawierają kaprolaktam, który może być łatwo usuwany w wieżach myjących. Innych emisji do powietrza można łatwo uniknąć za pomocą hydraulicznych uszczelek. W procesach przędzalniczych, opary są generowane przy wylocie dyszy przędzalniczej i w czasie splatania / ciągnięcia / teksturowania / stabilizowania termicznego. Pierwsza emisja zawiera głównie kaprolaktam, łatwo usuwalny w wieżach myjących, druga zawiera mgły oleju wykończeniowego, usuwalnego z użyciem mechanicznych filtrów, urządzeń wytrącania elektrostatycznego lub płuczek wodnych.

Emisje HTM muszą być filtrowane, zwykle z użyciem aktywnego węgla. Opary ze spalania emitowane przez HTM i kotły parowe, muszą również być brane pod uwagę. Dla PA66, głównymi źródłami emisji do powietrza są [46, Komentarze TWG, 2005]:

- wszelkie „wydychanie” do powietrza w obiegu procesu kondensatu
- azot stosowany w suszeniu poliamidu i zubożeniu urządzeń
- opary spalinowe generowane z grzejników diatermicznego obiegu oleju

- powietrze wykorzystywane do wstępnego suszenia poliamidu 66 po cięciu i do transportu pneumatycznego granulatu do silosów magazynowych.

9.3.3.5 Odpady

Skrawki poliamidu 6 są zwykle zwracane do powtórnego łączenia, tylko niewielka ilość (brudna) jest usuwana na składowiska. Odpady niebezpieczne są produkowane głównie podczas zaplanowanej konserwacji (np. rozpuszczalnik używany do czyszczenia reaktora przed uruchomieniem po dłuższym braku aktywności). Pozostałe odpady to zużyte żywice z sprzętu demineralizacji i osady z instalacji biologicznego przetwarzania ścieków. Materiały opakowaniowe są używane w małych ilościach, ponieważ główny surowiec (kaprolaktam) i większość wiórków polimerowych, transportuje się za pomocą cystern.

9.3.3.6 Hałas

Głównymi źródłami hałasu w procesie polimeryzacji są procesy cięcia wiórków poliamidowych, wentylatory azotu i transport pneumatyczny wiórków polimerowych, jak również wieża chłodnicza i elektrownia. W procesach przędzalniczych, główną przyczyną hałasu zewnętrznego jest sprzęt HVAC, ponieważ inne źródła (nawijanie i maszyny do wyłaczania) są zwykle instalowane w budynkach zamkniętych.

		PA 6				PA 66			
		Proces ciągły		Proces wsadowy		Proces ciągły		Proces wsadowy	
		Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
Zużycie									
Energia ogółem	MJ/tonę	6500	7000	9500	10000	5700	7500	5050	7250
Woda	tona/tona	19	25	7	7	130	150	140	160
Kaprolaktam	tona/tona	1	1	1					
Sól AH	tona/tona					1.162	1.163	1.165	1.167
Emisje									
Kaprolaktam do powietrza	g/tonę	6	10	10	20				
LZO do powietrza	g/tonę					10	30	15	40
HTM	g/tonę	30	35	0	0				
ChZT przed przetwarzaniem ścieków	g/tonę	4300	5700	5000	6000	4500	6000	5300	7300
Odpady									
Odpady polimerowe	kg/tonę	0	0	5	5	0	0.1	0	0.2
Odpady niebezpieczne	kg/tonę	0.2	0.5	0	0	0.2	0.5	0.2	0.5
Inne odpady	kg/tonę	3	3.5	15	20	3	3.5	15	20
Hałas									
Hałas w zakładzie	dB					60	65	60	65
Hałas na wysokości ogrodzenia fabryki	dB		65	50	60	50	55	50	55

Tabela 9.3: Emisje i zużycia z procesów produkcji poliamidu

[28, Włochy, 2004].

		Włókna tekstylne				Włókna przemysłowe			
		PA6		PA 66		PA 6 Staplowe		PA 6 BCF/techniczne	
		Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Max.	Min.	Maks.
Zużycie									
Energia ogółem	MJ/tonę	8000	8500	20000	30000	12000	15000	9400	9700
Woda	tona/tona	42	53	13	17	32	40	5	5
PA 6\PA 66	tona/tona	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Wykończenie spinu	kg/tonę	13	15	9	10	17	19	10	11
Emisje									
Kaprolaktam do powietrza	g/tonę	30	35	0	0	35	50	10	20
LZO do powietrza	g/tonę	600	750	100	300	300	500	200	350
HTM	g/tonę	30	35	25	35	30	35	0	0
ChZT do przed przetwarzaniem ścieków	g/tonę	2000	2600	2500	3700	5500	6800	5000	6000
Odpady									
Odpady polimerowe	kg/tonę	0	0	0	0	0	0	5	5
Odpady niebezpieczne	kg/tonę	6.0	7.0	0.0	0.5	5.0	6.5	0.0	0.0
Inne odpady	kg/tonę	26	32	15	20	6.5	9.5	15	20
Hałas									
Hałas na wysokości ogrodzenia fabryki	dB		65		65		65	50	60

Tabela 9.4: Emisje i zużycia z przetwarzania poliamidu

[28, Włochy, 2004].

	Jednostka	Zakres	Komentarz
Zużycie			
Energia ogółem	MJ/t	6500 - 7000	
Woda	m ³ /t	11.6 - 25	Głównie do chłodzenia
Kaprolaktam	t/t	1 - 1.15	Niskie wartości ze względu na odzysk bezpośredni
Zrzuty do wody			
ChZT	g/t	4300 - 9982	Wysokie wartości ze względu na ograniczanie LZO
Kaprolaktam	g/t	6 - 10	Niskie wartości odpowiadają wysokim wartościom ChZT
Emisje do powietrza			
HTM	g/t	30 - 35	Obliczone z bilansu masy
Wytwarzanie odpadów			
Odpady polimerowe	kg/t	0	Zawracane do procesu
Inne odpady	kg/t	3.0 - 3.5	
Odpady niebezpieczne	kg/t	0.2 - 0.55	Z zabiegów utrzymania
Hałas	dB	59.9 - 65	Na zewnątrz ogrodzenia

Tabela 9.5: Dane nt. emisji i zużycia z procesu produkcji ciągłej PA6

[4, APME, 2004].

	Jednostka	Zakres	Komentarz
Zużycie			
Energia ogółem	MJ/t	4500 - 13500	Zakres ze względu na produkty specjalistyczne i reaktory
Woda	m ³ /t	2.6 - 32.4	Głównie do chłodzenia
Kaprolaktam	t/t	1 - 1.13	Niskie wartości ze względu na odzysk bezpośredni
Zrzuty do wody			
ChZT	g/t	483 - 7600	Wysokie wartości ze względu na ograniczanie LZO
Kaprolaktam	g/t	0.068 - 49.8	Niskie wartości odpowiadają wysokim wartościom ChZT
Emisje do powietrza			
LZO	g/t	0.23 - 95.6	Niskie wartości odpowiadają wysokim wartościom ChZT
Pył i aerozole	g/t		Częściowo uwzględnione w LZO
HTM	g/t	0	Zmierzone
Wytwarzanie odpadów			
Odpady polimerowe	kg/t	5 - 6	Do recyklingu
Inne odpady	kg/t	7 - 34.7	
Odpady niebezpieczne	kg/t	0 - 1.2	Z zabiegów utrzymania
Hałas	dB	50 - 70	Na zewnątrz ogrodzenia

Tabela 9.6: Dane nt. emisji i zużycia z wsadowego procesu produkcyjnego PA6

[4, APME, 2004].

	Jednostka	Zakres	Komentarz
Zużycie			
Energia ogółem	MJ/t	5300 - 6600	
Woda	m ³ /t	1.3 - 2.9	Głównie do chłodzenia
Sól nylonowa AH	t/t	1.16	
Zrzuty do wody			
ChZT	g/t	8000 - 11000	
Emisje do powietrza			
LZO	g/t	200 - 412	
HTM	g/t		Zawarte w LZO
Wytwarzanie odpadów			
Odpady polimerowe	kg/t	0	
Inne odpady	kg/t	3.0	
Hałas	dB	59.9 - 65	Na zewnątrz ogrodzenia

Tabela 9.7: Dane nt. emisji i zużycia z procesu produkcji ciągłej PA66

[4, APME, 2004].

	Jednostka	Zakres	Komentarz
Zużycie			
Energia ogółem	MJ/t	3300 - 7700	Zakres ze względu na produkty specjalistyczne i reaktory
Woda	m ³ /t	2.1 - 46	Głównie do chłodzenia
Sól nylonowa AH	t/t	1.16 - 1.18	
Zrzuty do wody			
ChZT	g/t	3045 - 14100	Wysokie wartości ze względu na ograniczanie LZO
Emisje do powietrza			
LZO	g/t	15 - 70	
Pył i aerozole	g/t	0.16 - 2	
HTM	g/t	0 - 2	
Wytwarzanie odpadów			
Odpady polimerowe	kg/t	0 - 0.55	Na składowisko
Inne odpady	kg/t	1.8 - 7.3	
Odpady niebezpieczne	kg/t	0.03 - 1.2	Z zabiegów utrzymania
Hałas	dB	44 - 55	Na zewnątrz ogrodzenia

Tabela 9.8: Dane nt. emisji i zużycia z wsadowego procesu produkcyjnego PA66

[4, APME, 2004].

	Jednostka	Zakres	Komentarz
Zużycie			
Energia ogółem	MJ/t	8000 - 40000	Ze względu na produkty specjalne i technologie
Woda	m ³ /t	2.4 - 53	
Wykończenie	kg/t	5 - 22.4	Ze względu na produkty specjalne i technologie
Polimer	t/t	0.95 - 1.07	W zależności od wykończenia, zbierania i technologii włókien
Zrzuty do wody			
ChZT	g/t	500 - 6800	
Kaprolaktam	g/t	25 - 117	Niskie wartości odpowiadają wysokim wartościom ChZT
Emisje do powietrza			
LZO	g/t	<1707	Zależne od wykończenia spinu
Pył i aerozole	g/t	70 - 515	Nakładające się z LZO
HTM	g/t	30 - 200	Nakładające się z LZO
Wytwarzanie odpadów			
Odpady polimerowe	kg/t	0 - 60	Do recyklingu
Inne odpady	kg/t	4 - 32	
Odpady niebezpieczne	kg/t	0 - 10	
Hałas	dB	50 - 70	Na zewnątrz ogrodzenia

Tabela 9.9: Dane nt. emisji i zużycia z procesu przędzy włókienniczej

[4, APME, 2004].

	Jednostka	Zakres	Komentarz
Zużycie			
Energia ogółem	MJ/t	3200 - 15000	Ze względu na produkty specjalne i technologie
Woda	m ³ /t	0.15 - 40	Ze względu na produkty specjalne i technologie
Wykończenie	kg/t	5 - 35	Ze względu na produkty specjalne i technologie
Polimer	t/t	1 - 1.067	W zależności od wykończenia, zbierania i technologii włókien
Zrzuty do wody			
ChZT	g/t	<7126	
Kaprolaktam	g/t	10 - 200	Niskie wartości odpowiadają wysokim wartościom ChZT
Emisje do powietrza			
LZO	g/t	<3100	Zależne od wykończenia spinu
Pył i aerozole	g/t	24 - 3950	Nakładające się z LZO
HTM	g/t	0 - 100	Nakładające się z LZO
Wytwarzanie odpadów			
Odpady polimerowe	kg/t	0 - 67.3	Do recyklingu
Inne odpady	kg/t	6 - 43	
Odpady niebezpieczne	kg/t	0 - 10	
Hałas	dB	40 - 72	Na zewnątrz ogrodzenia

Tabela 9.10: Dane nt. emisji i zużycia z procesów przędzy i włókien stapowych PA BCF

[4, APME, 2004].

10 WŁÓKNA POLITEREFTALANU ETYLENU

[20, CIRFS, 2003]

10.1 Informacje ogólne

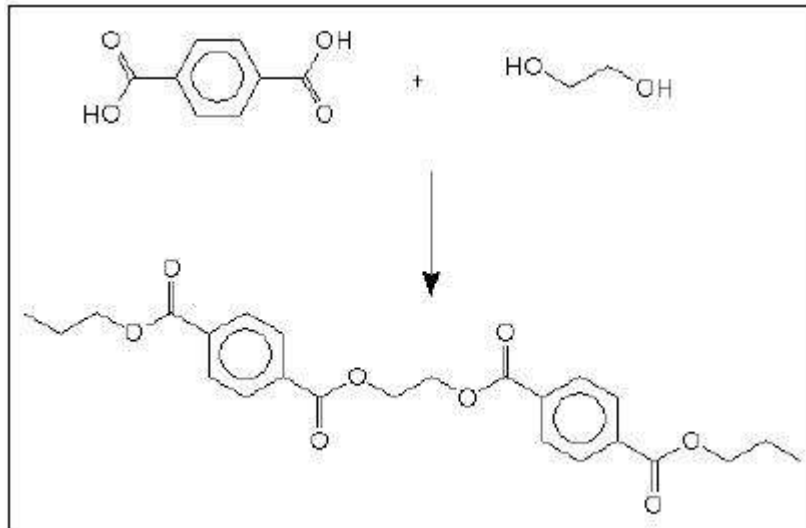
Włókna poliestrowe zostały opracowane i opatentowane w latach 40-tych XX w. i były sprzedawane od lat 50-tych XX w. wżwyż. Do roku 2000 stanowiły one największą grupę wśród produkowanych włókien, z globalną produkcją ponad 16 mln ton rocznie. W oparciu o podobną technologię polimerową, kolejne siedem milionów ton jest produkowane dla zastosowań opakowaniowych (butelki) i w postaci folii.

Średni wzrost dla zastosowań końcowych w ciągu ostatnich 10 lat, wynosił 6,5% i głównie miał on miejsce w obszarach poza Europą, USA i Japonią. W Europie tempo wzrostu dla lat 2001 i 2002 wyniosło ok. 1,0%, z produkcją całkowitą wynoszącą 3234 kt w 2002 roku. Tabela 10.1 przedstawia europejskie wielkości produkcji dla lat 2000 - 2002.

Rok	2000	2001	2002
Wielkość produkcji	3100 kt	3182 kt	3234 kt

Tabela 10.1: Europejska produkcja PET 2000 – 2002.

Włókna poliestrowe, jak opisano w tym rozdziale, oparte są na kwasie tereftalowym z różnymi glikolami, takimi jak butandiol, glikol propylenowy, z czego najczęściej spotykanym jest glikol etylenowy (EG), jak pokazano na rysunku 10.1. Poliestry oparte na innych kwasach, takich jak naftalina kwasu dikarboksyłowego (włókna PEN) lub kwas mlekowy (włókna PLA), są dwoma różnymi produktami.



Rysunek 10.1: Podstawowe reakcje glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym.

Globalny rozwój włókien poliestrowych w ciągu ostatnich 25 lat, charakteryzuje się następującymi tendencjami:

- przesunięcie wzrostu z krajów rozwiniętych (Europa, USA, Japonia) w kierunku rynków wschodzących w Azji i Ameryce Południowej, ze wspólnym, światowym trendem w postaci spadających marż

- transfer technologii przez firmy inżynieryjne, często w powiązaniu z producentami włókien, w tym samym kierunku
- wymiana scenariusza wzrostu w krajach rozwiniętych, przez scenariusz specjalizacji w wyniku czego wiele nowych specyfikacji włókien i zastosowań końcowych, takich jak zastosowania przemysłowe i niewłókiennicze
- kontynuowany scenariusz wzrostu w wyżej wymienionych gospodarkach, z naciskiem na produkcję masową.

W rezultacie sytuacja europejskich włókien poliestrowych jest wysoce wyspecjalizowane i produkowanych jest wiele produktów specjalistycznych, w dość niskiej bazie produkcyjnej. Inwestycje w zakresie technologii, racjonalizacji, bezpieczeństwa i środowiska są również koncentrowane na istniejących urządzeniach. Minęło więcej niż dziesięć lat (2003) od kiedy w Europie powstał nowy zakład włókien poliestrowych, w formie greenfield (bezpośrednia inwestycja zagraniczna).

W ramach technologii produkcji politereftalanu etylenu, rozdział ten skupia się na modyfikacjach nie polimerowych. Oznacza to, że produkty specjalistyczne oparte na systemach dwuskładnikowych (kombinacje z różnymi polimerami) oraz dodatki polimerowe (przeciw mechaceni, antystatyczne, opóźniacze zapłonu, właściwości antybakteryjne i odporność termiczna) nie są wyraźnie opisane.

10.2 Procesy i techniki zastosowane w produkcji włókien PET

W tej sekcji opisane są następujące techniki produkcji:

Techniki produkcyjne surowego polimeru:

- polikondensacja ciągła w oparciu o dimetylowy kwas tereftalowy (DMT)
- polikondensacja ciągła w oparciu o kwas tereftalowy (TPA)
- polikondensacja wsadowa w oparciu o DMT.

Techniki w celu zwiększenia masy cząsteczkowej surowego polimeru:

- postkondensacja ciągła stanu stałego
- postkondensacja wsadowa stanu stałego.

Przekształcenie na miejscu surowego polimeru:

- produkcja wiórków przedzalniczych
- produkcja włókien staplowych
- produkcja przędzy ciągłej.

10.2.1 Polikondensacja ciągła w oparciu o dimetylowy kwas tereftalony (DMT)

Początkowa reakcja opartej o DMT wymiany procesu, grupy estru metylowego DMT na grupę glikolu etylenowego, uwalniając w ten sposób metanol. Ta reakcja wymiany estru zaczyna się temperaturze około 160 °C. Zazwyczaj w tym procesie stosowany jest stosunek molowy EG / DMT wyn. 3,8 / 1. Reakcja jest aktywowana przez katalizator zawierający mangan, który w końcu staje się częścią produktu [27, Komentarze TWG, 2004].

Chemicznie, wymagane są nieco ponad dwa mole EG na każdy mol DMT. Jeśli oba estry metylowe DMT nie przejdą wymiany estrowej, PET o wysokiej masie cząsteczkowej nie będzie

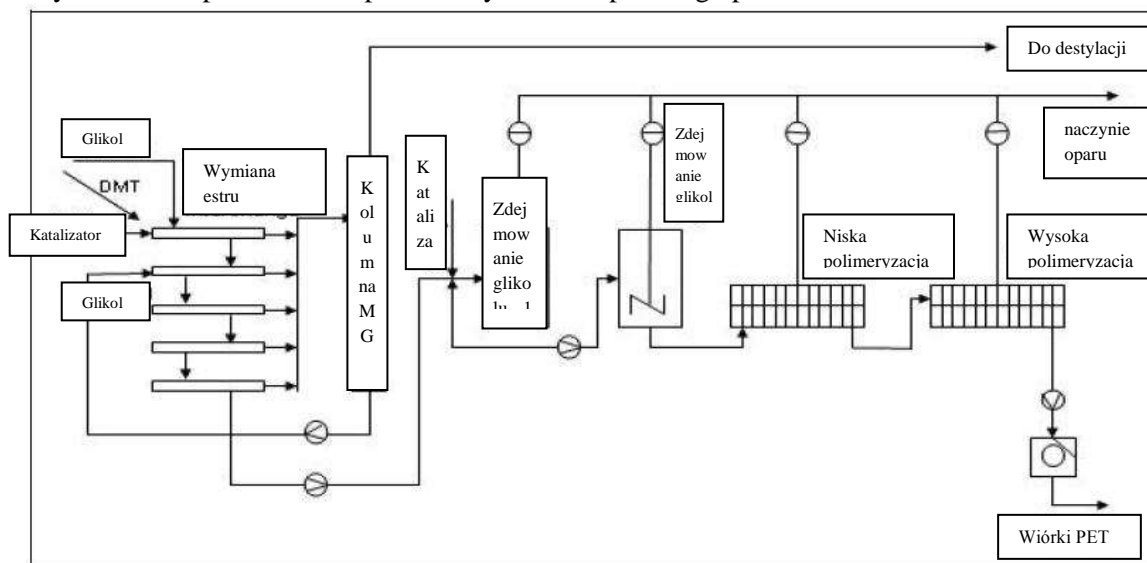
uformowany. Nieprzereagowane grupy estrów metylowych działają jako terminatory polimeryzacji łańcucha oraz ograniczają wzrost łańcucha. Estrem EG kwasu tereftalowego, produkowanym w reakcji wymiany estrowej, jest bishydroxyetylene terephthalate (BHET).

Kiedy odpowiedni uzysk tego półproduktu zostanie wyprodukowany, nadmiarowy EG jest usuwany przez destylację pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze między 235 a 250 °C. Związek fosforu, np. kwas polifosforowy jest dodawany na tym etapie jako stabilizator przetwarzania. Przed dalszą polimeryzacją, katalizator manganowy musi zostać zdezaktywowany. W przeciwnym razie mangan nie tylko będzie kontynuował katalizację polimeryzacji PET, ale także powodował powstawanie niepożądanych reakcji ubocznych, które zwiększą zażółcenie końcowych PET i spowoduje pogorszenie stabilności termicznej.

Polimer wytwarza się przez reakcję polikondensacji (PC), w której usuwany jest nadmiarowy EG. Temperaturę podnosi się do 285 - 300 °C w podciśnieniu 1 - 2 torr ciśnienia bezwzględnego. Zazwyczaj do katalizowania reakcji polikondensacji dodaje się antymon w postaci jego trójtlenku, trójglikolanu, trójoctanu lub inne związki (również bez antymonu). Nadmiarowy EG jest usuwany przez próżnię, powodując wzrost masy cząsteczkowej.

Masa cząsteczkowa polimeru jest zazwyczaj mierzona jako lepkość roztworu (SV) lub lepkość wewnętrzna (IV). IV, typowego polimeru amorficznego wynosi 0,64 (odpowiednik SV w wys. 835). Stopiony polimer jest wytłaczany, chłodzony i cięty na wiórki, które są transportowane do silosów przed dalszym ich przetwarzaniem.

Rysunek 10.2 przedstawia uproszczony schemat przebiegu procesu.



Rysunek 10.2: Schemat blokowy procesu PET DMT.

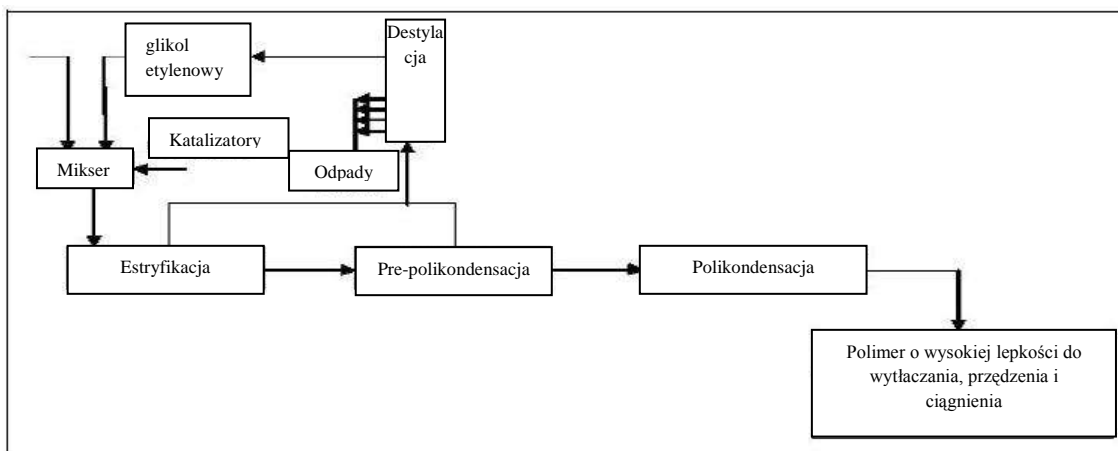
10.2.2 Polikondensacja ciągła w oparciu o kwas tereftalowy (TPA)

Włókna poliestrowe produkowane są za pomocą konkretnej operacji, która łączy polimeryzację, przedzenie i ciągnięcie. Proces ten jest ciągły i do produkcji przedz poliestrowych, jako surowce stosowane są kwas tereftalowy oraz glikol etylenowy. Dzięki temu procesowi uzyskuje się dużą lepkość polimeru. Jest to realizowane w następujących etapach procesu:

- mieszanie TPA i EG
- pre-polikondensacja
- polikondensacja
- operacje wytłaczania, przedzenia i ciągnięcia, aby wyprodukować przedze poliestrowe.

Produkcja PET dla celów pakowania żywności, również opiera się na samym procesie (z dodatkiem di-glikolu etylenowego i kwasu izoftalowego jako surowców).

Rysunek 10.3 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 10.3: Schemat blokowy procesu TPA PET.

10.2.3 Postkondensacja ciągła stanu stałego

10.2.3.1 Opis procesu

Amorficzne, wióry PET o niskiej lepkości są najpierw krystalizowane, do stopnia krystalizacji wynoszącego około 40%, aby zmniejszyć ich skłonności do przyklejania. Poza krystalizacją, ograniczona zostaje również zawartość wody i aldehydu octowego. Istnieje kilka możliwych konfiguracji dla tej fazy krystalizacji:

- złożo impulsowe
- złożo fluidalne
- reaktor rurowy, mieszany z przepływem przeciwnym.

Dla wszystkich konfiguracji, temperatury wahają się w przedziale 120 - 170 °C. Faza gazowa (azot lub powietrze) jest wykorzystywana do podgrzewania produktu i usunięcia wody, aldehydu octowego i polimeru. W kolejnym etapie, produkt jest ogrzewany do żądanej temperatury dla polimeryzacji stanu stałego (np. 215 - 240 °C), powszechnie z dużym przepływem azotu w przeciwnym kierunku (złożo fluidalne lub nie) i następuje inicjacja polimeryzacji.

Następnie wiórki przemieszczają się powoli w dół przez strefę reakcji w kierunku wylotu reaktora. Przepływ przeciwny azotu usuwa produkty reakcji, wodę i glikol z wiórków, utrzymując siłę napędową reakcji. Reaktor ma pracować jako reaktor tłokowy, zaś ściany są aktywnie izolowane (olej opałowy), aby uzyskać wąski rozkład czasu przebywania dla wiórków i równomierny rozkład temperatury w kierunku poprzecznym reaktora. Na wylocie reaktora, kontrolowana jest przepustowość w odniesieniu do wiórków. Temperatura jest regulowana aby kontrolować lepkość (stopień polimeryzacji) produktu końcowego, dla danej przepustowości. Dla produkcji PET do opakowań żywności, aktywnie izolowane ściany nie są konieczne, jako, że jednorodna temperatura jest utrzymywana przez cały proces krystalizacji [46, Komentarze TWG, 2005].

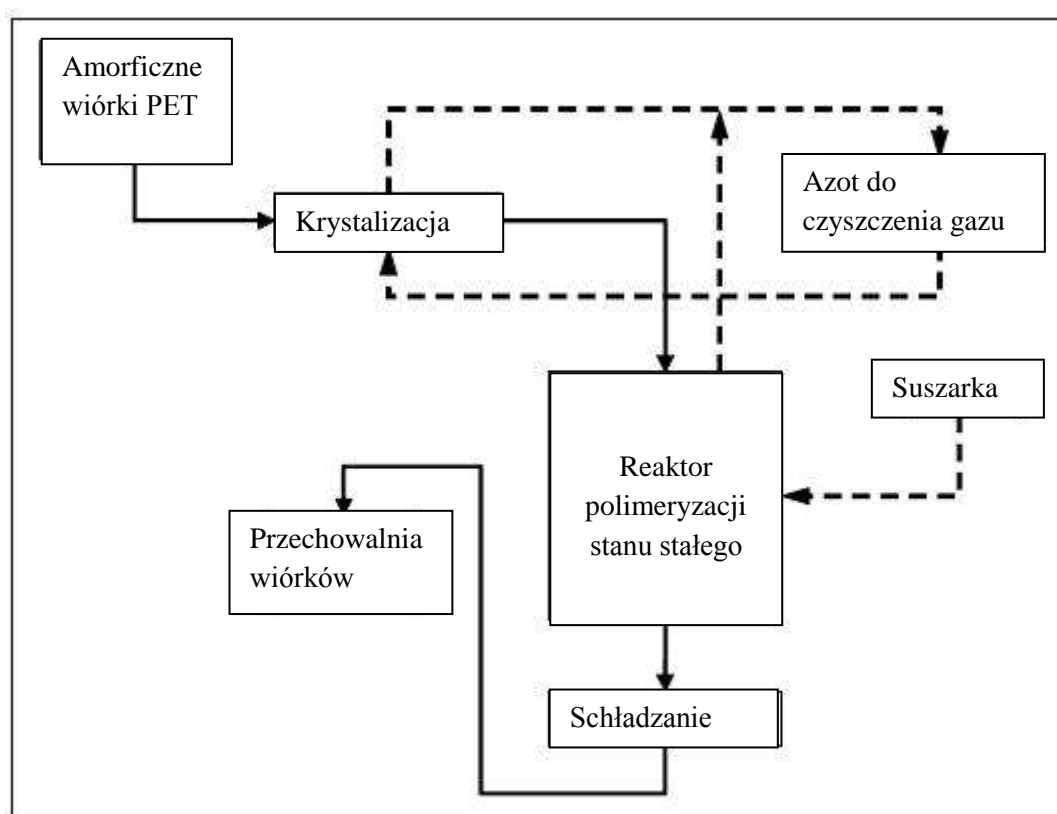
Azot stosowany w reaktorze i strefie grzewczej jest poddawany recyklingowi. Przed wejściem do dolnego końca reaktora, azot przechodzi przez system oczyszczania gazu. W tym

oczyszczaniu gazów usuwany jest pył polimerowy, oligomery, LZO, zaś tlen i woda są usuwane z azotem, ponieważ w przeciwnym razie zniszczyłyby wydajność reaktora i / lub działanie produktu. Oczyszczanie gazu może składać się z kilku etapów:

- filtracja (elektrostatyczna)
- utlenianie katalityczne
- uwodornianie katalityczne
- suszenie.

Gdy wióry opuszczają reaktor polimeryzacji stanu stałego (SSP), są chłodzone i przechowywane w silosie. Produkt jest zazwyczaj przechowywany w atmosferze azotu lub wysuszonym powietrzu, ponieważ wiórki PET są bardzo higroskopijne i obecność małych śladów wody spowoduje zmniejszenie stopnia polimeryzacji, szczególnie podczas późniejszej obróbki w podwyższonych temperaturach.

Rysunek 10.4 przedstawia uproszczony schemat blokowy procesu.



Rysunek 10.4: Schemat przepływu polimeryzacji ciągłej stanu stałego.

10.2.3.2 Parametry techniczne.

Produkt	Wiórki PET o wysokiej lepkości
Typ reaktora	Reaktor pionowy, rurowy
Pojemność reaktora	Zmienna
Temperatura reakcji	215 - 240 °C
Ciśnienie reakcji	Atmosferyczne – lekkie nadciśnienie
Wydajność reaktora	20 - 400 t/dzień

Tabela 10.2: Parametry techniczne postkondensacji ciągłej stanu stałego.

10.2.4 Postkondensacja wsadowa stanu stałego

10.2.4.1 Opis procesu

Reaktor jest zasilany amorficznymi wiórkami PET o niskiej lepkości. Reaktor zaczyna się obracać i jest ogrzewany do 120 - 170 °C i utrzymywany w tej temperaturze na tyle długo, aby umożliwić wiórkom osiągnięcie stanu półkrystalicznego i suchego. Gdy wiórki są półkrystaliczne, ich skłonność do sklejania się w temperaturze powyżej temperatury zeszczenia (T_g) PET jest znacznie ograniczona. Jako alternatywa, wiórki mogą być skryształizowane przed ich podaniem do reaktora obrotowego.

Gdy stopień krystalizacji osiągnie nastawioną wartość, temperatura jest stopniowo podnoszona i rozpoczyna się reakcja polimeryzacji. Reaktor jest ogrzewany krążącym olejem opałowym. Dla ogrzewania oleju, wykorzystuje się kilka konfiguracji, np. centralne ogrzewanie (działające na gazie lub oleju opałowym) lub reaktor indywidualny (pary wodna i / lub energia elektryczna).

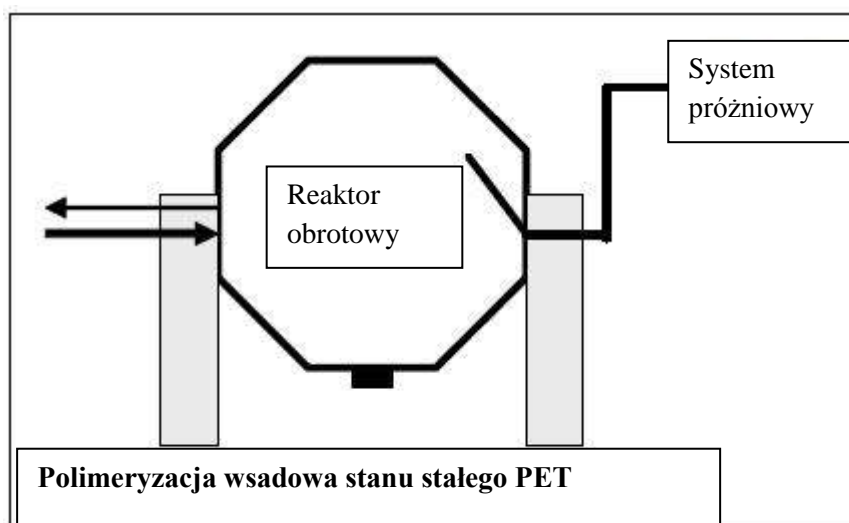
Temperatura produktu i ścian reaktora musi być utrzymywana 20 °C poniżej temperatury topnienia poliestru, aby zapobiec przywieraniu. Produkty reakcji, glikol i woda, są stale usuwane z reaktora, aby utrzymać działanie procesu polikondensacji. Dlatego też reaktor jest wyposażony w system próżniowy, który redukuje ciśnienie wewnątrz reaktora do <5 mbar. Stosowane systemy próżniowe oparte są albo na serii wtryskiwaczy pary (opcja: w połączeniu z pompą nawadniającą) lub na suchych pompach próżniowych.

Oprócz próżni, w niektórych przypadkach do reaktora wprowadzany jest azot, w celu dalszego ograniczenia ciśnień cząstkowych produktów reakcji. Podczas fazy krystalizacji i polimeryzacji stanu stałego, wraz z wiórkami zostanie uwolniona pewna ilość aldehydu octowego.

Kiedy stopień polimeryzacji osiągnie nastawioną wartość, reaktor jest schładzany i poddawany ciśnieniu z użyciem azotu. Produkt jest następnie rozładowywany, np. do silosu.

Produkt jest zwykle przechowywany w atmosferze azotu lub suszonego powietrza, ponieważ wiórki PET są bardzo higroskopijne i obecność małych śladów wody zmniejszyłaby stopień polimeryzacji, szczególnie podczas późniejszej obróbki w podwyższonych temperaturach (reakcja hydrolizy).

Rysunek 10.5 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 10.5: Schematyczny widok procesu wsadowego stanu stałego.

10.2.4.2 Parametry techniczne

Produkt	Wiórki PET o wysokiej lepkości
Typ reaktora	Reaktor pionowy, suszarka bębnowa
Pojemność reaktora	5 - 20 m ³
Temperatura reakcji	215 - 240 °C
Ciśnienie reakcji	Temperatura otoczenia - 250 °C
Wydajność reaktora	1 - 4 kt/rok

Tabela 10.3: Parametry techniczne postkondensacji wsadowej stanu stałego.

10.2.5 Polikondensacja wsadowa w oparciu o DMT

Proces synteza PET w DMT-BPU (jednostka polikondensacji wsadowej) jest reakcją dwuetapową:

- proces wymiany estru
- proces polikondensacji.

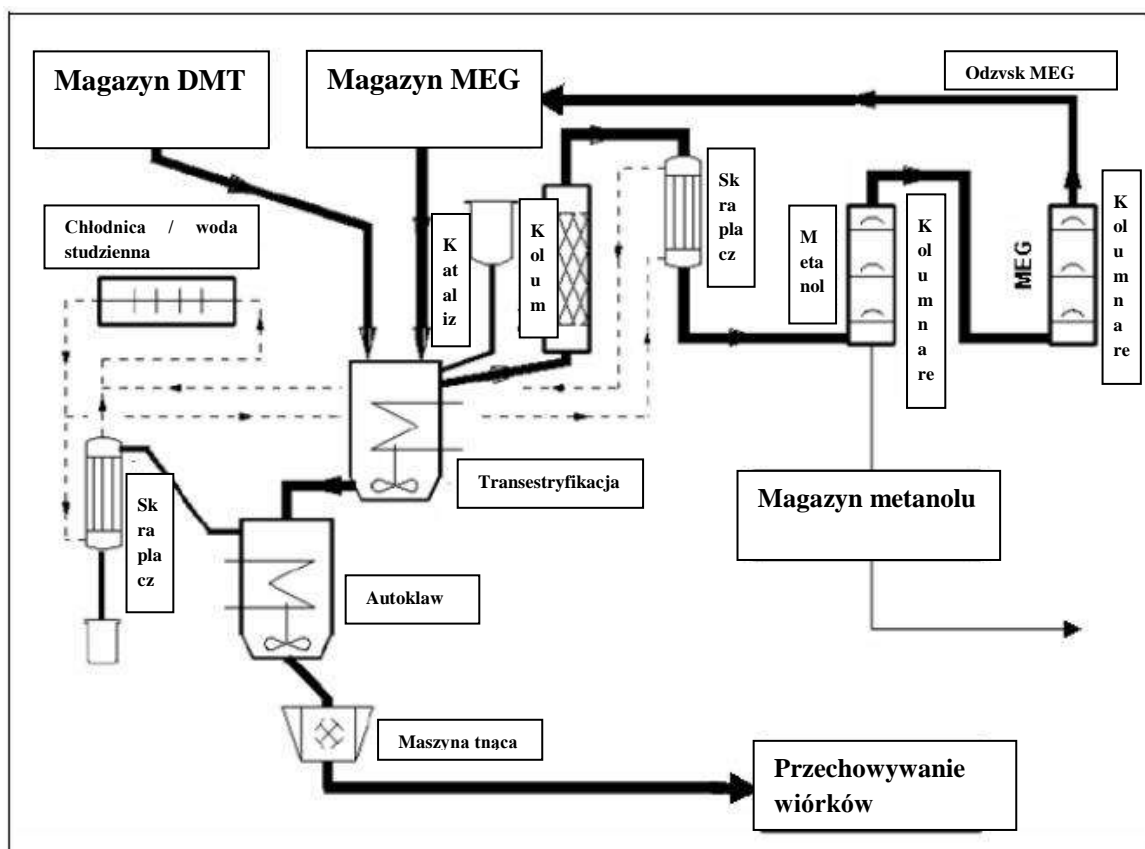
Aby rozpocząć proces wymiany estru, DMT (tereftalan dimetylu) i nadmiarowy EG (glikol etylenowy) ze zbiorników przechowujących są podawane razem do naczynia wymiany estrowej. Po dodaniu katalizatora EI i podwyższeniu temperatury do pomiędzy 150 a 200 °C, reakcja rozpoczyna się od zamiany grup metylowych na EG. Powstały metanol jest skraplany i przechowywany w zbiornikach do przechowywania metanolu. Metanol jest zwykle poddawany recyklingowi poprzez zwrócenie go (rurociągiem / transportem drogowym / kolejowym) do producenta DMT do czyszczenia. Nadmiarowy EG jest odparowywany w temperaturze 200 - 260 °C, kondensowany, regenerowany, oddzielnie do głównego procesu w kolumnie destylacyjnej i przechowywany w zbiornikach magazynowych.

Po osiągnięciu temperatury końcowej procesu wymiany estrowej, która zależy od typu PET (PET techniczne, PET tekstylne), do procesu polikondensacji dodawany jest katalizator.

Produkt wymiany estrowej zostaje przeniesiony do autoklawu do dalszego przetwarzania. W autoklawie, polikondensacja odbywa się przez podniesienie temperatury (typowa temperatura: 260 - 310 °C) i ewakuacja (<5 mbar, za pomocą wtryskiwaczy pary i / lub pomp nawadniających i / lub dmuchaw rdzeni). Przemieszczone MEG jest odparowywane, kondensowane, regenerowane oddzielnie dla głównego procesu w kolumnie destylacyjnej i przechowywane w zbiornikach do dalszego przetwarzania.

Proces polikondensacji jest zakończony, gdy żądana, podstawowa lepkość, która zależy od rodzaju produktu, zostanie osiągnięta. PET jest wyciskany przez N₂, chłodzony wodą (zwykłą / dejonizowaną), cięty, suszony i przesiewany. Następnie cięte wiórki PET są przechowywane w silosach do dalszego przetwarzania.

Rysunek 10.6 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.

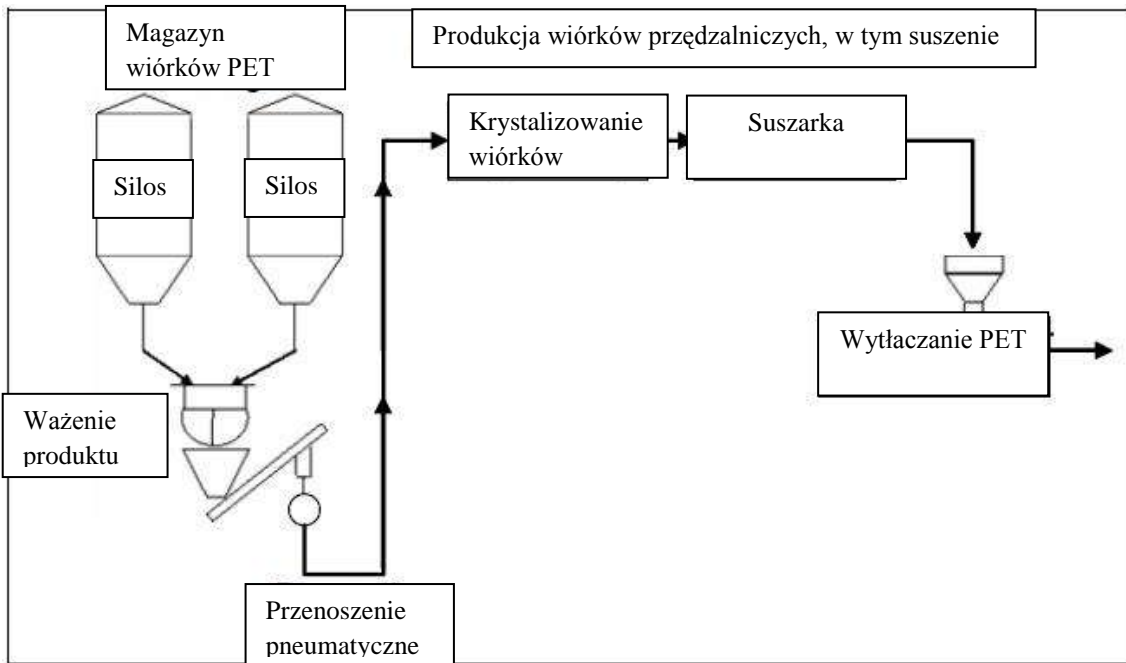


Rysunek 10.6: Schemat przepływu procesu DMT-BPU.

10.2.6 Produkcja wiórków przędzalniczych

Surowce poliestrowe są przechowywane w silosach. Materiał jest ważony i pneumatycznie przenoszony do koszy zasypowych suszarek poliestrowych. Przed suszeniem, polimer jest krystalizowany w temperaturze pomiędzy 150 a 200 °C w złożu wzbudzonym, aby zapobiec zbrylaniu. W suszarkach, produkt jest podgrzewany do 150 - 200 °C przez strumień gorącego, osuszonego powietrza.

Rysunek 10.7 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 10.7: Schemat przepływu produkcji wiórków przędzalniczych.

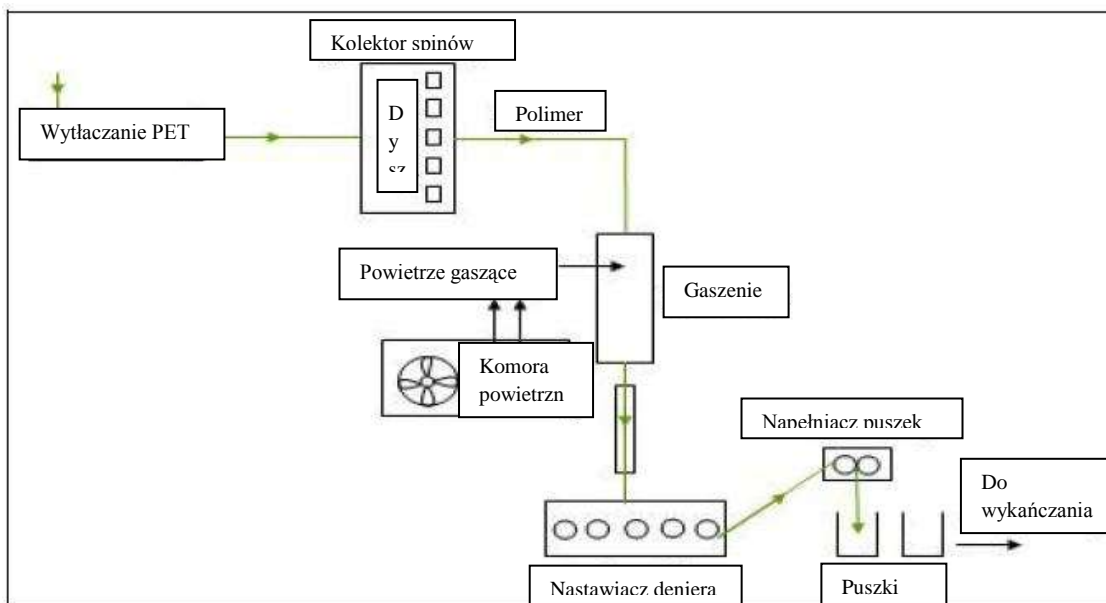
10.2.7 Produkcja włókien staplowych

Wysuszony polimer poliestru jest transportowany do wylączarek, gdzie jest topiony i pompowany do komór przedzenia umieszczonych w kolektorze wirowym. Komory zawierają dysze z dużą liczbą drobnych otworów, przez które przepływa stopiony polimer, tworząc włókna. Wszelkie zanieczyszczenia polimeru są usuwane przez filtrację, która poprzedza dysze. Różne konstrukcje dysz przędzalniczych umożliwiają produkcję włókien o szerokiej gamie przekrojów, w tym pełnych okrągłych, wydrążonych i trilobal.

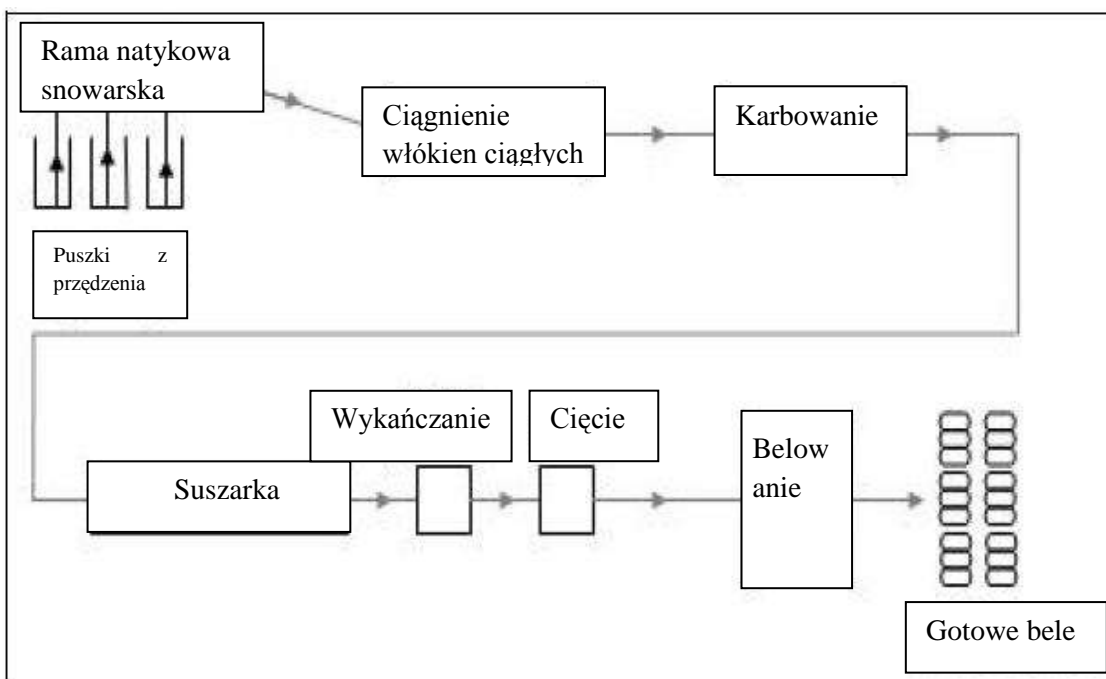
Gorące włókna są schładzane przez nadmuchiwanie powietrza przez wiązki włókien i łączone w taśmy, które są następnie wkładane do puszek. Grubość włókna zależy od szybkości nawijania 'nastawiacza deniera'. Nakładana jest także warstwa wykończeniowa jako pomoc dla kolejnego przetwarzania.

Wstęgi włókien ciągłych są łączone w ramie natykowej snowadła i ciągnione, aby zoptymalizować właściwości na rozciąganie. Włókna ciągłe są następnie zaciskane, aby nadać im odpowiednie właściwości masowe dla różnych zastosowań końcowych. Zaciśnięte włókna ciągłe są suszone i nakładane jest ostateczne wykończenie, odpowiednio do wymagań klientów. Włókna ciągłe są cięte na wymaganą długość, do 150 mm, zanim zostaną zbelowane i przygotowane do wysyłki.

Rysunek 10.8 i 10.9, pokazują uproszczone schematy przepływu procesów.



Rysunek 10.8: Schemat przepływu przędzenia włókien staplowych.



Rysunek 10.9: Schemat przepływu wykańczania włókien staplowych.

10.2.8 Produkcja przędzy z włókien ciągłych

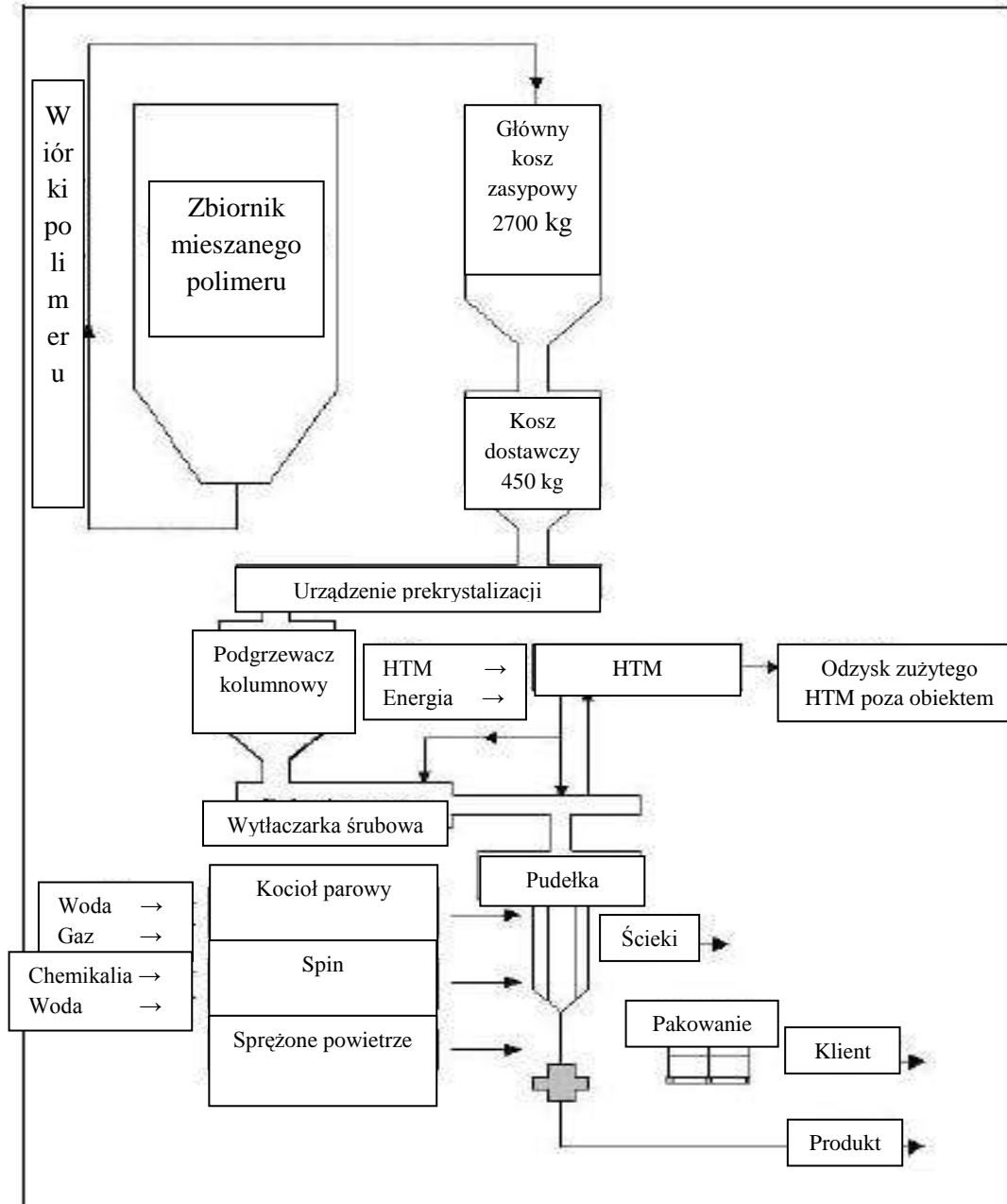
Przędzy z włókien ciągłych są wytwarzane z wiórków PET. Są one mieszane w celu zapewnienia jednorodności (przed ich pre-kryształizacją) i suszone - gotowe do topienia. W wyłaczarce, wiórki polimerowe są topione, a następnie wprowadzane do specjalnego kolektora gdzie stop jest rozprowadzany.

Stąd, stopiony polimer przechodzi przez dysze przędzalnicze, wytwarzające nici, które są następnie ciągnięte, uszlachetniane substancjami pomocniczymi i przemieszane, aby nadać przędzy doskonałe właściwości mechaniczne. Następnie są one nawijane na opakowania zwane „serami”.

Monitorowanie komputerowe i systemy kontroli regulują proces i jakość na wszystkich etapach produkcji i są powiązane z systemami robotów do przetwarzania, pakowania i przechowywania przędzy.

Stacja testowa jest ostatnim etapem w procesie, która zapewnia, że jakość jest kontrolowana przed pakowaniem i dystrybucją do klienta.

Rysunek 10.10 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu.



Rysunek 10.10: Schemat blokowy produkcji przędzy z włókien ciągłych.

10.3 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Wszystkie dane nt. emisji i zużycia pokazują zakresy obecnych poziomów.

10.3.1 Polikondensacja ciągła na podstawie DMT, TPA i procesów wsadowych DMT-BPU

	Process DMT	Process TPA	Process DMT-BPU
Dane dot. zużycia			
Energia ogółem (MJ/t)	2513 - 7410	2087 - 4500 (18500 ¹)	5100 - 11942
Woda (m ³ /t)	0.1 - 2.15	0.4 - 10	7.5 - 122
DMT/TPA (t/t)	1.02	0.825 - 0.87	1.01 - 1.04
EG (t/t)	0.35 - 0.38	0.32 - 0.355	0.338 - 0.380
Katalizator (g/t)	589 - 1150	270 - 615	332 - 1323
P-stabilizator (g/t)	70 - 140	0 - 100	40 - 150
Emisja do powietrza			
Metanol (g/t)	do 73		50.7 - 300
Aldehyd octowy (g/t)	do 60	do 60	28.5 - 1750
EG (g/t)	do 10	do 10	8.8 - 73
HTM (g/t)	50 - 90		80 - 110
LZO (g/t)	70-800 70 - 120 stosując utlenianie termiczne	do 1200 5 stosując utlenianie katalityczne (tylko źródła punktowe)	32.5 - 2160
Generowanie odpadów			
Odpady polimerowe (g/t)	400 - 5556	140 - 18000	do 6000
Odpady niebezpieczne (g/t)	do 0.45	do 0.45	do 800
Inne odpady (g/t)	10700 - 16000	2000 - 5000	12400 - 25000
Ścieki			
ChZT (g/t)	8000 - 16000	2000 - 16000	3000 - 5210
Hałas na wysokości ogrodzenia (dB)	do 66	do 68	do 66

¹ PET o wysokiej lepkości do pakowania produktów spożywczych.

Tabela 10.4: Dane nt. emisji i zużycia procesów produkcji PET.

- zużycie energii zależy od mocy instalacji, konstrukcji reaktora oraz stężenia katalizatora. Wyższe zużycie katalizatorów zmniejsza zużycie energii
- wysokie wartości metanolu, aldehydu octowego i LZO pochodzą z zakładów bez systemów redukcji
- emisje LZO zależą od lepkości produktu końcowego
- wartości dla ChZT zawsze odnoszą się do ścieków przed ich wejściem do zakładu przetwarzania ścieków

Niemcy poinformowały o obiekcie, który większość swojej wody poddaje recyklingowi po przetwarzaniu biologicznym i filtracji membranowej [27, Komentarze TWG, 2004].

10.3.2 Procesy postkondensacyjne

	Postkondensacja ciągła	Postkondensacja wsadowa
Dane nt. zużycia		
Energia ogółem (MJ/t)	903 - 949	2130 - 2379
Zewnętrzna woda (m ³ /t)	0.2 - 15	0.9 - 1
Emisje do powietrza		

Aldehyd octowy (g/t)		do 64
HTM (g/t)		do 56
LZO (g/t)		do 120
Wytwarzanie odpadów		
Odpady poliestrowe (g/t)	do 667	0 - 1430
Odpady niebezpieczne (g/t)	0	do 120
Inne odpady (g/t)	0	0
Ścieki		
ChZT (g/t)	do 663	do 1300

Tabela 10.5: Dane nt emisji i zużycia procesów postkondensacyjnych.

- LZO jest sumą aldehydu octowego i HTM
- wartości dla ChZT zawsze odnoszą się do ścieków przed ich wejściem do zakładów przetwarzania ścieków.

10.3.3 Przetwarzanie PET

	Wiórki przędzalniane	Włókna staplowe	Przędza z włókien ciągłych
Dane nt. zużycia			
Energia ogółem (MJ/t)	154 - 843	4400 - 8600	do 27400
Zewnętrzna woda (m ³ /t)	0.1 - 8.5	1.14 - 15	0.5 - 35.2
Wykończenie (kt/t)		3.0 - 18	do 18
EG (t/t)			
Katalizator (g/t)			
P-stabilizator (g/t)			
Emisje do powietrza			
Metanol (g/t)	do 50	do 3	
Aldehyd octowy (g/t)	do 30	do 49	do 75
EG (g/t)	do 8		
HTM (g/t)		do 7	do 45.3
LZO (g/t)		do 59	do 10300
Wytwarzanie odpadów			
Odpady polimerowe	5.0 - 50	do 7700	do 100000
Odpady niebezpieczne (g/t)		do 4795	
Inne odpady (g/t)	2.0 - 5.0	do 15711	940 - 17074
Ścieki			
ChZT (g/t)		do 14841	do 4157
Hałas na wysokości ogrodzenia (dB)		do 66	do 60

Tabela 10.6: Dane nt. emisji i zużycia technik przetwarzania PET.

- ChZT w tym aldehyd octowy i HTM
- wartości ChZT zawsze odnoszą się do ścieków przed ich wejściem do zakładów przetwarzania ścieków.

11 PRODUKCJA WŁÓKIEN WISKOZOWYCH

11.1 Informacje ogólne

Włókna wiskozowe są wytwarzane z regenerowanej celulozy. Proces rozpuszczania pulpy (roztwór wiskozowy pulpy dał nazwę produktom włóknowym) był osiągnięciem XIX wiekowej rewolucji przemysłowej. Innowacja ta wywołała odkrycie w pełni syntetycznych włókien w XX wieku.

Wiele innych procesów rozpuszczania celulozy i procesów regeneracji, takich jak włókno miedziowe (który był pierwszym procesem udostępnionym dla włókien sztucznych i został opracowany już w 1850) lub pochodne celulozy (np. octan), było konkurencją dla procesów wiskozy, ale wiskoza okazała się lepsza na podstawie wydajności procesów i produktów. Jej okres rozwoju zakończył się po II wojnie światowej wraz z wprowadzeniem konkurencyjnych produktów syntetycznych. W ostatniej dekadzie, produkcja ustabilizowała się na poziomie około 2,7 milionów ton w skali światowej (w Europie 600 000 ton).

Włókna wiskozowe są najchętniej dostarczane dla rynkowych zastosowań końcowych (wyroby włókiennicze i włókniny) gdzie istotne są hydrofilowe (absorbujące wilgoć) właściwości materiału, na przykład w bezpośrednim kontakcie ze skórą lub błonami śluzowymi. Obecnie (2005), około 85% całkowitej produkcji włókien wiskozy jest produkowane w postaci włókien staplowych i około 15%, jako włókna (filamenty).

Należy nadmienić, że znaczna ilość regenerowanej celulozy w formie folii (celofan) opartej o wiskozy jest nadal stosowana w osłonkach kiełbas i innych foliach opakowaniowych.

W ostatnim okresie w Europie, zastosowania końcowe wiskozowych włókien tekstylnych muszą stawić czoła rosnącej konkurencji (co powoduje redukcję mocy produkcyjnych) w postaci tańszych konkurencyjnych przędz, opartych na poliestrze i poliamidzie, natomiast wiskozowe włókna staplowe i wiskozowe kordy oponowe zachowują silną pozycję.

11.2 Zastosowane procesy i techniki w produkcji włókien wiskozowych

11.2.1 Procesy i produkty

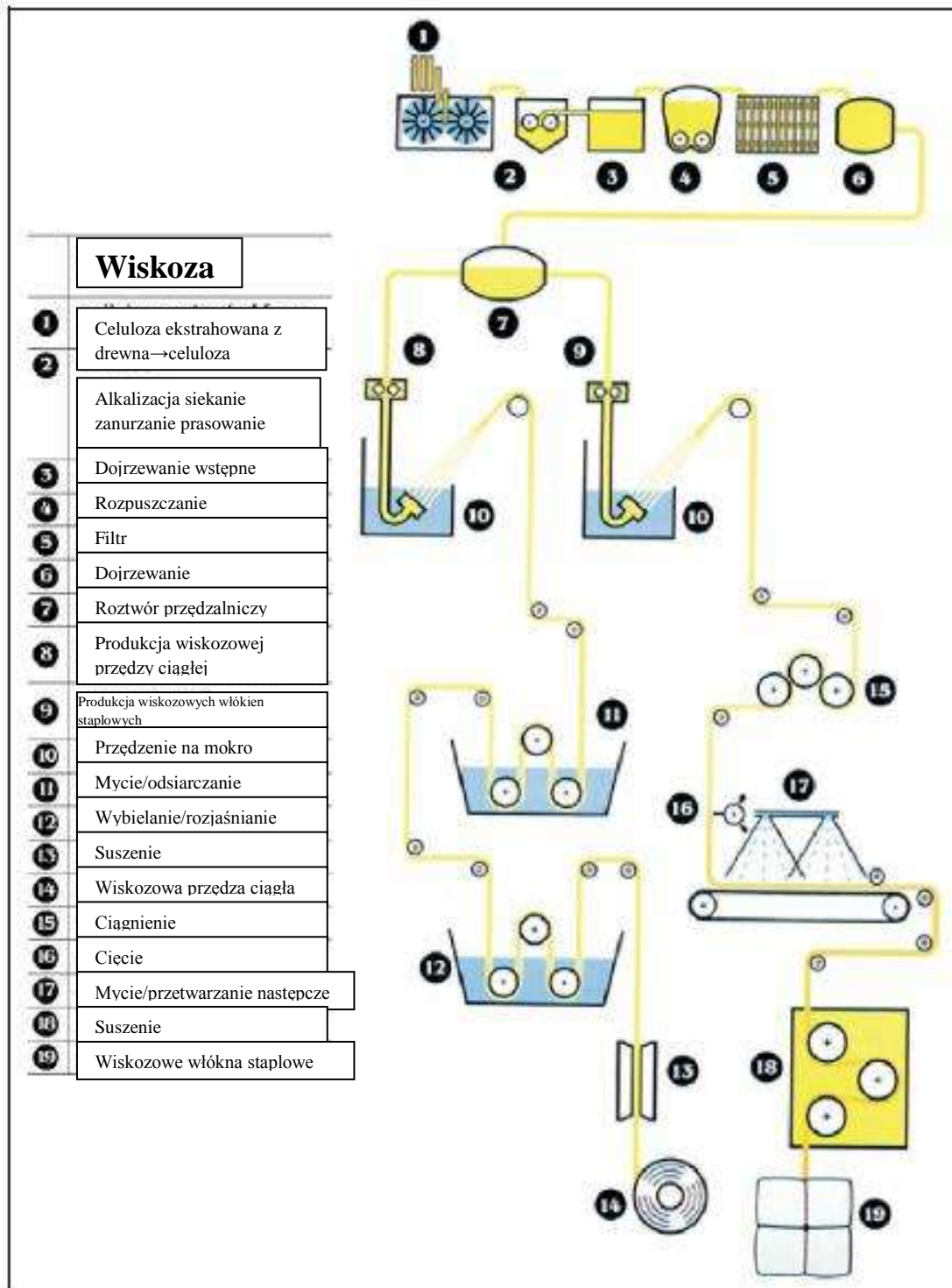
Przy produkcji włókien wiskozowych, pulpa (która jest głównie celulozą z drewna) jest rozpuszczana a następnie wytrącana w kontrolowanych warunkach. Najważniejszym procesem na całym świecie jest tak zwany „proces wiskozy”, gdzie zasadowa pulpa jest przetwarzana za pomocą dwusiarczku węgla (CS_2) i rozpuszczana przez dodanie roztworu wodorotlenku sodu. Powstaje lepki roztwór pomarańczowo-brązowy o nazwie „wiskoza”, który dojrzewa, jest odgazowywany i wytłaczany przez dysze przędzalnicze do bardzo kwaśnej kąpieli przędzalniczej. Tutaj, celuloza wytrąca się, gdy uwalniany jest CS_2 i produkt uboczny H_2S . Po tym, celuloza jest rozciągana, przemywana i następnie przechodzi dalsze etapy przetwarzania.

W tym momencie należy dokonać rozróżnienia pomiędzy włóknami stapłowymi i przędzą z włókien ciągłych. Włókna staplowe są cięte na krótkie kawałki po kąpieli przędzalniczej. Te krótkie włókna, które mają po około 4 cm długości każde, są przędzone do postaci przędzy włókienniczej lub przetwarzane na produkty „włókninowe”. Dla kontrastu, przędze włókiennicze są przędzone w niekończące się włókna, które mogą być używane natychmiast. Produkty wiskozowe dla wykorzystania we włókiennictwie z niektórymi ulepszonymi właściwościami produktu są nazywane „włóknami modalnymi”.

Jednak od 1998 roku w Austrii jest używany proces Lyocell i cechą szczególną tego procesu jest roztwór pulpy, wytwarzany w rozpuszczalniku organicznym (NMMO = N-tlenku N-metylo morfoliny), zamiast $CS_2/NaOH$, która ma wpływ na eliminację wycieków i szkodliwych emisji

gazów siarkowych. Właściwości produktów z tego procesu Lyocell różnią się od standardowego włókna wiskozowego, dlatego proces ten nie powinien być traktowany jako przyjazna dla środowiska alternatywa dla wiskozy.

Rysunek 11.1 przedstawia schematyczny widok produkcji zarówno włókien staplowych, jak i produkcji przędzy włókienniczej.



Rysunek 11.1: Schemat przepływu procesu produkcji włókien wiskozowych

[35, Chemiefaser].

11.2.2 Produkcja włókien staplowych

Ten opis procesu pochodzi z zakładu referencyjnego, który jest wysoce zintegrowany z zespołem zakładów chemicznych. Całkowicie wolna od chloru (TFC) wybielona pulpa jest produkowana metodą procesu siarczynu i natychmiast podawana do zakładu produkującego wiskozę. Ponadto, fabryka papieru (która nie jest zintegrowana z produkcją pulpy), spalarnia odpadów, jak również niewielkie firmy chemiczne, zlokalizowane są w tym samym obiekcie.

Kolejnym elementem integracji jest to, że biologiczna oczyszczalnia ścieków przetwarza wszystkie ścieki z obiektu, a także ścieki komunalne. Przetwarzanie gazu odlotowego dla produkcji wiskozy jest połączone z jednostką produkcji kwasu siarkowego. Gazy zawierające siarkę mogą być również używane jako powietrze do spalania w różnych obiektów energetycznego spalania, z odsiarczaniem gazów odlotowych. Dodatkowo, sieci dostaw dla pary i wody technologicznej są bardzo wyrafinowane.

11.2.2.1 Alkalizacja i dojrzewanie wstępne

Celuloza drewnopochodna, jako zbelowana sucha pulpa lub mokra pulpa (48 - 50% suchej substancji) jest mieszana z ługiem wodorotlenku sodu utrzymywanym w kontrolowanej temperaturze, w kilku autoklawach ze specjalnymi mieszadłami turbinowymi. Celuloza sodowa powstaje w wyniku reakcji celulozy z wodorotlenkiem sodu w której uzyskuje się wąskie rozkłady skróconych długości łańcucha. Zanieczyszczenia takie jak tzw. „hemicelulozy” i ich produkty degradacji są rozpuszczone w ługu.

Z autoklawów, zawiesina jest przepompowywana do pras, gdzie alkaliceleuloza (AC) jest prasowana w celu osiągnięcia około 50% suchej masy. Po rozwłóknieniu zawiesinę doprowadza się do systemów dojrzewania wstępnego. Gdy już się tam znajdzie, AC wstępnie dojrzewa, aby uzyskać średni stopień polimeryzacji i równej lepkości. Proces dojrzewania wstępnego można przyspieszyć przez dodanie katalizatora (np. chlorku kobaltu).

Część oddzielonego ługu jest uwalniana z pozostałych włókien i zwiększane jest zagęszczenie przez proces dializy, aby uzyskać czysty ług. Ług odpadowy z procesu dializy jest unieszkodliwiany przez odparowanie i spalanie. Proces ten generuje popiół, który może być wykorzystywany do neutralizacji podczas przetwarzania ścieków. Reszta oddzielonego ługu jest powtórnie przetwarzana przez dodanie wody, bardziej stężonego ługu (około 50% NaOH) oraz, jeśli to konieczne, katalizatora dla przyspieszenia degradacji molekularnej celulozy w etapie przetwarzania wstępnego.

11.2.2.2 Proces dializy

Ług z prasy jest odzyskiwany przez filtrację. Jego część jest natychmiast wykorzystywana jako ług rozcieńczający. Druga część jest przetwarzana za pomocą dializy dla odzyskiwania NaOH. Korzyściami odzysku są niższe stężenia hemicelulozy w różnych ługach, a tym samym w AC i wiskozie. Pozostały ług z prasy, który obecnie nazywa się „ługiem odpadowym”, zawiera większą część ładunku organicznego i jest odparowywany i spalany. Ładunek ścieków, który musi być przetwarzany w oczyszczalni jest zatem znacznie zmniejszony.

11.2.2.3 Proces siarkowania

Proces siarkowania wymaga szczególnych środków bezpieczeństwa ze względu na używane szkodliwe substancje. Ponieważ występują różne stężenia substancji, należy szczególnie rozważyć niebezpieczeństwo eksplozji. Choć maszyny siarkujące mogą się różnić konstrukcyjnie, zazwyczaj systemy mieszają agregaty z wewnętrzną próżnią. AC jest podawany za pomocą przenośnika taśmowego i bunkra ważenia. Egzotermiczna reakcja AC z dwusiarczkiem węgla jest kontrolowana przez chłodzenie AC i maszyny siarkowania.

Proces siarkowania składa się z następujących etapów:

- ewakuacja
- podawanie CS₂
- mieszanie i reakcja - AC jest konwertowane do celulozoksantogenu sodowego przez reakcję egzotermiczną
- opróżnianie - ksantogenian jest zrzucany z maszyn siarkujących z rozcieńczonym wodorotlenkiem sodu przez homogenizatory do rozpuszczacza i z maszyn Simplex, bezpośrednio do rozpuszczacza.

Wymagany jest odpowiedni stopień substytucji dla roztworu ksantogenu w rozcieńczonym NaOH, któremu podaje się wartość y (liczba moli CS₂/100 jednostek moli glukozy). Stężenie wodorotlenku sodu określa zawartość alkaliów wiskozy. Zmieniając stopień substytucji, zawartość alkaliów i średnią długość łańcucha, można osiągnąć różne gatunki wiskozy.

Podczas procesu siarkowania, pulpa ksantogenu i wiskoza są pompowane przez homogenizatory. Po rozpuszczeniu, wiskoza jest filtrowana, następnie podawana do jednostki dojrzewania.

11.2.2.4 Etap dojrzewania

Właściwości przędne wiskozy można regulować za pomocą procesu dojrzewania. Podczas etapu dojrzewania odbywa się rzeczywista polimeryzacja. Reakcja ta zależy od temperatury, czasu i składu wiskozy. Jest ona monitorowana przez określenie indeksu Hottenroth'a (OH) lub przez określenie wartości y . Krok dojrzewania składa się z filtracji, samego procesu dojrzewania, odpowietrzania i następnej filtracji.

Umiarkowana i przefiltrowana wiskoza jest podawana do naczyń dojrzewania. Wiskoza jest następnie prowadzona ponad kolumną pod próżnią do odpowietrzania. Cząstki, które zanieczyściły wiskozę podczas etapów poprzedzających, są oddzielane za pomocą drugiej filtracji. Zazwyczaj jako materiał filtrujący wykorzystywane są metalowe maty.

Kondensaty powstające z wytwarzania próżni są gromadzone i przetwarzane w centralnym zakładzie przetwarzania ścieków.

11.2.2.5 Przędzenie

Skok tłoka pompy dozującej pozwala na dodanie barwników, środków odbłyszczających (TiO₂) i / lub modyfikatorów. Dysze są wykonane z metalu o określonej liczbie otworów. Liczba, długość i średnica określają żadaną przędę i zdolności produkcyjne. Wiskoza jest tłoczona przez dysze przędzalnicze do kąpieli przędzalniczej, zawierającej kwas siarkowy, który rozkłada ksantogenian i siarczan cynku. Poza emisją CS₂, powstaje również H₂S, ze względu na reakcje uboczne. Oba gazy są zawarte w gazach odpadowych, które są odsysane do jednostki odzysku. Dla zapobiegania emisjom, przędzarki są osłonięte przesuwnymi oknami.

Włókno celulozowe jest dalej krystalizowane w gorącej kąpieli wodnej i zbierane jako kabel. W czasie, gdy jest wyciągane do wieży tnącej, jest także rozciągane. Kabel jest zasysany do wtryskiwacza przewodu z wodą tnącą (kwaśna woda) i cięty na żadaną długość obrotowymi nożami samoostrzącymi. Odcinki pociętego włókna są następnie przenoszone z kwaśną wodą do przetwarzania następczego.

11.2.2.6 Przetwarzanie następcze

Ten etap procesu składa się z przetwarzania kwaśną wodą, odsiarczania, wybielania i obróbki wykończeniowej. Przebieg procesu przędzenia jest zazwyczaj połączony dla tych pierwszych trzech etapów i tylko podczas przetwarzania wykończeniowego jest dzielony na potrzeby produkcji włókien o różnej jakości.

Pomiędzy poszczególnymi etapami, włókna kłaczkowe są myte i prasowane w celu zapobieżenia skażeniu przez przeniesienie chemiczne.

Czterema procesami następującymi są:

- przetwarzanie kwaśnej wody - dwusiarczek węgla i siarkowodór są usuwane przez odgazowanie, dlatego też urządzenie to jest podłączone do ssania jednostki odzysku
- odsiarczanie - włókna są przetwarzane z użyciem roztworu siarczku sodu alkalicznego, aby wyeliminować pozostałości siarki lub związki siarki
- wybielanie - w razie potrzeby, kłaczki włókien są bielone rozcieńczonym roztworem podchlorynu sodu w dwuetapowym procesie
- Wykończenie - w celu uzyskania optymalnych właściwości kłaczek włókien do dalszego przetwarzania, większość jest przetwarzana za pomocą klejów lub środków poślizgowych. Tymi środkami są zwykle kwasy tłuszczowe lub ich pochodne i są one nakładane w kadziach zraszających. Bez dalszego etapu mycia, kłaczki włókien są następnie prasowane i podawane do jednostki suszącej.

11.2.2.7 Suszenie i pakowanie

Włókno typu fleecy jest otwierane mokrymi otwieraczami, gdzie fleecy jest rozdzielane kolczastym wałkiem i ponownie formowane. Suszenie odbywa się w szeregowych bębnach suszących z użyciem przeciwwądnego strumienia gorącego powietrza. Te gorące powietrze nie jest dalej przetwarzane. Pomiędzy suszarkami, włókno jest dalej wyrównywane z użyciem innego otwieracza. Po wyschnięciu włókna są nawilżane do osiągnięcia zwykłej wilgotności 11%. Niektóre rodzaje włókien wymagają dalszego otwierania, po etapie suszenia. Włókno jest automatycznie prasowane, belowane, mają sprawdzaną wagę i mokre punkty, a następnie transportowane do miejsca składowania.

11.2.3 Produkcja przędzy z włókien ciągłych

Do etapu przędzenia, proces jest bardzo podobny do produkcji włókien ciętych (patrz rysunek 11.1).

Pulpa o długich włóknach jest wykorzystywana jako surowiec. Dla pierwszego etapu, jest przetwarzana rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu (około 15%). Następnie płyn jest usuwany przez prasowanie, a następnie zwracany do procesu wraz ze świeżym NaOH. Następnie arkusze pulpy są rozwłókniane, wstępnie dojrzewają i są wprowadzane do CS₂ dla chemicznej konwersji do ksantogenu. Po dodaniu wodnego NaOH, pojawia się wiskoza, który jest dojrzewa i odgazowana w próżni przed przędzeniem.

W zależności od jakości włókien, dysze mają różną liczbę otworów począwszy od 30 do ponad 2000. Kąpiel przędzalnicza to kwas siarkowy, zawierający wysokie stężenie siarczanu sodu (Na₂SO₄) i siarczanu cynku (ZnSO₄).

Używane są trzy różne metody przędzenia:

- przędzenie garnkowe - wiskoza jest prasowana bezpośrednio do kąpeli przędzalniczej. Jest to możliwe dla nici od rozmiaru 67 do 1330 pliki dtex*
- przędzenie ciągle - wiskoza jest prasowana przez dysze do rury przędzalniczej gdzie płynąca kąpiel przędzalnicza podnosi koagulujące włókna. Ponownie jest to możliwe dla nici od rozmiaru 67 do 1330 dtex
- przędzenie cewkowe - proces ten jest podobny do przędzenia ciągłego, ale włókna są w pełni koagulowane. Aby to osiągnąć, włókna są prowadzone do drugiej kąpeli przędzalniczej gdzie koagulacja jest zakończona. Technika ta jest możliwa dla nici od rozmiaru 1220 do 2440 dtex.

* Uwaga: 1 dtex = 1 g/10000 m włókna

Po przędzeniu, włókna są myte, wykańczane, suszone i nawijane.

Obecnie istnieją instalacje z myciem zintegrowanym, jak również wsadowym.

11.2.4 Włókna Lyocell

Zasadniczą częścią procesu Lyocell jest bezpośredni rozpad celulozy poprzez NMMO (N-tlenek N-metylo morfoliny). Rozpuszczalnik, który jest w 100% biodegradowalny, jest w stanie fizycznie rozpuścić celulozę, bez jakiegokolwiek wstępnej obróbki chemicznej.

Dlatego też posiekana pulpa jest mieszana z NMMO. Woda jest usuwana z tzw. „premixsu”, tworząc roztwór, który jest następnie filtrowany i snuty przez dysze przędzalnicze do wodnego roztworu NMMO, aby stworzyć włókna.

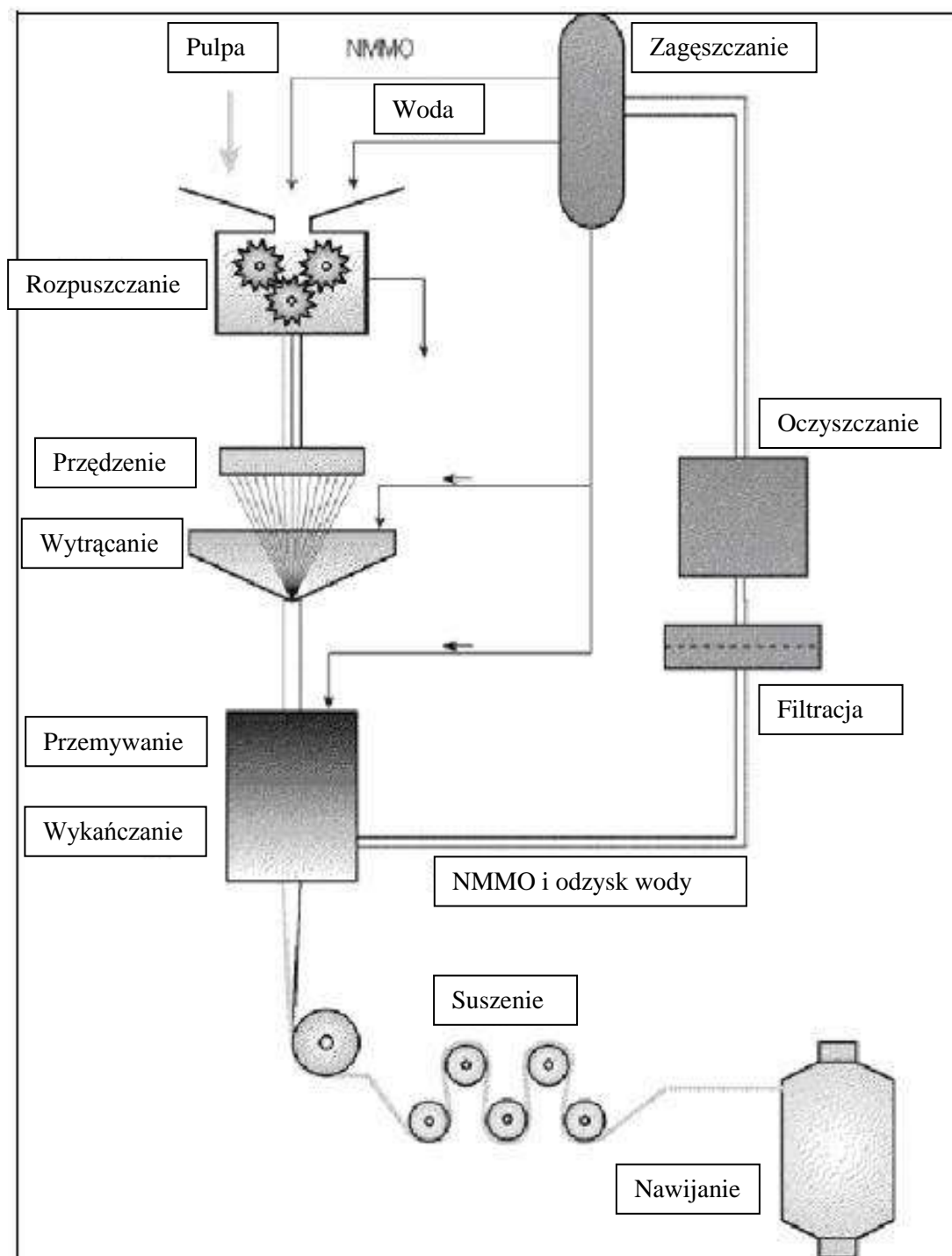
Mokre włókna są cięte i odcinki przebiegają przez kilka sekcji obróbki następczej. Po wypłukaniu resztek NMMO, nakładane jest wykończenie spinu, następnie włókno jest suszone i pakowane.

Poprzez wieloetapowy proces czyszczenia można odzyskać ponad 99,6% rozpuszczalnika. Również woda, która jest odzyskiwana podczas etapu odparowania jest zawracana do sekcji mycia linii włókien. Prowadzi to do niskiego, określonego zapotrzebowania na wodę i ogólnie niskich wielkości emisji środowiskowych.

Generalnie, proces obejmuje następujące etapy:

- rozpuszczenie
- przędzenie
- wytrącanie
- mycie
- wykańczanie
- suszenie.

Rysunek 11.2 przedstawia uproszczony schemat przepływu procesu Lyocell.



Rysunek 11.2: Schemat przepływu procesu Lyocell.

[15, Ullmann, 2001]

11.3 Aktualne poziomy emisji i zużycia

Proces wiskozy generuje znaczne ilości ścieków, zarówno w odniesieniu do wolumenu, jak i zrzutów. Głównymi źródłami są:

- zużyty ług z alkalizacji pulpy i filtracji ciśnieniowej
- utrzymanie jednostek filtracyjnych
- zużyty roztwór kwasu kąpieli przedzalnianej
- oczyszczanie etapów neutralnych lub (sub) alkalicznych kąpieli / kondycjonowania
- jednostki próżniowe (pompy strumienia pary ze skraplaczami kontaktowymi, pompy z uszczelnieniem wodnym)
- płukanie gazów odpadowych.

Łączna ilość ścieków zależy głównie od wytwarzania próżni (pompy ze strumieniem pary zużywają znacznie więcej wody niż pompy z uszczelnieniem pętlą wodną) i od etapów przedzenia i kroki kondycjonowania. Opcje dla ponownego wykorzystania i przetwarzania różnych strumieni ścieków zależą od danej kompozycji [46 Komentarze TWG, 2005].

Dane nt. emisji i zużycia dla procesów produkcji włókien wiskozowych zostały przedłożone przez CIRFS [37, CIRFS, 2004] i państwa członkowskie [30, UBA, 2004]. Tabela 11.1 podsumowuje dane dla włókien staplowych, Tabela 11.2 dla włókien ciągłych.

	Jedn ostka	[37, CIRFS, 2004]	[30, UBA, 2004]	Komentarz
Zużycia na tonę produktu				
Energia	GJ	26.1 - 33.2	28.7	
Woda technologiczna	t	35 - 130		Niskie wartości odnoszące się do zamkniętego systemu, w zależności od lokalnych warunków wodnych
Woda chłodząca	t	189 - 260		Zależy od technologii kondensacji dla kąpieli przedzalnianej i lokalnych warunków wodnych
Pulpa	t	1.035 - 1.065		Zależy od specyfikacji pulpy, wartości oparte na kondycjonowanej pulpie
CS ₂	kg	80 - 100	91	Zależy od technologii odzysku i technologia mycia
H ₂ SO ₄	t	0.6 - 1.03		Wysokie wartości odpowiadają niższemu zużyciu energii w kąpieli włókienniczej i drugiemu odzyskiwaniu kąpieli, zależy także od specyfikacji włókien
NaOH	t	0.5 - 0.7	0.56	W tym przetwarzanie gazów odpadowych i wody
Zn	kg	2 - 10	20	W zależności od specyfikacji włókien oraz zastosowań końcowych
Wykańczanie spinu	kg	3 - 5.3		W zależności od specyfikacji włókien oraz zastosowań końcowych
NaOCl	kg	0 - 50		W zależności od specyfikacji włókien oraz zastosowań końcowych, odpowiednio, wykorzystanie alternatywnych środków wybielających
Emisje na tonę produktu				
S do powietrza	kg	12.5 - 30	17.04 CS ₂ 0.21 H ₂ S	Zależy od zużycia CS ₂
SO ₄ ²⁻ do wody	kg	230 - 495		Zależy od kwasu siarkowego, zużycia i właściwości włókien

Zn do wody	g	30 - 160	15 - 40	Zależy od zużycia Zn i technologii odzysku kąpieli przedzalnianej
AOX	g	10 - 20		
ChZT	kg	3.8 - 8	3.3	
Odpady niebezpieczne	kg	0.2 - 2.0	3	Z mediów i operacji utrzymania
Hałas na wysokości ogrodzenia	dB(A)	55 - 70		Zależny od sytuacji lokalnej

Tabela 11.1: Dane nt. emisji i zużycia dla produkcji staplowych włókien wiskozowych.

	Jednostka	Produkcja włókien ze zintegrowanym myciem	Produkcja włókien z myciem wsadowym	Komentarz
Zużycie na tonę produktu				
Energia	GJ	83 - 125	70 - 82	
Woda	t	152 - 500	120 - 140	W tym woda chłodząca i technologiczna
Pulpa	t	1.0 - 1.1	1 - 1.2	Zależy od specyfikacji pulpy
CS ₂	kg	290 - 300	90 - 100	Zależy od technologii odzysku i mycia
H ₂ SO ₄	t	0.9 - 1.6	0.9 - 1	
NaOH	t	0.7 - 1.0	0.7 - 1	W tym przetwarzanie gazu odpadowego/wody
Zn	kg	10 - 18	8 - 13	Zależne od specyfikacji włókien oraz zastosowań końcowych
Wykończenie spinu	kg	3 - 24	8 - 18	Zależne od specyfikacji włókien oraz zastosowań końcowych
NaOCl	kg	0 - 0.2	0	Zależne od zastosowań końcowych oraz użycia alternatywnych środków wybielających
Emisje na tonę produktu				
S do powietrza	kg	170 - 210	40 - 60	
Ścieki	t	35 - 130	60	
SO ₄ ²⁻ do wody	kg	250 - 1000	200 - 350	Zależy od zużycia kwasu siarkowego i właściwości włókien
Zn do wody	g	500 - 3000	100 - 300	Zależy od technologii odzysku kąpieli przedzalnianej i przetwarzania ścieków
AOX	g	7 - 50	5	
COD	kg	6 - 28	5 - 6	

Odpady niebezpieczne	kg	0.2 - 5	1 - 5	Z mediów i operacji utrzymania
Hałas na wysokości ogrodzenia	dBA	45 - 70		Zależny od sytuacji lokalnej

Tabela 11.2: Dane nt. emisji i zużycia dla produkcji przędzy wiskozowej

[37, CIRFS, 2004].

12 TECHNIKI, KTÓRE NALEŻY ROZWAŻYĆ PRZY OKREŚLANIU BAT DLA PRODUKCJI POLIMERÓW

Rozdział ten określa techniki generalnie uznane za mające potencjał do osiągnięcia wysokiego poziomu ochrony środowiska w przemyśle, w zakresie tego dokumentu. Załączone są systemy zarządzania, techniki zintegrowane z procesem i środki „końca rury” (na miejscu), ale w pewnym stopniu trzy powyższe nakładają się na siebie, gdy poszukiwane są optymalne rezultaty.

Rozważane są procedury zapobiegania, kontroli, minimalizacji i recyklingu, jak również ponowne wykorzystanie materiałów i energii.

Techniki mogą być prezentowane pojedynczo lub jako kombinacje, aby osiągnąć cele IPPC. Załącznik IV do Dyrektywy wymienia szereg rozważań ogólnych, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT i techniki w tym rozdziale odnoszą się do jednego lub więcej z tych rozważań. W miarę możliwości używana jest standardowa struktura, aby przedstawić każdą technikę, umożliwić porównanie technik oraz obiektywnie ocenić w odniesieniu do definicji BAT określonej w Dyrektywie.

Treść tego rozdziału nie jest wyczerpującą listą technik i mogą istnieć inne / zostać opracowane i które mogą być równie ważne w ramach BAT.

Generalnie do przedstawienia każdej techniki używana jest standardowa struktura, jak przedstawiono w tabeli 12.1.

Rodzaj rozpatrzonych informacji	Rodzaj załączonych informacji
Opis	Techniczny opis techniki
Osiągnięte korzyści środowiskowe	Główny wpływ/y na środowisko do których technika ma się odnieść (proces lub ograniczenie), w tym osiągnięte wartości emisji oraz wydajność i efektywność. Korzyści środowiskowe techniki w porównaniu z innymi
Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	Wszelkie skutki uboczne i wady spowodowane wdrożeniem techniki. Szczegóły na temat problemów środowiskowych techniki w porównaniu z innymi
Dane operacyjne	Dane nt. wydajności dotyczące emisji / odpadów i zużycia (surowce, woda i energia). Wszelkie inne, użyteczne informacje nt. obsługi, utrzymania i kontroli techniki, w tym aspektów bezpieczeństwa, ograniczeń operatywności techniki, jakości wyjściowej, itp.
Stosowalność	Uwzględnienie czynników związanych ze stosowaniem i modernizacją z użyciem techniki (np. dostępność przestrzeni, określone dla procesu)
Ekonomia	Informacje na temat kosztów (inwestycja i eksploatacja) oraz wszelkie możliwe oszczędności (np. zmniejszone zużycia surowca, koszty gospodarowania odpadami), również jako związane z możliwościami techniki
Siły napędowe dla wdrożenia	Powody wdrożenia techniki (np. inne ustawodawstwo, poprawa jakości produkcji)
Przykładowe zakłady	Odniesienie do zakładu, w którym zgłoszono wykorzystanie techniki
Literatura źródłowa	Literatura dla bardziej szczegółowych informacji na temat techniki

Tabela 12.1: Podział informacji dla każdej techniki, jak opisano w tym rozdziale.

12.1 Techniki ogólne

12.1.1 Narzędzia zarządzania środowiskowego

Opis

Najlepszą wydajność środowiskową osiąga się zazwyczaj po instalacji najlepszej technologii i prowadzenie jej w sposób najbardziej efektywny i wydajny. Jest to uznane w definicji „techniki” w Dyrektywie IPPC jako „zarówno zastosowana technologia, jak i sposób, w jaki instalacja jest projektowana, wykonywana, utrzymywana, eksploatowana i wycofywana z eksploatacji”.

Dla instalacji IPPC, System Zarządzania Środowiskowego (SZŚ) jest narzędziem, które prowadzący mogą użyć do rozwiązywania problemów z projektowaniem, budową, utrzymaniem, eksploatacją i wycofaniem z eksploatacji, w sposób systematyczny i udowodniony. SZŚ obejmuje strukturę organizacyjną, odpowiedzialności, praktyki, procedury, procesy i zasoby służące rozwijaniu, wdrażaniu, utrzymaniu oraz przeglądom i monitorowaniu polityki środowiskowej. Systemy Zarządzania Środowiskowego są najbardziej efektywne i skuteczne, gdy tworzą integralną część, ogólnego zarządzania i eksploatacji instalacji.

W ramach Unii Europejskiej wiele firm zdecydowało się na zasadzie dobrowolności, wdrożyć systemy zarządzania środowiskowego w oparciu o EN ISO 14001 lub Wspólnotowy System Ekozarządzania i Audytu EMAS. Zawiera on wymagania dotyczące systemu zarządzania EN ISO 14001, ale kładzie dodatkowy nacisk na zgodność z prawem, wydajność środowiskową i zaangażowanie pracowników, wymaga również zewnętrznej weryfikacji systemu zarządzania i walidacji publicznego raportu środowiskowego (w EN ISO 14001 samodeklaracja jest alternatywą dla zewnętrznej weryfikacji). Istnieje również wiele organizacji, które zdecydowały się wdrożyć niestandardyzowane SZŚ.

Chociaż zarówno systemy standaryzowane (EN ISO 14001:1996 i EMAS) oraz niestandardyzowane („indywidualizowane”), z zasady traktują *organizację* jako podmiot, dokument ten podejmuje węższe podejście, nie wliczając wszystkich działań organizacji np. w odniesieniu do ich produktów i usług, ze względu na fakt, że regulowanym podmiotem na podstawie Dyrektywy IPPC jest *instalacja* (zgodnie z definicją zawartą w artykule 2).

System zarządzania środowiskowego (SZŚ) dla instalacji IPPC może zawierać następujące elementy:

- (a) definicję polityki środowiskowej
- (b) planowanie i określenie celów oraz zadań
- (c) wdrożenie i prowadzenie procedur
- (d) sprawdzanie i działania korygujące
- (e) przegląd zarządzania
- (f) przygotowywanie regularnych deklaracji środowiskowych
- (g) walidacja przez jednostkę certyfikującą lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ
- (h) rozważania projektowe dla wycofywania z eksploatacji nieczynnych zakładów
- (i) rozwój czystszych technologii
- (j) benchmarking.

Cechy te są wyjaśnione nieco bardziej szczegółowo poniżej. Dla szczegółowych informacji na temat składników (a) do (g), które w całości są zawarte w EMAS, czytelnik jest odsyłany do literatury źródłowej, wskazanej poniżej.

- (a) Definicja polityki środowiskowej

Najwyższe kierownictwo jest odpowiedzialne za określenie polityki środowiskowej dla instalacji i zapewnienie, że jest ona:

- właściwa do charakteru, skali i wpływów środowiskowych związanych z działalnością
- zawiera zobowiązanie do zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń
- zawiera zobowiązanie do przestrzegania wszystkich odpowiednich obowiązujących przepisów regulacji w zakresie ochrony środowiska, a także z innymi wymaganiami, do których spełnienia organizacja się zobowiązała
- zapewnia ramy dla ustanawiania i przeglądu celów i zadań środowiskowych
- udokumentowana i komunikowana do wszystkich pracowników
- dostępna dla opinii publicznej 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 i utrzymywać te informacje na bieżąco
- procedury identyfikacji i posiadania dostępu do wymagań prawnych i innych, do których organizacja się zobowiązała i które mają zastosowanie do aspektów środowiskowych jej działań
- ustanowienie i przegląd udokumentowanych celów i zadań środowiskowych, wzięcie pod uwagę wymagań prawnych i innych oraz opinii zainteresowanych stron
- ustanowienie i regularne aktualizowanie programu zarządzania środowiskowego, w tym określenie odpowiedzialności za osiąganie celów i zadań dla każdej odpowiedniej funkcji i poziomu, a także środki i ramy czasowe, z którymi mają one być osiągnięte.

(c) Wdrożenie i prowadzenie procedur

Ważne jest, aby mieć systemy na miejscu, aby zapewnić, że procedury są znane, rozumiane i przestrzegane, dlatego skuteczne zarządzanie środowiskowe obejmuje:

(i) Strukturę i odpowiedzialność

- funkcje określania, dokumentowania i komunikowania, obowiązki i uprawnienia, które obejmują powołanie jednego konkretnego przedstawiciela kierownictwa
- zapewnienie środków niezbędnych do wdrożenia i kontroli systemu zarządzania środowiskowego, w tym zasobów ludzkich i umiejętności specjalistycznych, technologii i środków finansowych.

(ii) Szkolenie, świadomość i kompetencje

- identyfikacja potrzeb szkoleniowych, aby zapewnić, że wszyscy pracownicy, których praca może mieć znaczące skutki dla wpływów środowiskowych działalności, przeszli odpowiednie szkolenia.

(iii) Komunikacja

- ustanowienie i utrzymywanie procedur komunikacji wewnętrznej pomiędzy różnymi poziomami i funkcjami instalacji, jak również procedur, które sprzyjają dialogowi z zewnętrznymi zainteresowanymi stronami oraz procedur dla otrzymywania, dokumentowania oraz tam gdzie to rozsądne, odpowiadanie na komunikację od zewnętrznych zainteresowanych stron.

(iv) Zaangażowanie pracowników

- Zaangażowanie pracowników w proces mający na celu osiągnięcie wysokiego poziomu wydajności środowiskowej poprzez zastosowanie odpowiednich form uczestnictwa, takich

jak system książki sugestii systemu, prace grupowe nad projektem lub komitety środowiskowe.

(v) Dokumentacja

- ustanowienie i utrzymywanie na bieżąco informacji w formie papierowej lub elektronicznej, w celu opisanego podstawowych elementów systemu zarządzania oraz ich interakcji oraz ukierunkowania do odpowiedniej dokumentacji.

(vi) Skuteczna kontrola procesu

- odpowiednia kontrola procesów we wszystkich trybach pracy, tj. przygotowanie, uruchomienie, rutynowe działanie, zatrzymywanie i nienormalne warunki
- określenie kluczowych wskaźników wydajności i metod pomiaru oraz kontrola tych parametrów (np. przepływu, ciśnienia, temperatury, składu i ilości)
- dokumentowanie i analizowanie anormalnych warunków pracy w celu zidentyfikowania pierwotnych przyczyn, a następnie ich rozwiązywanie, aby zapewnić, że wydarzenia się nie powtórzą (może to być ułatwione przez kulturę „nie obwiniania”, gdzie identyfikacja przyczyn jest ważniejsza niż obarczanie winą poszczególnych osób).

(vii) Program utrzymania (konserwacji)

- ustanowienie zorganizowanego programu prac konserwacyjnych na podstawie opisów technicznych sprzętu, norm itp., jak również wszelkich awarii sprzętu i konsekwencji
- wspieranie programu konserwacji za pomocą odpowiednich systemów prowadzących zapis i badania diagnostyczne
- wyraźne rozłożenie odpowiedzialności za planowanie i wykonanie prac konserwacyjnych.

(viii) Gotowość i reagowanie na sytuacje awaryjne

- ustanowienie i utrzymywanie procedur w celu określenia potencjału i zdolności reagowania na wypadki i sytuacje awaryjne oraz dla zapobiegania i łagodzenia oddziaływania na środowisko, które może być z nimi związane.

(d) Sprawdzanie i działania korygujące, tj.

(i) monitorowanie i pomiary

- ustanowienie i utrzymywanie udokumentowanych procedur w celu regularnego monitorowania i pomiaru kluczowych charakterystyk działań i czynności, które mogą mieć znaczący wpływ na środowisko, w tym zapis informacji śledzących wydajność, odpowiednie kontrole operacyjne i zgodność z celami i zadaniami środowiskowymi instalacji (patrz również dokument Referencyjny w sprawie monitorowania emisji)
- ustanowienie i utrzymywanie udokumentowanej procedury dla okresowej oceny zgodności z właściwym ustawodawstwem i przepisami w zakresie ochrony środowiska.

(ii) działania naprawcze i zapobiegawcze

- ustanowienie i utrzymywanie procedur dla określenia odpowiedzialności i kompetencji do obsługi i badania niezgodności z warunkami pozwolenia, innymi wymaganiami prawnymi, jak również celami i zadaniami, podejmowania działań w celu złagodzenia jakichkolwiek spowodowanych skutków oraz inicjowania i zakończenia działań naprawczych i zapobiegawczych, które są odpowiednie do skali problemu i współmierne do napotkanego oddziaływania na środowisko.

(iii) zapisy (dokumentacja)

- ustanowienie i utrzymywanie procedur identyfikacji, utrzymania i dyspozycji czytelnych, identyfikowalnych i możliwych do przesłania zapisów środowiskowych, w tym dokumentacji szkoleń oraz wyników audytów (kontroli) i przeglądów.

(iv) audyt (kontrola)

- ustanowienie i utrzymanie (a) programu/ów i procedur dla okresowych audytów systemu zarządzania środowiskowego, które obejmują rozmowy z personelem, inspekcję warunków pracy i sprzętu oraz przegląd zapisów i dokumentacji oraz że wyniki w formie pisemnego raportu, mają być dokonane w sposób bezstronny i obiektywny przez pracowników (audyt wewnętrzny) lub zewnętrzne strony (audyt zewnętrzny), obejmując zakres audytu, częstotliwość i metodologię, jak również obowiązki i wymogi dotyczące przeprowadzania audytów i sprawozdawczości wyników, w celu określenia, czy system zarządzania środowiskowego jest zgodny z planowanymi rozwiązaniami, został właściwie wdrożony i utrzymywany
- zakończenie audytu lub cyklu audytów, w razie potrzeby, w odstępach nie dłuższych niż trzy lata, w zależności od charakteru, skali i złożoności działalności, znaczenia powiązanych wpływów na środowisko, znaczenia i pilności problemów wykrytych w następstwie wcześniejszych audytów i historii problemów związanych ze środowiskiem - bardziej złożone działania, o bardziej znaczącym wpływie na środowisko są kontrolowane częściej
- uwzględniając odpowiednie mechanizmy w celu zapewnienia, że wyniki audytu są przestrzegane.

(v) okresowa ocena zgodności z prawem

- analizowanie zgodności z obowiązującymi przepisami ochrony środowiska i warunków pozwolenia/eń środowiskowego, będącego w posiadaniu instalacji
- dokumentowanie oceny.

(e) przegląd zarządzania, tj.:

- przeglądu, przez najwyższe kierownictwo, w odstępach, które określi, systemu zarządzania środowiskowego, w celu zapewnienia o jego stałej przydatności, adekwatności i skuteczności
- zapewnienie, że wymagane informacje są zbierane, aby umożliwić kierownictwu przeprowadzenie tej oceny
- dokumentowanie przeglądu.

(f) przygotowanie regularnych sprawozdań środowiskowych:

- przygotowywanie sprawozdania środowiskowego, które poświęca szczególną uwagę wynikom osiągniętym przez instalację w odniesieniu do jej celów i zadań środowiskowych. Jest regularnie przygotowywane (dorocznie lub rzadziej) w zależności od znaczenia emisji, wytwarzania odpadów itp. Ujmuje potrzeby informacyjne zainteresowanych stron i jest publicznie dostępne (np. w publikacjach elektronicznych, bibliotekach itp.).

Podczas tworzenia sprawozdania, prowadzący może wykorzystywać odpowiednie, istniejące wskaźniki wydajności środowiskowej, upewniając się, że wybrane wskaźniki:

- podają dokładną ocenę wydajności danej instalacji
- są zrozumiałe i niedwuznaczne
- pozwalają na porównanie rok do roku, aby ocenić rozwój wydajności środowiskowej instalacji
- umożliwiają porównanie z benchmarkami branżowymi, krajowymi lub regionalnymi (według potrzeb)
- umożliwiają porównanie z wymogami regulacyjnymi (według potrzeb).

(g) walidacja przez jednostkę certyfikującą lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ:

- posiadając system zarządzania, procedurę audytu i sprawozdanie środowiskowe, który był zbadany i walidowany przez akredytowaną jednostkę certyfikującą lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ, może (jeśli przeprowadzono to właściwie) zwiększyć wiarygodność systemu.

- (h) ujęcie w projekcie wycofania z eksploatacji nieczynnego zakładu
- rozważenie oddziaływania na środowisko ewentualnego wycofania z eksploatacji jednostki na etapie projektowania nowego zakładu, jako, że przezorność czyni wycofywanie łatwiejszym, czystszy i tańszym
 - wycofywanie z eksploatacji stwarza zagrożenia dla środowiska w postaci skażenia gruntów (i wód gruntowych) i generuje duże ilości odpadów stałych. Techniki zapobiegawcze techniki są specyficzne dla każdego procesu, ale ogólne rozważania mogą obejmować:

- i. unikanie struktur podziemnych
- ii. zawarcie funkcji, które ułatwiają demontaż
- iii. wybór wykończenia powierzchni, która jest łatwa do odkażenia
- iv. stosowanie konfiguracji sprzętowej, który minimalizuje ilość uwięzionych chemikaliów i ułatwia spuszczenie lub mycie
- v. projektowanie elastycznych, samodzielnych jednostek, które umożliwiają stopniowe zamykanie
- vi. zastosowanie materiałów ulegających biodegradacji i nadających się do recyklingu.

(i) rozwój czystszych technologii:

- ochrona środowiska powinna być nieodłącznym elementem każdego procesu projektowania przeprowadzanego przez prowadzącego, ponieważ techniki włączone w możliwie najwcześniejszym etapie projektowania są zarówno bardziej efektywne, jak i tańsze. Rozważanie rozwoju czystszych technologii, może np. nastąpić poprzez czynności i badania R&D. Alternatywą dla wewnętrznych działań, może być możliwość dokonania ustaleń, aby utrzymywać równolegle (w razie potrzeby) zlecane prace, wykonywane przez innych prowadzących lub instytuty badawcze, działające w właściwej dziedzinie.

(j) Benchmarking, czyli:

- przeprowadzanie systematycznych i regularnych porównań z benchmarkami branżowymi, krajowymi lub regionalnymi, w tym w zakresie efektywności energetycznej i działań oszczędzających energię, wyboru surowców, emisji do powietrza i zrzutów do wody (np. za pomocą Europejskiego Rejestru Emisji Zanieczyszczeń, EPER), zużycia wody i wytwarzania odpadów.

Standaryzowane i niestandaryzowane SZŚ

SZŚ może mieć formę systemu standaryzowanego lub niestandaryzowanego („indywidualizowaną”). Wdrożenie i stosowanie się do międzynarodowego, przyjętego i standaryzowanego systemu, takiego jak EN ISO 14001:1996 może dać wyższą wiarygodność SZŚ, szczególnie gdy poddany jest prawidłowo wykonanej zewnętrznej weryfikacji. EMAS zapewnia dodatkową wiarygodność ze względu na interakcję ze społeczeństwem poprzez sprawozdanie środowiskowe oraz mechanizmy w celu zapewnienia zgodności z obowiązującymi przepisami ochrony środowiska. Jednakże, systemy niestandaryzowane 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 prowadzącego na wydajności środowiskowej instalacji. W szczególności, utrzymanie i przestrzeganie jasnych procedur operacyjnych zarówno dla normalnych, jak i anormalnych sytuacji i związanych z nimi linii odpowiedzialności, powinno zapewnić, że warunki pozwolenia instalacji i inne cele i założenia środowiskowe zostały spełnione w każdym czasie.

Systemy zarządzania środowiskowego zazwyczaj zapewniają ciągłą poprawę wydajności środowiskowej instalacji. Im uboższy jest punkt wyjścia, tym znaczniejszych uprawnień

krótkoterminowych można się spodziewać. Jeśli instalacja już posiada dobrą, ogólną wydajność środowiskową, system pomaga prowadzącemu utrzymać wysoki poziom wydajności.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Techniki zarządzania środowiskowego mają na celu zajęcie się ogólnym wpływem na środowisko, co jest zgodne ze zintegrowanym podejściem Dyrektywy IPPC.

Dane operacyjne

Nie zgłoszono żadnych szczegółowych informacji.

Stosowalność

Elementy opisane powyżej mogą być zwykle stosowane do wszystkich instalacji IPPC. Zakres (np. poziom szczegółowości) i charakter SZŚ (np. standaryzowane i niestandaryzowane) będzie ogólnie związany z charakterem, skalą i złożonością instalacji oraz zakresem oddziaływania na środowisko jaki może ona posiadać.

Ekonomia

Trudno jest dokładnie określić koszty i korzyści ekonomiczne wprowadzenia i utrzymania dobrego SZŚ. Pewna ilość badań została przedstawiona poniżej. Są to jednak tylko przykłady i ich wyniki nie są całkowicie spójne. Mogą one nie być reprezentatywne dla wszystkich sektorów w całej UE i powinny być traktowane z ostrożnością.

Szwedzkie badania przeprowadzone w 1999, zawierały ankietowanie wszystkich 360 certyfikowanych przez ISO i EMAS, zarejestrowanych przedsiębiorstw w Szwecji. Z odsetkiem odpowiedzi wyn. 50%, stwierdzono, między innymi, że:

- koszty wprowadzania i funkcjonowania SZŚ są wysokie, ale nie nadmiernie, z wyjątkiem bardzo małych firm. Oczekuje się, że wydatki będą maleć w przyszłości
- wyższy stopień koordynacji i integracji SZŚ z innymi systemami zarządzania jest postrzegany jako jeden ze sposobów na obniżenie kosztów
- połowa wszystkich celów i zadań środowiskowych daje zwrot w ciągu jednego roku poprzez oszczędności kosztów i / lub zwiększenie przychodów
- największych oszczędności dokonano przez zmniejszenie wydatków na energię, przetwarzanie odpadów i surowce
- większość firm uważa, że ich pozycja na rynku została wzmocniona przez SZŚ. Jedna trzecia firm zgłasza zwiększenie dochodów dzięki SZŚ.

W niektórych państwach członkowskich opłaty za nadzór zostają zredukowane jeśli instalacja posiada certyfikację.

Pewne badania pokazują, że istnieje odwrotna zależność między wielkością firmy a kosztem wdrożenia SZŚ. Podobnie odwrotny związek istnieje dla okresu spłaty zainwestowanego kapitału. Oba elementy oznaczają mniej korzystną relację kosztów i korzyści dla wdrażania SZŚ w MŚP w porównaniu do większych firm.

Według szwajcarskiego badania², średni koszt budowy i eksploatacji ISO 14001 może być różny:

- dla spółki zatrudniającej od 1 do 49 pracowników: 64 000 CHF (44 000 EUR) za budowę SZŚ i 16 000 CHF (11 000 EUR) rocznie za jego prowadzenie

² Np. Dyllick i Hamschmidt (2000, 73) cytowany w Klemisch H. i R. Holger i Umweltmanagementsysteme in kleinen und Mittleren Unternehmen - Befunde bisheriger Umsetzung, Referaty KNI 01/02, styczeń 2002, s. 15; Clausen J., M. i M. Keil Jungwirth, Stan EMAS w EU. Eko-Managementie jako narzędzie dla zrównoważonego rozwoju - Studium literatury, Instytut Badań Ekologicznych Gospodarki (Berlin) i Ecologic - Instytut Międzynarodowej i Europejskiej Polityki Ochrony Środowiska (Berlin), 2002, s. 15.

- dla obiektu przemysłowego z ponad 250 pracownikami: 367 000 CHF (252 000 EUR) za budowę SZŚ i 155 000 CHF (106 000 EUR) rocznie za jego prowadzenie.

Liczby te nie muszą odzwierciedlać rzeczywistych kosztów dla danego obiektu przemysłowego, ponieważ koszt ten jest również silnie uzależniony od liczby znaczących elementów (zanieczyszczeń, zużycia energii...) i złożoności problemów, które mają być badane.

Niedawne niemieckie badanie (Schaltegger, Stefan i Wagner, Marcus, Umweltmanagement w Unternehmen deutschen - der aktuelle Stojak der Praxis, luty 2002, s.106) przedstawia następujące koszty EMAS dla różnych branż. Można zauważyć, że liczby te są znacznie niższe niż w szwajcarskim badaniu cytowanym powyżej. Jest to potwierdzeniem trudności przy ustaleniu kosztów SZŚ.

Koszty zbudowania (EUR):

minimum - 18750
maksimum - 75000
średni - 50000

Koszty walidacji (EUR):

minimum - 5000
maksimum - 12500
średni - 6000

Badanie przeprowadzone przez Niemiecki Instytut Przedsiębiorców (Unternehmerinstitut / Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI / ASU, 1997, Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und für eine Effizienzsteigerung Ansätze von Umweltmanagementsystemen in der Praxis, Bonn) podaje informacje o średnich, rocznych oszczędnościach osiągniętych dla EMAS oraz średni czas zwrotu nakładów. Na przykład, dla kosztów wdrożenia w wysokości 80 000, znaleźli oni średnie oszczędności w wysokości 50 000 EUR rocznie, co odpowiada okresowi zwrotu wynoszącemu około półtora roku.

Koszty zewnętrzne związane z weryfikacją systemu można oszacować na podst. wytycznych wydanych przez Międzynarodowe Forum Akredytacyjne (<http://www.iaf.nu>).

Siły napędowe dla wdrożenia

Systemy zarządzania środowiskowego mogą dostarczyć wiele zalet, na przykład:

- usprawniony wgląd w aspekty środowiskowe firmy
- usprawniona podstawa do podejmowania decyzji
- usprawniona motywacja pracowników
- dodatkowe możliwości redukcji kosztów operacyjnych i poprawa jakości produktów
- usprawniona wydajność środowiskowa
- poprawiony wizerunek firmy
- ograniczone koszty odpowiedzialności, ubezpieczenia i braku zgodności
- zwiększenie atrakcyjności dla pracowników, klientów i inwestorów
- wzrost zaufania regulatorów, co może prowadzić do zmniejszenia nadzoru regulacyjnego
- poprawa relacji z grupami ekologicznymi.

W Wielkiej Brytanii, Agencja Środowiska Anglii i Walii przeprowadziła w 2001 roku ankietę wśród instalacji regulowanych IPC (prekursor IPPC). Okazało się, że 32% respondentów było certyfikowanych przez ISO 14001 (co odpowiada 21% wszystkich instalacji IPC), zaś 7% stanowiły firmy zarejestrowane w EMAS. Wszystkie cementownie w Wielkiej Brytanii (ok. 20)

posiadają certyfikat ISO 14001 i większość jest zarejestrowana w EMAS. W Irlandii, gdzie ustanowienie SZŚ (niekoniecznie w standaryzowanej formie) jest wymagane w licencjach IPC, około 100 spośród około 500 licencjonowanych instalacji ustanowiło SZŚ zgodnie z ISO 14001, drugie 400 instalacji, wybrało niestandardyzowane SZŚ.

Literatura źródłowa

(Rozporządzenie (WE) nr 761/2001 Parlamentu Europejskiego i Rady, dopuszczające dobrowolny udział organizacji w systemie ekozarządzania i audytu (EMAS), Dz.U. L 114, 24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)

(EN ISO 14001:1996,

<http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>

<http://www.tc207.org>

12.1.2 Projektowanie sprzętu

Opis

Naczynia technologiczne są wyposażone w odpowietrzniki, aby zapobiec wzrostowi ciśnienia wywołanemu przez gazy obojętne. Odpowietrzniki są również używane do zniwelowania ciśnienia i splukiwania urządzeń w sytuacjach awaryjnych i przed czynnościami konserwacyjnymi. Zazwyczaj odpowietrzniki są podłączane do sprzętu kontrolującego zanieczyszczenia powietrza, z wyjątkiem głównych odpowietrzników odciażających, które ze względu na duże przepływy, mogłyby przeciążyć system przetwarzania.

Aby zapobiec wyciekom z odpowietrzników odciażających, można zastosować przeponę bezpieczeństwa w połączeniu z zaworami bezpieczeństwa, ewentualnie z poprzednimi „analizami ryzyka bezpieczeństwa”. Ciśnienie pomiędzy przeponą bezpieczeństwa i zaworami bezpieczeństwa jest monitorowane w celu wykrycia ewentualnych przecieków. Jeśli zawory bezpieczeństwa są podłączone do spalarni, przepony bezpieczeństwa mogą nie być konieczne.

Rozwiązania techniczne w celu zapobieżenia i minimalizacji emisji niezorganizowanych zanieczyszczeń powietrza to:

- korzystanie z zaworów z mieszkiem lub z podwójnymi uszczelnieniami lub urządzeń równie efektywnych. Zawory z mieszkiem są szczególnie zalecane dla usług wysoce toksycznych
- pompy napędzane magnetycznie lub hermetyczne lub pompy z podwójnymi uszczelnieniami i ciekłą barierą
- sprężarki napędzane magnetycznie lub hermetyczne lub kompresory stosujące podwójne uszczelki i ciekłą barierę
- mieszadła napędzane magnetycznie lub hermetyczne mieszadła lub mieszadła z podwójnymi uszczelnieniami i ciekłą barierą
- minimalizacja liczby kołnierzy (złącz)
- skuteczne uszczelki
- zamknięte systemy próbkowania
- odprowadzanie zanieczyszczonych ścieków w układach zamkniętych
- zbiór odpowietrzników.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zapobieganie i ograniczanie emisji LZO.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne dla wszystkich procesów.

Ekonomia

	Uszczelka mechaniczna	Napędzane mechaniczne	Hermetyczne	Podwójne uszczelki + ciepla bariera
Pompy	100	120 - 170	130 - 170	130 - 250
Sprężarki	100	n/a	n/a	120
Mieszadło	100	120 - 150	120 - 150	130 - 250

Tabela 12.2: Czynniki kosztowe dla projektowania sprzętu.

W zależności od sytuacji, realizacja może doprowadzić do różnych kosztów. Dane przedstawione w tabeli 12.3 oparte są na szacunkach centralnego działu kosztorysowania producenta polietylenu.

	Oryginalny zakład		Adaptacja istniejącego zakładu	
	Projekt pompy, nie BAT	Projekt pompy BAT	Łatwa wymiana	Trudna wymiana
Koszt zakupu pompy	100	140	140	140
Koszt instalacji	160	160	100	200
Podstawowa i szczegółowa inżynieria	40	50	40	100
Rozmontowanie istniejącej pompy	0	0	20	60
Ogółem	300	350	300	500
Dodatkowe koszty uzyskania BAT	-	50	300	500

Tabela 12.3: Sytuacja kosztowa dla zastosowania nowej pompy.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i bezpieczeństwa.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Literatura źródłowa

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002, 3, APME, 2002].

12.1.3 Ocena i pomiar strat niezorganizowanych**Opis**

Dobry program pomiaru i napraw strat niezorganizowanych wymaga dokładnego wyliczenia komponentów i ustanowienia bazy danych. W bazie danych, komponenty są klasyfikowane w odniesieniu do rodzaju, usług i warunków procesu, aby zidentyfikować elementy z najwyższym potencjałem strat niezorganizowanych i ułatwić stosowanie standardowych czynników nieszczelności. Doświadczenie pokazuje, że oszacowanie uzyskane przez zastosowanie tych standardowych czynników może prowadzić do przeszacowania ogólnych emisji

niezorganizowanych z instalacji. Dokładniejsze oszacowanie jest uzyskiwane, jeżeli dostępne komponenty są sprawdzane przez ustanowioną technikę (np. USEPA 21), która identyfikuje źródła jako „wyciek” lub „brak wycieku”, według danego poziomu progowego. Odsetek elementów przeciekających kontra nieprzeciekających, jest stosowany, aby poprawić ogólną wiarygodność szacunków strat niezorganizowanych.

Dokładne wyniki można również uzyskać, gdy zastosuje się specyficzne korelacje, które zostały rozwinięte z zestawu porównywalnych zakładów.

Więcej informacji można znaleźć w sekcji Wielkotonazowych Związków Organicznych BREF 5.3.1.3.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Dzięki opisanym środkom, program utrzymania i napraw instalacji jest zoptymalizowany i prowadzi do redukcji emisji LZO.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Stosowalne do wszystkich procesów.

Ekonomia

Koszt programu pomiaru niezorganizowanego, jest szacowany na 20 000 EUR do 30 000 EUR na linię, na podstawie rocznego programu pomiarowego obejmującego 25% wszystkich kołnierzy oraz kołnierzy naprawionych w ciągu poprzedniego roku. (Koszt może się różnić w zależności od rodzaju procesu i liczby zainstalowanych kołnierzy).

Sily napędowe dla wdrożenia

Wdrożenie jest spowodowane przyczynami środowiskowymi, jak również ekonomicznymi, aby zmniejszyć emisje monomerów i / lub rozpuszczalników.

Przykładowe zakłady

Przykładowymi europejskimi zakładami dla konkretnych korelacji są zakłady firm członkowskich ECVM, które przyjęły szczególne korelacje do obliczenia emisji niezorganizowanych VCM i EDC oraz emisji ze zbiorników gazu z uszczelnieniem wodnym. Przykładowym zakładem dla obydwu jest zakład SolVin w Jemeppe, BE.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002] [9, ECVM, 2004, 10, ECVM, 2001]

12.1.4 Monitorowanie i utrzymanie sprzętu

Opis

Ustanowiona baza danych komponentów i usług stanowi podstawę dla programu rutynowego monitorowania i utrzymania (M&M) lub programu wykrywania nieszczelności i napraw (LDAR). Wskaźniki wycieków komponentów są sprawdzane na bieżąco za pomocą analizatora oparu organicznego. Przeciekające elementy są identyfikowane do naprawy i monitorowania w przyszłości. Z biegiem czasu, możliwe jest stworzenie obrazu obszarów priorytetowych oraz komponentów trwale krytycznych, umożliwiając skuteczne określanie celów dla zabiegów utrzymania i / lub poprawę w projektowaniu.

Więcej informacji można znaleźć w BREF Wielkotonazowych Związków Organicznych oraz w BREF Ogólnych Zasad Monitoringu.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Dzięki zoptymalizowanemu utrzymaniu i monitorowaniu, emisje niezorganizowane LZO zostają zredukowane.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Ekonomia

Zgłoszono, że koszty stosowania LDAR wynoszą około:

- 4.5 EUR/za punkt pomiaru w pierwszym roku (koszty wyznaczania punktów emisji, sporządzenie programu LDAR, aby dokonać pomiaru emisji, zgłosić emisje przed i po dokonaniu napraw, aby zmierzyć po raz drugi (po wykonaniu napraw))
- 2.5 EUR/za punkt w kolejnych latach.

Siły napędowe dla wdrożenia

Wdrożenie jest spowodowane przez środowisko, a także ekonomicznych powodów, aby zmniejszyć emisja monomerów i / lub rozpuszczalniki.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002].

12.1.5 Redukcja emisji pyłu

Opis

Powietrze wykorzystywane do transportu pneumatycznego granulek i eksploatacji jednostek odpylania granulek, zawiera pył i cząstki nitek. Generalnie, gęstość polimeru wpływa na pył i powstawanie nici. Wyższa gęstość polimeru prowadzi do formowania się większej ilości pyłu, podczas gdy niższa gęstość polimeru zwiększa podatność do tworzenia nitek. Pył jest potencjalnie emitowany, zaś nici znajdują się w produkcie lub są zbierane jako odpady polimeru. Przy określaniu BAT w celu zmniejszenia emisji pyłu, brane są pod uwagę następujące techniki i dobre praktyki operacyjne:

- gęsty transport przenośnikowy jest bardziej efektywny w zapobieganiu emisjom pyłów niż transport w fazie rozcieńczonej, chociaż modernizacja do transportu gęstego nie zawsze jest możliwa ze względu na ograniczenia zaprojektowanego ciśnienia
- ograniczenie prędkości w systemach transportu w fazie rozcieńczonej do najniższego możliwego poziomu
- zmniejszenie wytwarzania pyłu w liniach przenoszących poprzez obróbkę powierzchniową i odpowiednie osiowanie rur
- korzystanie z cyklonów i / lub filtrów w wylotach powietrza jednostek odpylających. Zastosowanie systemów filtrów tkaninowych jest bardziej skuteczne, szczególnie dla drobnego pyłu

- wykorzystanie mokrych płuczek.
Więcej informacji można znaleźć w BREF dotyczącym CWW (patrz sekcja 3.5.3.2.)

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja emisji pyłów.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wymagania energetyczne związane ze spadkiem ciśnienia.

Dane operacyjne

Dla transportu w fazie gęstej koszty inwestycji wynoszą ok. 15% więcej niż dla transportu w fazie rozcieńczonej. Zużycie energii jest wyższe w przypadku transportu w fazie rozcieńczonej z powodu wyższego spadku ciśnienia / szybszego przepływu. Zastosowanie transportu w gęstej lub rozcieńczonej fazie jest uzależnione od produktu. Transport w fazie rozcieńczonej nie jest zalecany dla produktów wrażliwych na ścieranie, zaś transport w fazie gęstej nie ma zastosowania dla produktów ze skłonnością do zbrylania.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Powody środowiskowe i prawne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.6 Ograniczanie zatrzymywania i uruchamiania zakładu

Opis

Poprzez poprawę stabilności operacji (wspomaganej przez monitoring komputerowy i systemy kontroli) i niezawodność sprzętu, zapotrzebowanie na zatrzymywanie i uruchamianie zakładu jest ograniczone do minimum. Awaryjnych zatrzymań można uniknąć dzięki wczesnej identyfikacji warunków odbiegających od normy, po której następuje wdrożenie procesu kontrolowanego zatrzymania.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Dzięki minimalizacji zatrzymań (w tym awaryjnych) i uruchomień, emisje LZO jak również pyłu zostają zmniejszone.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Stosowalne dla wszystkich procesów.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Wdrożenie spowodowane jest zarówno względami środowiskowymi, jak i ekonomicznymi, aby zmniejszyć straty produktów, monomerów i rozpuszczalników.

Przykładowe zakłady**Literatura źródłowa**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.7 Systemy powstrzymywania**Opis**

Emisje występujące podczas uruchamiania i zatrzymywania oraz zatrzymywania awaryjnego zakładu są wysyłane do systemu powstrzymującego, by uniknąć ich emisji do środowiska. Powstrzymany materiał, którym mogą być nieprzereagowane monomery, rozpuszczalniki, polimery, itd. jest w miarę możliwości poddawany recyklingowi lub wykorzystywany jako paliwo, np. w przypadku polimerów o nieokreślonej jakości.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Poprzez powstrzymanie emitowanej zawartości reaktora, unika się emisji pyłów i węglowodorów do środowiska.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Powstrzymany materiał może być zawracany (recykling) do procesu i / lub wykorzystywany jako paliwo.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Stosowalne do wszystkich procesów z wyjątkiem procesu wysokiego ciśnienia PE.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Wdrożenie spowodowane jest zarówno względami środowiskowymi, jak i ekonomicznymi, aby zmniejszyć straty produktów, monomerów i rozpuszczalników.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.8 Zapobieganie zanieczyszczeniu wody**Opis**

Systemy ścieków technologicznych, odprowadzania lub kanalizacyjne w zakładzie, są wykonywane są z materiałów antykorozyjnych i tak zaprojektowane aby zapobiegać wyciekom, zmniejszyć ryzyko utraty z rurociągów podziemnych. Aby ułatwić kontrolę i naprawy, systemami odprowadzania ścieków w nowych obiektach i systemach zmodernizowanych są:

- rury i pompy umieszczone nad ziemią
- rury umieszczone w kanałach dostępnych dla kontroli i naprawy.

Środki dla zapobiegania zanieczyszczeniom wody, zawierają osobny system zbierania ścieków dla:

- zanieczyszczonej ściekami wody technologicznej
- potencjalnie skażonej wody z przecieków i innych źródeł, w tym wody chłodzącej i spływy powierzchniowe z terenów zakładu przetwórczego itp.
- nieskażonej wody.

Więcej informacji można znaleźć w LVOC BREF oraz CWW BREF.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Usprawnione zarządzanie i kontrola odpadów.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne do wszystkich procesów produkcji polimerów. Jednak modernizacja poprzez instalację oddzielnego systemu zbierania ścieków w starym zakładzie może być złożona.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Przyczyny ekonomiczne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[11, EVCM, 2002, 13, Międzynarodowy Instytut Producentów Kauczuku Syntetycznego, 2002, 27, Komentarze TWG, 2004].

12.1.9 Przetwarzanie wtórne przepływów powietrza pochodzących z sekcji wykończeniowej i odpowietrzników reaktora

Opis

Należy rozważyć techniki spalania termicznego i katalitycznego w przetwarzaniu LZO w powietrzu do oczyszczania pochodzącego z sekcji wykończeniowej i odpowietrzników reaktora. Inną opcją jest wysłanie tego strumienia do pieca, jeśli jest dostępny.

Potrzeba przetwarzania strumienia z sekcji wykończeniowej zależy od poziomu pozostałych LZO w produkcie pochodzącym z sekcji produkcji lub wytłaczania. Tabela 12.4 przedstawia przegląd różnych technik dla LZO następujących po przetwarzaniu.

Technika	Efektywność przetwarzania	Zużycie energii	Emisja CO ₂
Redukcja emisji w źródle	100 %	0	0
Zbiór i wysłanie do pieca jako paliwo	99.5 %	oszczędność	0
Zbiór i wysłanie do spalarni	99 %	wzrost	wzrost
Zbiór i wysłanie do spalania w pochodni	98 - 99 %	wzrost	wzrost

Tabela 12.4: Efektywność i skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska technik przetwarzania LZO.

Więcej informacji można znaleźć w CWW BREF, LVOC BREF oraz ESB BREF.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja emisji LZO.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zastosowanie termicznych i katalitycznych technik spalania zwiększy zużycie energii i emisje CO₂.

Dane operacyjne

Jeżeli wartość kaloryczna gazu jest wyższa niż 11 MJ/Nm³, sprawność spalania w pochodni wynosi 98 - 99%.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne. Jednak techniki te nie są stosowane, gdy w strumieniu obecne są chlorowane związki organiczne. Chlorowane związki są już usunięte z gazów odpadowych za pomocą technik odpędzania lub kondensacji podczas poprzednich etapów procesu.

Utleniacze termiczne są wykorzystywane do ograniczenia emisji z niemal wszystkich źródeł LZO, w tym odpowietrzników reaktora, odpowietrzników destylacji, działania rozpuszczalników i operacji wykonywanych w piecach, suszarkach i piecach do wypalania. Mogą one obsługiwać niewielkie wahania przepływu, ale nadmierne wahania wymagają użycia pochodni. Ich zużycie paliwa może być wysokie, gdy podawane są nisko obciążające gazy odpadowe, tak więc jednostki termiczne najlepiej nadają się do zastosowań w mniejszych procesach z umiarkowanymi do wysokich, obciążeniami LZO.

W celu zmniejszenia emisji z różnych źródeł stacjonarnych stosowane jest utlenianie katalityczne. Głównym źródłem emisji są LZO z odparowania rozpuszczalnika, zaś utlenianie katalityczne jest powszechnie stosowane przez wiele sektorów przemysłu w tej kategorii.

Ekonomia

Dla zakładu poliolefin koszty inwestycyjne dla utleniacza termicznego wraz z systemem zbiorczym wynoszą od 3 do 6 mln za linię (100 do 200 kt / rok PE). Jeśli dostępny jest odpowiedni piec, wtedy koszty gromadzenia i przesyłania do niego wynoszą pomiędzy 1 do 2 milionów EUR za linię.

Siły napędowe dla wdrożenia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[3, APME, 2002, 8, Komisja Europejska, 2003, 19, ESIG, 2003].

12.1.10 Systemy spalania w pochodni i minimalizacja strumieni spalanych w pochodni

Opis

Głównym potencjalnym źródłem emisji nieciągłych w procesach produkcyjnych polimerów jest system reaktora. Emisje nieciągłe z systemu reaktora występują podczas uruchamiania (na przykład przeczyszczania), zatrzymywania i zatrzymywania awaryjnego zakładu. Systemy pochodni są stosowane do przetwarzania emisji nieciągłych. Dla systemów pochodni, używane są końcówki wypalania o wysokiej wydajności i wtrysk pary w celu powstrzymania powstawania dymu w celu zminimalizowania emisji. Potencjalne przepływy wysyłane do pochodni, do spalania mogą zawierać:

- oczyszczające przepływy węglowodorów gazowych podczas uruchomień i zatrzymań
- oczyszczające przepływy etylenu w celu kontroli gromadzenia się gazów obojętnych w procesie
- opary węglowodorów z sekcji pośredniej oczyszczania.

Przepływy węglowodoru, które mają zostać przesłane do systemu pochodni są minimalizowane za pomocą następujących środków:

- oczyszczające przepływy węglowodorów gazowych podczas uruchomień i zatrzymań:
 - zmniejszenie zapotrzebowania na oczyszczanie węglowodorem za pomocą azotu, aby oczyścić jednostkę z O₂ przed uruchomieniem
- oczyszczające przepływy etylenu w celu kontroli gromadzenia się gazów obojętnych w procesie:
 - recykling do postaci lekkiego kompleksu węglowodorów dla przerobu wtórnego
 - stosowanie etylenu oczyszczającego jako paliwo
 - instalacja odrębnej jednostki destylacyjnej - oczyszczania w celu usunięcia gazów obojętnych i wyższych węglowodorów.

Ostatnia technika nie uniknie całkowicie spalania w pochodni, ale je ograniczy:

- opary węglowodorów z sekcji pośredniej oczyszczania produktu:
 - węglowódor oczyszczający może być znacznie ograniczony poprzez zastosowanie systemu oczyszczania azotem/kondensacji w pętli zamkniętej.

Więcej informacji można znaleźć w BREF - CWW.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Poprzez spalanie w pochodni emitowanej zawartości reaktora, unika się emisji węglowodorów do atmosfery, zaś emisję pyłów mogą zostać ograniczone.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Spalanie materiału w pochodni prowadzi do wzrostu emisji CO₂. Równie ważnym aspektem jest hałas wytwarzany podczas spalania.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Stosowalne do wszystkich procesów z wyjątkiem procesu wysokiego ciśnienia PE i strumieni chlorowanych gazów w procesach PVC. Pochodnie naziemne są bardziej odpowiednie do spalania niższych strumieni gazów odpadowych, ponieważ zostanie zmniejszony szum i lekkie emisje.

Ekonomia

Koszty całkowite zależą od liczby jednostek polimeryzacji, które mają być podłączone i wahają się pomiędzy 3 do 5 milionów EUR dla podwyższonych pochodni i linii połączeniowych.

Siły napędowe dla wdrożenia

Niedostępne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych kolejnych szczegółów.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.11 Wykorzystanie mocy i pary z instalacji kogeneracji**Opis**

Typowy system kogeneracji składa się z silnika i turbiny parowej lub turbiny spalania, która napędza generator. Wymiennik ciepła odpadowego odzyskuje ciepło odpadowe z silnika i / lub gazów wylotowych dla produkcji gorącej wody lub pary. Aby wytworzyć daną ilość energii elektrycznej i ciepła technologicznego w procesie kogeneracji potrzeba od 10 do 30% mniej paliwa, niż w przypadku wytwarzania energii i ciepła osobno.

Instalacja kogeneracji jest zazwyczaj instalowana, gdy zakład korzysta z wyprodukowanej pary lub gdy dostępne są wyjścia (odbior) dla wytwarzanej pary. Wytworzona energia elektryczna może być wykorzystana przez zakład lub wysyłana na zewnątrz. [27, Komentarze TWG, 2004].

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Ogólna efektywność wykorzystania paliwa zostaje zwiększona do 90%.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Dzięki zastosowaniu instalacji kogeneracji, nie tylko koszty energii zostają zmniejszone, ale także emisje będące wynikiem procesu wytwarzania energii.

Dane operacyjne

Żadne dalsze informacje nie zostały przedłożone.

Stosowalność

Stosowalność układu kogeneracji nie dotyczy wyłącznie konsumentów ogromnej ilości energii, jak pokazują to dane w tabeli 12.5.

W razie potrzeby, w okolicy muszą być dostępne wyjścia.

Jednostka	Moc elektryczna	Efektywność %		
		Konwersja elektryczna	Odzysk termiczny	Kogeneracja ogólna
Mniejsze, gazowe silniki tłokowe	10 - 500 kW	20 - 32	50	74 - 82
Większe, gazowe silniki tłokowe	500 - 3000 kW	26 - 36	50	76 - 86
Silniki diesla	10 - 3000 kW	23 - 38	50	73 - 88
Mniejsze turbiny gazowe	800 - 10000 kW	24 - 31	50	74 - 81
Większe turbiny gazowe	10 - 20 MW	26 - 31	50	78 - 81
Turbiny parowe	10 - 100 MW	17 - 34	-	-

Tabela 12.5: Efektywność energetyczna systemów kogeneracyjnych o różnej wielkości.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy ekonomiczne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[1, APME, 2002, 3, APME, 2002, 7, Kalifornijska Komisja Energetyczna, 1982]

12.1.12 Odzysk ciepła z reakcji egzotermicznej poprzez wytwarzanie pary niskociśnieniowej

Opis

Usunięte ciepło reakcji może być używane do generowania pary o niskim ciśnieniu do celów podgrzewania (np. procesy rurkowe, separatory wysokociśnieniowe lub reaktory rurkowe w procesach LDPE), innego zastosowania wewnętrznego lub do wysłania do użytkownika zewnętrznego.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja zużycia energii.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Żadne skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska nie są znane.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Technika ta może być stosowana w różnych procesach, ale używa jej się głównie w obiektach zintegrowanych, gdzie dostępni są odbiorcy dla produkowanej pary.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy ekonomiczne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

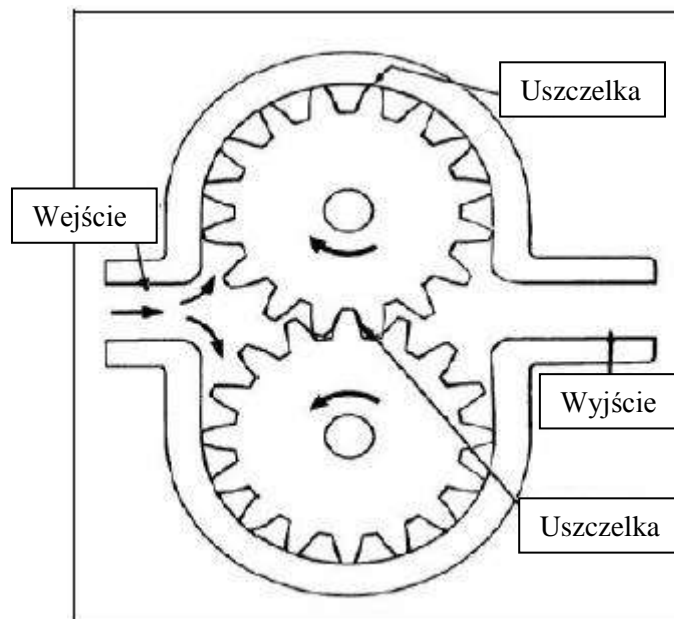
Nie przedstawiono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002]

12.1.13 Korzystanie z pompy zębatej zamiast wycłaczarki lub w połączeniu z nią**Opis**

Pompy zębate, przedstawione schematycznie na rysunku 12.1, są bardziej energooszczędne przy wytwarzaniu ciśnienia do granulowania produktu niż wycłaczarki. Jednak wymóg topienia polimerów i skutecznego rozpraszania dodatków w stopionym polimerze może ograniczać stosowanie pomp zębatych.



Rysunek 12.1: Schematyczny obraz pompy zębatej.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Pompy zębate są mniej energochłonne niż wycłaczarki i dlatego są stosowane w celu zmniejszenia zużycia energii.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Technika ta ma zastosowanie, jeżeli polimer jest już stopiony. Granulowanie polimeru jest czasami przeprowadzane po mieszaniu, co jest działaniem następczym, pozostającym poza zakresem tego dokumentu.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002]

12.1.14 Łączenie wytłaczania

Opis

Dla łączenia wytłaczania, przewiduje się najmniejsze zużycie energii. Dlatego łączenie w linii jest lepsze od łączenia poza linią, ponieważ w przypadku wytłaczania poza linią, wymagane jest kolejne topienie. Wybór łączenia poza linią odnosi się również do wymagań rynku.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zmniejszenie zużycia energii.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie są znane żadne skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne. Granulowanie PVC odbywa się po łączeniu, co jest działaniem następczym, pozostającym poza zakresem tego dokumentu.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002].

12.1.15 Powtórne użycie odpadów

Opis

Odpowiednie, zintegrowane z procesem środki przyczyniają się do zapobieżenia lub ograniczenia ilości odpadów z zakładu polimerów, które zawierają rozpuszczalniki odpadowe, oleje odpadowe, woski polimerowe i resztki, środki oczyszczania złoża i pozostałości katalizatora.

Rozpuszczalniki i oleje odpadowe mogą być stosowane (tam gdzie to właściwe) jako surowiec do krakingu lub jako paliwo. W niektórych przypadkach, stężone woski polimerowe mogą być sprzedawane jako produkt uboczny w branży wosku. Resztki polimeru można poddać recyklingowi. Wykorzystanie środków oczyszczających powinno być zminimalizowane poprzez regenerację w linii i wydłużenie trwałości. W przypadku katalizatorów nowej generacji, efektywność jest zazwyczaj wystarczająco wysoka, aby pozostałości katalizatora mogły pozostać w polimerze, unikając w ten sposób etapu mycia katalizatora i potrzeby usuwania pozostałości katalizatora.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Minimalizacja odpadów i odzysk energii.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

W zależności od rodzaju odpadów wytwarzanych przez proces. Dyrektywa w sprawie spalania odpadów ustanawia wymagania dla spalania i monitorowania, które mogą być trudne do spełnienia w istniejących instalacjach.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.16 Systemy inspekcji rurociągów tłokami inteligentnymi (pigging)**Opis**

Technologia piggingu jest poddziałem technologii transportu materiałów i oczyszczania. W piggingu, zawartość rury jest wypychana przez dokładnie dopasowany pocisk (świnkę), wypychający niemal całkowicie produkt na zewnątrz rury. Pocisk jest najczęściej napędzany gazowym materiałem pędym (np. sprężonym powietrzem). Głównymi elementami przemysłowego systemu piggingu są:

- pocisk (świnka)
- rura piggingu z zaworami piggingu
- stacja załadunku i rozładunku pocisku
- zaopatrzenie w gaz pędny
- system kontroli.

Pigging może być zastosowany w różnych miejscach, np.:

- pomiędzy naczyniami w zakładzie produkcyjnym
- zakład, w którym odbywa się proces - gospodarstwo zbiornik
- zestaw zbiorników - obiekty napełniania.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Głównymi, osiągniętymi korzyściami dla środowiska są:

- brak procedur płukania i znacznie mniejsze ilości środków potrzebnych do czyszczenia
- niższe ładunki w wodach płuczających
- zmniejszenie straty cennego produktu.

Dane operacyjne

W zależności od konkretnego zadania.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak problemów.

Stosowalność

Stosowalne do szerokiego zakresu zastosowań. Szczególnie atrakcyjne dla długich rurociągów, zakładów produkujących wiele produktów i operacji wsadowych.

Ekonomia

100 m rurociąg, 3 cale średnicy				
System konwencjonalny	EUR		System piggingu	EUR
Koszty inwestycyjne (10 letni okres eksploatacji)				
Materiał rur Budowa Zawory, kołnierze			Materiał rur Budowa Zawory, kołnierze, zbiornik naczynia naciśnieniowego	
ogółem	65000		ogółem	105000
Koszty eksploatacyjne				
Środek czyszczący Jednorazowe splukiwanie Utrata produktu Usuwanie straconego produktu i środka czyszczącego			3 pociski (świnki), 250 EUR każda utrzymanie (konserwacja) (bez płukania)	
ogółem	14000			3250

Tabela 12.6: Porównanie kosztów dla systemów rurociągów konwencjonalnych i pigging.

Sily napędowe dla wdrożenia

- możliwa automatyzacja, oszczędność czasu w porównaniu z ręcznym opróżnianiem
- niższe koszty.

Przykładowe zakłady

DSM zakład poliestru nienasyconego, Schoonebeek, NL.

Literatura źródłowa

[12, Hiltcher, 2003]

12.1.17 Bufor ścieków**Opis**

Wystarczająco duży zbiornik buforowy zainstalowany przed zakładem przetwarzania ścieków dla skażonych ścieków technologicznych, zapewnia stabilne działanie przetwarzania ścieków poprzez zapewnienie stałego dopływu. Bufor działa również jako zbiornik (zbiornik zrzutowy) dla ścieków niespełniających maksymalnych limitów zagęszczenia przed zrzutem. Ścieki te są zwracane do zbiornika buforowego, do powtórnego przetworzenia.

Woda do mycia może również być buforowana do ponownego użycia, jako środek do czyszczenia reaktora w produkcji wsadowej (np. PVC), w celu zmniejszenia ilości wody do mycia.

Więcej informacji można znaleźć w BREF CWW.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Stać jakość ścieków, co prowadzi do stałej wydajności oczyszczalni ścieków.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowane dla wszystkich procesów wytwarzających PVC, ESRB oraz ścieki.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i zdrowotne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[11, EVCN, 2002, 13, Międzynarodowy Instytut Producentów Kauczuku Syntetycznego, 2002, 27, Komentarze TWG, 2004]

12.1.18 Przetwarzanie ścieków**Opis**

Istnieją różne techniki przetwarzania ścieków: przetwarzanie biologiczne, denitryfikacja, defosfatacja, sedymentacja, flotacja itp. Najbardziej odpowiednie techniki przetwarzania ścieków wybierane są w zależności od wypływu ścieków, ich składu i działania instalacji.

Główną częścią oczyszczalni jest zwykle tlenowo biologiczny proces osadu czynnego. Około tego centralnego obiektu, zgrupowany jest zespół operacji przygotowawczych i późniejszej separacji. Obiektem może być dedykowany zakład na terenie instalacji polimerów, centralny obiekt na terenie zawierającym instalację polimeru lub zewnętrzna miejska oczyszczalnia ścieków podłączona przez dedykowany rurociąg lub kanalizację z małym ryzykiem wystąpienia przepełnienia burzowego przed oczyszczalnią ścieków. Centralna oczyszczalnia jest zazwyczaj wyposażona w:

- bufor lub wyrównanie objętości, jeżeli nie zostało już zapewnione przez wcześniejsze obiekty
- stacja mieszania, gdzie dodawane i mieszane są chemikalia neutralizujące i flokulujące (zwykle mleko wapienne i / lub kwasy mineralne, siarczan żelaza); w razie potrzeby odgrodzone lub zakryte, aby zapobiec uwolnieniu substancji zapachowych (cuchnących), przechwycone powietrze wylotowe odprowadzane kanałami do systemu ograniczającego
- główny klarownik, gdzie usuwane są kłaczkę, jeśli to konieczne odgrodzony lub nakryty, aby zapobiec emisjom niezorganizowanym cuchnących substancji, przechwycone powietrze wylotowe odprowadzane kanałami do systemu ograniczającego
- aktywowany osad, np.
 - zbiornik napowietrzania, z podawaniem substancji odżywczych na wejściu, jeśli to konieczne odgrodzony lub nakryty, aby zapobiec emisjom niezorganizowanym cuchnących substancji, przechwycone powietrze wylotowe odprowadzane kanałami do systemu ograniczającego
 - lub zamknięty zbiornik reakcji (np. wieża biologiczna) z kanałem gazowym, podłączony do systemu ograniczania gazu
 - etap nitri / denitryfikacji (opcjonalnie) i eliminacji fosforanu
- opcjonalnie klarownik pośredni, w przypadku prowadzenia drugiego etapu tlenowo biologicznego z recyklingiem osadu
- opcjonalnie druga część aktywowanego osadu, dla procesu biologicznego z niskim ładunkiem
- klarownik końcowy z recyklingiem osadów i przetwarzaniem do osadu; alternatywny filtr piaskowy, sprzęt MF lub UF

- opcjonalnie dalsze zakłady przetwarzania specjalnego w celu wyeliminowania pozostałego ChZT, np. traktowanie UV lub kolumny odpędzania
- opcjonalnie dalsze zakłady przetwarzania po ostatnim klarowniku, np. flotacja powietrzem
- opcjonalnie zakłady przetwarzania osadu, takie jak:
 - komory fermentacyjne
 - zagęszczacze osadu
 - odwadniacze osadu
 - Spalarnie osadów.
- i / lub inne równoważne technologie przetwarzania ścieków.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne do wszystkich procesów wytwarzających ścieki.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[8, Komisja Europejska, 2003, 36, Retzlaff, 1993].

12.2 Techniki PE

12.2.1 Odzyskiwanie monomerów ze sprężarek tłokowych

Opis

Straty z uszczelnień w sprężarkach wielostopniowych, używane w zakładach polietylenowych wysokich ciśnień, są powstrzymane poprzez zbieranie i recykling do etapu ssania niskociśnieniowego. Monomery emitowane przez sprężarkę niskociśnieniową są zbierane i wysyłane do utleniacza termicznego lub systemu pochodni.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Ograniczenie emisji LZO ze sprężarek.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- redukcja kosztów monomerów poprzez recykling
- redukcja zużycia energii dzięki użyciu technik regeneracyjnych
- spalanie w pochodni prowadzi do wzrostu emisji CO₂.

Dane operacyjne

Niedostępne.

Stosowalność

Stosowalne do wysokociśnieniowych procesów LDPE.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Technika ta zmniejsza emisje zakładu, a poprzez recykling, zużycie monomerów.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[31, UBA, 2004].

12.2.2 Zbieranie gazów odlotowych z wyłaczarek**Opis**

Gazy odlotowe z sekcji wytłaczania w produkcji LDPE, są bogate w monomery. Przez odsysanie oparów z sekcji wytłaczania, emisja monomerów zostaje zmniejszona. Gazy odlotowe są zbierane i przetwarzane w jednostce utleniania termicznego.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja emisji monomerów (LZO) z sekcji wytłaczania.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Poprzez produkcję pary niskociśnieniowej, można zmniejszyć zużycie energii w zakładzie.

Dane operacyjne

Efektywność redukcji wynosi >90 %.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne.

Ekonomia

Dalsze dane niedostępne.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy prawne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[31, UBA, 2004]

12.2.3 Emisje z sekcji wykańczania i magazynowania produktów

Świeżo zgranulowany materiał pochodzący z sekcji wytłaczania i granulowania, nadal zawiera resztkowe monomery, komonomery i / lub rozpuszczalniki. Dlatego też ze składników tych mogą wystąpić emisje podczas etapów granulowania, klasyfikowania i suszenia i pierwszego etapu składowania granulatu, tzw. silosów mieszających. Granulat jest wprowadzany do tych silosów w stosunkowo wysokiej temperaturze (40 do 60 °C), co promuje emisję potencjalnych składników węglowodorowych. To potencjalne źródło emisji może być zmniejszone poprzez

minimalizację poziomu węglowodorów w polimerach wprowadzanych do sekcji wytłaczania / składowania, próżniowy proces odgazowania związków lotnych podczas wytłaczania polimerów i przetwarzania następczego powietrza oczyszczającego pochodzącego z silosów mieszających.

W celu obniżenia emisji LZO z granulatu polietylenu, należy rozważyć następujące techniki i czynniki.

12.2.3.1 Obniżanie zawartości węglowodoru w polietylenie, w sekcji wytłaczania

Opis

W celu obniżenia resztkowej zawartości węglowodorów (zależności od procesu polietylenu) można zidentyfikować kilka sposobów:

- procesy polietylenu wysokociśnieniowego - działanie naczynia separatora niskociśnieniowego (LPS) przy minimalnym ciśnieniu, poprzez obniżenie spadku ciśnienia w tzw. sekcji recyklingu niskiego ciśnienia, pomiędzy LPS i stroną ssącą urządzenia wspomagającego sprężarkę, jednocześnie utrzymując stały dopływ polimeru do wytłaczarki
- procesy w fazie gazowej i zawiesinie (HDPE i LLDPE) - zastosowanie systemów oczyszczania azotem w pętli zamkniętej w celu usunięcia monomerów i / lub rozpuszczalników z cząstek polimeru. Usunięte monomery mogą być gromadzone i wysyłane do jednostek utleniania termicznego
- proces roztworowy LLDPE - proces odgazowania związków lotnych polimeru przy niższym ciśnieniu i / lub poziomie próżni.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Emisje LZO z silosów produktu zostają ograniczone.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Jak opisano.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002].

12.2.3.2 Optymalizacja odpędzania w procesach zawieszinowych (PP, HDPE)

Opis

Dezaktywacja i odpędzanie odbywa się w urządzeniu parowym z mieszadłem. Tak więc, jednorodność i czas kontaktu z parą są usprawnione.

Poprzez późniejszą kondensację, odpędzony monomer jest odzyskiwany i po oczyszczeniu, zawracany do procesu. Przed zainstalowaniem jednostki urządzenia parowego gazów odlotowych, gazy te były palone w pochodni.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

- redukcja monomeru w produkcji, a tym samym zmniejszenie monomeru
- zawrócenie (recykling) monomeru do procesu, a tym samym zmniejszenie emisji CO₂.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak dalszych danych.

Dane operacyjne

- zawartość monomeru w produkcji jest zmniejszona o > 75%
- około 10 kg monomerów na tonę produktu, może być zawrócone do procesu.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne do wszystkich procesów stosujących odpędzanie.

Ekonomia

Brak dalszych danych.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[31, UBA, 2004]

12.2.3.3 Skraplanie rozpuszczalnika**Opis**

Opary rozpuszczalnika z suszarki ze złożem fluidalnym po wirówce w procesie zawieszinowym HDPE, są skraplane i zawracane do procesu.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zmniejszenie emisji węglowodorów.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie zidentyfikowano żadnych skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Dane operacyjne

Niedostępne.

Ekonomia

Niedostępne.

Przykładowe zakłady

Wiele.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002]

12.2.3.4 Wybór rozpuszczalnika i komonomeru dla procesów PE**Opis**

Rozpuszczalnik jest potrzebny jako nośnik dla katalizatora, do podawania inicjatora lub jako rozcieńczalnik reaktora dla procesów roztworowych i zawieszinowych, podczas gdy komonomer jest używany do kontrolowania gęstości polimeru produktu końcowego. Generalnie, im bardziej lotny jest rozpuszczalnik węglowodorowy i komonomer, tym łatwiejsze będzie oddzielenie od polimeru. Istnieją jednak pewne praktyczne ograniczenia:

- wybór komonomeru - wybór komonomeru jest podyktowany projektem (konstrukcją) produktu, pożądanymi właściwościami do zastosowania i ukierunkowaną wartością produktu
- wybór rozpuszczalnika dla procesu roztworowego LLDPE - zwykle proces roztworowy służy do wytworzenia klasy LLDPE o wyższej wartości poprzez zastosowanie 1-heksenu lub oktenu-1, jako komonomeru. Komonomery te są zgodne z rozpuszczalnikami węglowodorowymi, zazwyczaj w zakresie od C6 do C9, wykorzystywanymi w systemie reaktora. Komonomery o niższym punkcie wrzenia i / lub rozpuszczalniki są w zasadzie możliwe, ale mogą wymagać wyższego ciśnienia roboczego reaktora, a więc więcej energii, aby uniknąć rozdzielania faz i utrzymać pojedyncze warunki fazowe.
- wybór rozpuszczalnika i komonomeru dla procesu LLDPE w fazie gazowej - wykorzystanie 1-butenu jako komonomeru skutkuje bardzo niskimi poziomami pozostałości węglowodorów w polimerze podawanym do sekcji wytłaczania. Jednak korzystanie z 1-heksenu jako komonomeru (aby poprawić wartość produktu) i / lub wykorzystanie możliwego do skroplenia rozpuszczalnika (w celu usprawnienia wydajności zakładu i zużycia energii) zwiększy resztkową zawartość węglowodorów
- wybór rozpuszczalnika dla procesu HDPE w zawieszinie - w zasadzie, im bardziej lotna jest zawieszina rozpuszczalnika, tym łatwiejsze jest usuwanie, jednak niskowrzące rozpuszczalniki wymagają bardziej skomplikowanych systemów kondensacji / odzysku. Ponadto, projekt zakładu (działania jednostki i projektowane ciśnienie) mogą uniemożliwić stosowanie niskowrzących rozpuszczalników w przedziale od C4 do C6
- wybór rozpuszczalnika dla wysokociśnieniowego procesu polietylenu - rozpuszczalniki używane są jako nośnik dla inicjatora w celu ułatwienia stabilnego wtrysku zastosowanego inicjatora. Generalnie, w wysokociśnieniowym procesie polietylenu mogą być stosowane dwa rodzaje rozpuszczalników, a mianowicie niżej wrzące rozpuszczalniki węglowodorowe w zakresie od C7 do C9 i wyżej wrzące rozpuszczalniki w zakresie od C10 do C12. Niżej wrzący rozpuszczalnik ułatwi usunięcie z produktu, ale prowadzi do powstawania wyższych poziomów w systemach recyklingu etylenu. Wyżej wrzący rozpuszczalnik jest trudniejszy do usunięcia z polimeru, ale jest łatwiejszy do skondensowania w strumieniach recyklingu i tym samym będzie prowadził do niższych poziomów systemów recyklingu. Efekt netto na pozostałych poziomach rozpuszczalnika może być neutralny. Dobrą praktyką w wysokociśnieniowym procesie polietylenu jest minimalizowanie zużycia rozpuszczalników węglowodorowych, przy jednoczesnym zachowaniu stabilnego wtrysku inicjatorów do systemu reaktora. Operacje na większą skalę pomagają zmniejszyć jednostkowe zużycie rozpuszczalnika, a także poziom pozostałości rozpuszczalnika w polimerze.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Niskowrzące rozpuszczalniki i środki zawieszinowe mogą być łatwiej usunięte i z mniejszym zużyciem energii z produktu, prowadząc do obniżenia emisji LZO z przechowywania.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Zgodnie z opisem. W przypadku niektórych produktów specjalistycznych, takich jak PP dla folii kondensatorowej, do zapewnienia jakości produktu wykorzystywane są rozcieńczalniki mniej lotne.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002].

12.2.3.5 Odgazowywanie związków lotnych podczas etapu wytlaczania dla procesów LDPE i LLDPE

Opis

Technika ta, zwana także odgazowaniem wytłaczarki, jest stosowana w celu usunięcia pozostałości składników węglowodorów w tych procesach, w których produkt jest wytłaczany, poczynając od stopionej formy, np. roztworowym LLDPE i wysokociśnieniowym LDPE. Technika ta wymaga rozszerzonej wytłaczarki, ponieważ polimer musi być skompresowany, odgazowany próżniowo a następnie skompresowany ponownie dla ostatecznego etapu, czyli granulowania. Opary węglowodorów pochodzące z kopuły próżniowej są przetwarzane w systemie próżniowym / płuczki. Substancje niekondensujące się, głównie etylen, są wysłane do spalania w pochodni, ze względu na ryzyko niepożądanych zanieczyszczeń z tlenem.

Wytłaczanie odgazowywane, jest w stanie zapewnić niskie stężenia substancji lotnych, jednak wymaga odpowiednio zaprojektowanego systemu w odniesieniu do konstrukcji śrubowej, pętli kontrolnych i zapobiegania wyciekom tlenu.

W celu utrzymania dostępności i jakości produktu podobnego do wytłaczarek bez odgazowywania, należy unikać infiltracji ze strony tlenu i zanieczyszczenia kopuły odgazowania. Potrzebny jest właściwy projekt i rozplanowanie wytłaczarki, aby umożliwić działanie wytłaczarki odgazowującej, w sposób podobny do wytłaczarek bez odgazowywania.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

- redukcja emisji LZO z suszarki i silosów mieszania / przechowywania. Na przykład, zawartość LZO w roztworowym LLDPE z 10 - 15% zawartością rozpuszczalnika jest ograniczona do 500 ppm przez wytłaczanie odgazowujące
- zmniejszenie zużycia zasobów (monomeru, katalizatora i paliwa oraz energii elektrycznej).

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- odgazowanie wytłaczarki pozwala na odpowietrzanie silosów bez potrzeby późniejszego przetwarzania przepływu oczyszczającego
- odgazowanie wytłaczarki pozwala uniknąć stosowania dodatkowego paliwa do późniejszej obróbki termicznej

przepływu oczyszczającego o niskim ładunku

- czas odpowietrzania w silosach może być zredukowany do około 20 do 30% normalnego czasu lub w niektórych przypadkach odpowietrzania można uniknąć całkowicie

- ogólne bezpieczeństwo zakładu na etapie następującym po wylączarkze odgazowującej zostaje zwiększone
- komonomery i rozpuszczalniki są gromadzone w systemie próżniowym i zazwyczaj wysyłane do spalarni lub pieca (wartość cieplna)
- korzystanie z systemu pochodni zwiększy się, gdy nie jest dostępna linia do pieca
- oprócz odgazowania etylenu, inną potencjalną zaletą odgazowania wylączarkzi jest skuteczne ograniczenie wyżej wrzących węglowodorów. Tak odgazowane polimery wytwarzają na przykład, mniej emisji podczas przetwarzania w konwerterach.

Na właściwości produktu może mieć wpływ tworzenie żelu, które może się zwiększyć poprzez infiltrację tlenu i powstawanie usieciowanego polimeru w kopule próżniowej.

Dane operacyjne

Instalacja referencyjna wykorzystuje dwie linie do produkcji LDPE (homopolimerów jak i kwasu metakrylowego) Obie linie zostały przekształcone, jedna na początku lat dziewięćdziesiątych i w 1996, w celu dostosowania do wylączarkzi odgazowującej. Wynikające substancje lotne są termicznie wykorzystywane w obiekcie British Petroleum. W wyniku odgazowania wylączarkzi, normalny czas wietrzenia w silosie został zredukowany do poniżej 50%.

Oprócz odgazowywania etylenu, główną zaletą odgazowania wylączarkzi jest skuteczna redukcja wyższych lotnych węglowodorów. Tak odgazowane polimery wytwarzają znacznie mniej emisji podczas dalszej obróbki.

Kolejny zakład zgłasza zawartość monomeru w ich kopolimerze EVA (przykład podany dla 28 % klasy VA) z lub bez użycia urządzeń odgazowujących (patrz tabela 12.7)

	Etylen ppm	Octan winylu ppm
Ze sprzętem odgazowującym	150	1500
Bez sprzętu odgazowującego	1700	6200

Tabela 12.7: Zawartość monomeru w kopolimerze EVA, z i bez korzystania ze sprzętu odgazowującego.

Jeśli problemy operacyjne lub inne wymagałyby wyłączenia warunków próżniowych, to prowadziłoby to do czasowo podwyższonych poziomów emisji.

Obecnie wykazana, maksymalna wydajność wylączarkzi odgazowującej wynosi 250 kt / rok dla linii homopolimeru.

Stosowalność

- stosowalne głównie do LDPE, ale także dla LLDPE,
- zgłoszono również, iż w razie potrzeby jest stosowalne do HDPE.

Ekonomia

Porównanie zmiennych kosztów pracy dla wylączarkzi odgazowującej w porównaniu do przetwarzania powietrza oczyszczającego za pomocą urządzenia regeneracyjnego utleniania termicznego, podane jest w tabeli 12.8 poniżej. Obliczenie opiera się na cenie energii elektrycznej w wysokości 0.05 EUR/kWh i paliwa 0.0162 EUR/kWh).

Koszty operacyjne w EUR/tonę produktu	A	B
Moc elektryczna - wylączarkza	3	3.9
Moc elektryczna – wentylowanie silosu	0.5	0.1

Moc elektryczna – nadmuch spalarni	0.2	0.0
Paliwo spalarni	0.3	0.0
Rutynowa konserwacja	0.4	0.5
Koszty ogółem	4.4	4.5
A: Wytłaczarka bez odgazowywania		
B: Wytłaczarka z odgazowywaniem		

Tabela 12.8: Koszty operacyjne w przeliczeniu na tonę produktu homopolimerowego (2 MIF) z (B) i bez (A) wytłaczania odgazowującego.

Porównanie kosztów, na podstawie zmiennych kosztów operacyjnych dla ciągu homopolimeru LDPE, pokazuje, że wytłaczanie odgazowujące i przetwarzanie powietrza oczyszczającego przez regeneracyjne utlenianie termiczne prowadzi do podobnych kosztów operacyjnych. W porównaniu do zwykłej wytłaczarki o długości 12 D (D = średnica śruby), wytłaczarka odgazowująca wymaga dodatkowej długości 8 D, aby zmieścić sekcję odgazowującą. Wymagana dodatkowa powierzchnia utrudnia modernizację istniejących linii produkcyjnych ze względu na ograniczenia przestrzeni.

Dla modyfikacji polimeru poprzez reakcję chemiczną, wytłaczarka odgazowująca może dostarczyć możliwości mieszania w celu rozproszenia dodatków, a także zdolności do usuwania niechcianych produktów ubocznych występujących z reakcją. W przypadku konwencjonalnej wytłaczarki, dla tego procesu wymagany byłby drugi etap, który następnie dodaje znaczne koszty w wysokości około 0.40 EUR/kg.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy ekonomiczne i środowiskowe, takie jak:

- efektywne zmniejszenie resztkowego monomeru, komonomerów i rozpuszczalników w produkcji
- mniej emisji podczas dalszego przetwarzania w konwerterze.

Przykładowe zakłady

BP w Kolonii, Niemcy

AT-Plastics w Edmonton, Kanada

Sabic w Geleen, Holandia

Dow w Terneuzen, Holandia

Dow w Leuna, Niemcy

W rzeczywistości 13 przedsiębiorstw chemicznych eksploatuje około 30 wytłaczarek odgazowujących w zakładach homo i kopolimerów LDPE. Większość z tych wytłaczarek to pojedyncze wytłaczarki śrubowe o wydajności do 35 ton na godzinę.

Literatura źródłowa

[2, APME], [18, Pfeleiderer, 2004, 27, Komentarze TWG, 2004], [46, Komentarze TWG, 2005].

12.2.3.6 Utlenianie termiczne w celu przetworzenia przepływu powietrza oczyszczającego z silosów produktów

Opis

Bezpośrednio po produkcji, LDPE nadal zawiera monomer rozpuszczony w polimerze. Silosy odgazowujące są wykorzystywane do zbierania monomerów i ich przeniesienia do jednostki utleniania regeneracyjnego - termicznego lub katalitycznego.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Ograniczenie emisji monomeru z silosu produktu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Redukcja zużycia energii poprzez zastosowanie technik regeneracyjnych.

Dane operacyjne

Emisje monomeru z silosu produktu zregenerowane do <10 %.

Stosowalność

Stosowalne do wysokociśnieniowych procesów LDPE.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy prawne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Borealis, Schwechat, AT.

Literatura źródłowa

[31, UBA, 2004].

12.2.4 Zwiększenie do maksimum stężenia polimeru w reaktorze

Opis

Poprzez zwiększenie stężenia polimeru w reaktorze, ogólna efektywność energetyczna procesu produkcji jest zoptymalizowana w następujący sposób:

- wysokociśnieniowy proces polietylenu - w wysokociśnieniowym procesie polietylenu jest to osiągnięte poprzez maksymalizację przenikania ciepła. Jednakże właściwości produktu oraz stężenie polimeru w reaktorze są współzależne. Pożądana jakość produktu nakłada zatem ograniczenie dla maksymalnego możliwego poziomu konwersji etylenu
- procesy roztworowe - maksymalne stężenie polimeru w procesie roztworowym jest funkcją maksymalnych możliwości temperatury systemu katalitycznego, zdolności usuwania ciepła oraz maksymalnej, dopuszczalnej lepkości procesu
- procesy w fazie gazowej - w zasadzie nie ma ograniczeń, tak długo, jak w systemie reaktora utrzymywane są warunki fluidalne i jednorodne warunki temperaturowe. Recykling energii jest zmniejszony poprzez poprawę usuwania ciepła, poprzez dodanie dającego się skroplić rozpuszczalnika i / lub komonomeru do systemu reaktora (tzw. „tryb kondensacji”)
- Proces zawieszinowy HDPE - maksymalna lepkość zawiesiny ogranicza maksymalne stężenie substancji stałych polimeru w rozcieńczalniku węglowodorowym. Zawiesina musi być utrzymana w stanie umożliwiającym transport. W zależności od rozkładu wielkości cząstek oznacza to, że zazwyczaj stężenie cząstek stałych musi być utrzymywane pomiędzy 30 a 35% obj.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zwiększona efektywność energetyczna.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy ekonomiczne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002].

12.2.5 Dostarczenie produktu w oryginalnym kształcie cząstek**Opis**

Jest to potencjalnie stosowalne dla produktów fazy gazowej i zawieszinowych, ale znalazło ograniczone zastosowanie ze względu na niską gęstość objętościową, co zwiększa koszty magazynowania i transportu, obawy o higienę przemysłową i bezpieczeństwo (możliwe wybuchy pyłu). Z drugiej strony, dostawa produktu luzem minimalizuje zużycie materiału opakowaniowego.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Nie potrzeba opakowań.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Stosowalne do procesów zawieszinowych i w fazie gazowej.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002].

12.2.6 Systemy obiegu zamkniętego wody chłodzącej**Opis**

Instalacje polietylenu są małymi konsumentami wody technologicznej. Zużycie wody technologicznej jest ograniczone do wody do produkcji pary (zakłady polietylenu wysokociśnieniowego), wieże wody chłodzącej i systemy chłodzenia granulatu wodą. Aby zmniejszyć zużycie wody, zakłady są wyposażone systemy wież chłodniczych z obiegiem zamkniętym. Jednak niektóre zakłady znajdujące się na wybrzeżu lub w delcie rzeki, używają wody morskiej lub rzecznej w operacjach pojedynczego przejścia.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zmniejszenie zużycia wody.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów

Literatura źródłowa

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002].

12.3 Techniki PS

Techniki wymienione w tabelach 12.10 i 12.11 są oceniane zgodnie z programem przedstawionym w tabeli 12.9.

Oceny	Ocena efektywności, %	Koszt operacyjny/rok, EUR/t LZO	Koszt instalacji, EUR/t LZO
Niska	<30	<1000	<22000
Średnia	30 - 70	1000 - 5000	22000 - 100000
Wysoka	>70	>5000	>100000

Tabela 12.9: System oceny dla technik redukcji emisji w procesach PS.

12.3.1 GPPS

Emisje	Dostępne techniki	Koszt	Efektywność	Uwagi
Gaseous				
Przechowywanie	Minimalizacja zróżnicowania poziomu	L	M	Tylko dla zintegrowanych obiektów
	Linie wyrównania gazu	M	M	Dla sąsiednich zbiorników
	Pływające dachy	H	H	Tylko dla dużych zbiorników
	Zainstalowane skraplacze	H	H	
	Odzysk z odpowietrzacza do przetwarzania	H	H	
Urządzenia technologiczne	Zbieranie odpowietrzania	H	H	
Pył	Granulator	H	M	Zależne od typu i rozmiaru
	Filtry	H	M	

	Hydrocyklony	H	M	
Granulator	Zbieranie i przetwarzanie	H	M	
Ciecz				
Oczyszczanie	Odzyskana do użytku jako paliwo lub spalona	M	H	
Ścieki	Przetwarzanie biologiczne*	L	H	
Odpady stałe**				
Odpady niebezpieczne i inne	Zmniejszenie objętości przez dobrą segregację	L	M	
	Zbieranie do przetwarzania na zewnątrz	M	H	
Techniki zarządzania		M	H	
* istniejący zakład przetwórczy				
** tylko znaczne ilości				

Tabela 12.10: Techniki użyte w procesach GPPS.

12.3.2 HIPS

Emisje	Dostępne techniki	Koszt	Efektywność	Uwagi
Gas				
Przechowywanie	Minimalizacja zróżnicowania poziomu	L	M	Tylko dla zintegrowanych obiektów Dla sąsiednich zbiorników
	Linie wyrównania gazu	M	M	
	Pływające dachy	H	H	Tylko dla dużych zbiorników
	Zainstalowane skraplacze	H	H	
	Odzysk z odpowietrzacza do przetwarzania	H	H	
System rozpuszczania	Cyklon do oddzielania transportującego powietrza	M	M	Wysoki koszt modernizacji
	System pompowy wysokiego stężenia	H	H	
	System ciągłego rozpuszczania	L	M	
	Linie bilansu oparu	L	M	
	Odzysk odpowietrzenia do przetwarzania	M	M	
	Skraplacze	H	M	
Urządzenia technologiczne	Zbieranie odpowietrzania	H	H	
Pył	Granulator	H	M	Zależne od typu i rozmiaru
	Filtry	H	M	
	Hydrocyklony	H	M	
Granulator	Zbieranie i przetwarzanie	H	M	

Ciecz				
Oczyszczanie	Odzyskana do użytku jako paliwo lub spalona	M	H	
Ścieki	Przetwarzanie biologiczne*	L	H	
Odpady stałe**				
Odpady niebezpieczne i inne	Zmniejszenie objętości przez dobrą segregację	L	M	
	Zbieranie do przetwarzania na zewnątrz	M	H	
Techniki zarządzania		M	H	
* istniejący zakład przetwórczy				
** tylko znaczne ilości				

Tabela 12.11: Techniki użyte w procesach HIPS.

12.3.3 EPS

Emisje	Dostępne techniki	Koszt	Efektywność	Uwagi
Gaz				
Przechowywanie	Minimalizacja zróżnicowania poziomu	L	M	Tylko dla zintegrowanych obiektów Dla sąsiednich zbiorników
	Linie bilansu gazu	M	M	
	Pływające dachy	H	H	Tylko dla dużych zbiorników
	Zainstalowane skraplacze	H	H	
	Odzysk z odpowietrzacza do przetwarzania	H	H	
Przygotowanie organicznych ładunków reaktora	Linie wyrównania oparu	L	H	[46, Komentarze TWG, 2005]
	Odzyskiwanie odpowietrzania do przetwarzania na zewnątrz (regeneracyjny utleniacz termiczny)	M	H	
Emisja pentanu po polimeryzacji	Systemy adsorpcji/dezorpacji pochodni	H	H	Dodatkowe zwiększenie efektywności zwiększa koszty wykładniczo
Ciecz				
Oczyszczanie	Odzyskana do użytku jako paliwo lub spalona	M	H	
Ścieki	Przetwarzanie biologiczne*	L	H	
Odpady stałe**				
Odpady niebezpieczne i inne	Zmniejszenie objętości przez dobrą segregację	L	M	
	Zbieranie do przetwarzania na zewnątrz	M	H	
Techniki zarządzania		M	H	
* istniejący zakład przetwórczy				
** tylko znaczne ilości				

Tabela 12.12: Techniki użyte w procesach EPS.

12.4 Techniki PVC

12.4.1 Zapobieganie emisjom z obiektów magazynowych

Opis

Surowiec VCM jest generalnie dostarczany rurociągami z pobliskich zakładów produkcyjnych. Zakłady potrzebują magazynów dla VCM. Zbiorniki te muszą być tak zaprojektowane i utrzymywane, aby zapobiec wyciekom powodującym zanieczyszczenie gleby i wody. VCM jest alternatywnie przechowywany w:

- chłodzone zbiorniki pod ciśnieniem atmosferycznym lub
- zbiorniki pod ciśnieniem w temperaturze otoczenia.

gaz odlotowy występuje tylko wtedy, gdy istnieje nadmiar wprowadzonych gazów obojętnych (zwykle azotu) lub z powrotu pary z czynności załadunku. Zapobieżono emisjom poprzez dostarczanie zbiorników przez

- chłodnicze skraplacze refluksowe
- połączenie z systemem odzysku VCM lub z odpowiednimi urządzeniami do przetwarzania powietrza z odpowietrzników.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zapobieganie emisjom VCM z magazynu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie zidentyfikowano żadnych skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne dla wszystkich procesów PVC.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Zakłady zgodne ze statutem ECVM.

Literatura źródłowa

[11, EVCM, 2002, 27, Komentarze TWG, 2004].

12.4.2 Zapobieganie emisjom z obiektów wyładunku VCM

Opis

Emisje VCM podczas operacji rozładunku mogą wystąpić na skutek rozłączenia rur, gdy VCM z pomiędzy połączeń nie jest usunięty przed rozłączeniem. Rezerwy są wymagane do oczyszczania połączeń sprzęgających, do odzysku lub spalania VCM.

Zakłady rozładujące VCM tylko z samochodów ciężarowych, wagonów i statków wyposażonych w systemy zwrotne oparów na swoich zbiornikach unikają uwolnień ze

zbiorników przenośnych, jako, że przepływy fazy gazowej dostarczających i odbierających zbiorników VCM są w równowadze.

Należy podjąć środki w celu uniknięcia wzrostu zawartości tlenu, w celu zapobieżenia tworzeniu się polinadtlenków winylowych podczas przechowywania.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zapobieżenie emisji VCM z czynności rozładunku.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie zidentyfikowano żadnych skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne dla wszystkich procesów PVC.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Zakłady zgodne ze statutem ECVM.

Literatura źródłowa

[11, EVCM, 2002, 27, Komentarze TWG, 2004].

12.4.3 Zapobieganie emisjom z polimeryzacji

Opis

Wszelkie pozostałości resztkowego VCM w reaktorze, przed otwarciem będą emitowane do środowiska bez dodatkowych środków, czy to pomiędzy każdą partią (wsadem), czy też co 50 partii. Dlatego przed otwarciem, reaktor jest odgazowywany i splukiwany parą.

Ostateczny poziom emisji ustala się poprzez kombinację częstotliwości otwierania i efektywności splukiwania parą. Procedurami skutecznej redukcji resztkowego VCM z reaktorów są:

- zmniejszenie częstotliwości otwierania reaktora
- dekompresja reaktora przez odpowietrzanie do odzysku VCM
- odprowadzanie płynnej zawartości do zamkniętych naczyń
- płukanie i czyszczenie reaktora wodą
- odprowadzanie tej wody do systemu odpędzania
- obróbka parą i / lub płukanie reaktora gazem obojętnym w celu usunięcia pozostałości śladowych VCM z transferem gazów do odzysku VCM. Można wziąć również pod uwagę wykorzystanie ekstraktora.

Podczas operacji odpowietrzania, należy zwrócić szczególną uwagę na kontrolę pienienia i zatrzymanie piany by nie wydostawała się z autoklawu. Jest to realizowane poprzez dokładną kontrolę prędkości otwierania zaworu, co odbywa się komputerowo. Podczas odpowietrzania, pienienie jest ograniczone przez dodanie chemicznych środków przeciwpiannych. W zakładach

E-PVC, muszą istnieć systemy wychytujące i powstrzymujące jakikolwiek lateks opuszczający reaktor podczas odpowietrzania, lateks ten jest albo podawany do lateksu lub do systemów odpędzania ścieków.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zapobieżenie emisjom VCM z reaktora.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie zidentyfikowano żadnych skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska [27, Komentarze TWG, 2004]

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne dla wszystkich procesów PVC.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy higieniczne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Zakłady zgodne ze statutem ECVM.

Literatura źródłowa

[11, EVCVM, 2002, 27, Komentarze TWG, 2004].

12.4.4 Odgazowywanie

Opis

Niska zawartość VCM w zawiesinie lub lateksie jest uzyskiwana podczas odpędzania parą wodną poprzez odpowiednią kombinację temperatury, ciśnienia i czasu przebywania i poprzez maksymalizację współczynnika powierzchni wolnego lateksu do całkowitej objętości lateksu.

Maksymalny czas przebywania i temperatura, które mogą być używane, są określane przez degradację termiczną PVC i przez tendencję lateksu do koagulacji. Najniższe ciśnienie i najwyższy wskaźnik odpędzania, ogólnie zależą od tendencji do pienienia, a tym samym przez przeniesienie polimeru do i zanieczyszczeniu skraplacza pary oraz innych rurociągów poniżej urządzenia odpędowego.

Skuteczność procesu odpędzania zależy również od rozkładu wielkości cząstek, w szczególności istnienia cząstek o średnicy 2 Wm i powyżej, jak to ma miejsce z lateksami wytwarzanymi przez procesy polimeryzacji w mikrozawiesinie i miniemulsji. Dla mniejszych cząsteczek lateksowych, stopą określającą procesy jest dyfuzja VCM z powierzchni cząstki PVC do fazy wodnej i z fazy wodnej do fazy gazowej. Przy większych rozmiarach, istnieje przejście do wskaźnika określającego etap będący dyfuzją VCM poprzez stałą cząstkę PVC, a następnie do fazy wodnej.

Odpędzanie może odbywać się w samym autoklawie, jeśli jest wyposażony w system skraplacza lub w zewnętrznym urządzeniu odpędowym, wsadowo, w sposób ciągły lub w sposób złożony wsadowy / ciągły. Najskuteczniejsze odpędzanie zostaje osiągnięte, gdy zarówno interfejs gaz-polimer, jak i czas odpędzania są zoptymalizowane. Reaktory będą raczej projektowane w celu optymalizacji wydajności chłodzenia podczas polimeryzacji poprzez

maksymalizację powierzchni styku pomiędzy ich zawartością ciekłą i ścianami naczynia. Nie maksymalizuje to interfejsu gaz - polimer, zwłaszcza gdy wzrasta objętość reaktora. Zewnętrzne urządzenia odpędowe działające w trybie ciągłym są odpowiednie do odpędzania zawiesinowego PVC.

Sprzęt odpędowy dla E-PVC może być tak zaprojektowany, aby maksymalizować interfejs gaz-lateks przez przedłożenie lateksu w postaci cienkiej warstewki, jednak występuje mała elastyczność w czasie odpędzania, jak została zdefiniowana przez geometrię i fizyczną wielkość samego sprzętu odpędowego, wraz z przepustowością zakładu. Najlepsze odpędzanie lateksu uzyskuje się dzięki zewnętrznemu sprzętowi do odpędzania wsadowego lub wsadowego/ciągłego. Jednak takie urządzenia nie zawsze są właściwe, jest to najbardziej zauważalnie w połączeniu z procesem polimeryzacji ciągłej.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

- usunięcie VCM z lateksu i zawiesiny
- zapobieżenie emisjom VCM do powietrza w czasie etapu suszenia
- zapobieżenie emisjom VCM z produktu końcowego.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne dla wszystkich procesów produkcji zawiesinowego i emulsyjnego PVC.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy higieniczne, środowiskowe i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Literatura źródłowa

[11, EVCM, 2002, 27, Komentarze TWG, 2004]

12.4.5 Zapobieganie emisjom pyłów z suszenia

Opis

Suszarki mają zwykle bardzo wysokie przepływy powietrza (zwykle około 10000 m³/tonę PVC) z niską zawartością VCM.

Ze względu na różnicę w wielkości cząstek pomiędzy emulsyjnym i zawiesinowym PVC, wysuszona żywica jest oddzielana od powietrza przez wiele filtrów workowych w przypadku emulsyjnego PVC lub przez cyklony przypadku zawiesinowego PVC.

Filtry workowe są najbardziej efektywne w usuwaniu proszku, ale czasami mogą ulec rozdarciu, ważne jest więc, aby powietrze wyjściowe było monitorowane na zawartość pyłu w sposób ciągły lub skuteczny, w celu zapewnienia, że takie rozdarte worki mogą zostać wykryte i natychmiast wymienione. Inną metodą efektywnego końcowego usuwania proszku jest płukanie wodą.

S-PVC

Odpędzona zawiesina jest zwykle odwadniana w miarę możliwości procesami mechanicznymi (np. odwirowywanie) w celu zmniejszenia zużycia energii do suszenia. Skuteczne suszenie jest następnie zapewnione przez jeden z kilku etapów suszenia w rozmaitych konstrukcjach, ale wszystko to z myślą o optymalizacji kombinacji temperatury, powietrza i czasu przebywania.

E-PVC

Lateks jest rozpylany przez dysze, zwykle z powietrzem jako drugim płynem lub za pomocą koła obracającego się z dużą prędkością. Chociaż bardziej energooszczędne, rozpylanie kołem, ze względu na reologię końcowych plastizoli, jest stosowane rzadko. Istnieją również problemy z lateksem odkładającym się i spiekającym w łożysku koła.

Dysze rozpylające mogą zostać zablokowane, jeśli w lateksie obecne są duże cząstki PVC, dlatego też lateks jest często filtrowany przed suszeniem, aby zoptymalizować wydajność suszarni.

Inne procesy suszenia są wykorzystywane do produkcji żywic specjalistycznych, np. koagulacja lateksu kwasem mineralnym, odwadnianie wirówką, a następnie suszenie przy użyciu ogrzanego, obrotowego bębna, który w niektórych przypadkach jest wstanie próżni.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zapobieżenie emisjom pyłu z procesów suszenia.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie zidentyfikowano żadnych skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne dla wszystkich procesów produkcji zawiesinowego i emulsyjnego PVC.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[11, EVCM, 2002, 27, Komentarze TWG, 2004].

12.4.6 Oczyszczanie gazów spalinowych z systemu odzyskiwania

Opis

Emisje VCM z systemu odzysku zależą od efektywności procesu kondensacji. Aby usunąć VCM, gazy wentylacyjne są przetwarzane następującymi technikami:

- absorpcja
- adsorpcja
- utlenianie katalityczne
- spalarnia.

Wydajność procesu kondensacji zależy od zaangażowanych liczby stopni kondensacji i połączenia obniżonej temperatury i ciśnienia, które jest ostatecznie osiągnięte.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

- usunięcie VCM z gazów wentylacyjnych
- zapobieżenie emisjom VCM z system odzysku.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie zidentyfikowano żadnych skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne dla wszystkich procesów produkcyjnych PVC.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[11, EVCM, 2002, 27, komentarze TWG, 2004]

12.4.7 Zapobieganie niezorganizowanym emisjom VCM i ich kontrola

Opis

Głównymi źródłami emisji VCM są:

- otwory naczyń polimeryzacji i późniejszy sprzęt do czyszczenia. Przed otwarciem, sprzęt jest czyszczony i / lub płukany parą oraz odgazowywany. Jednak jakkolwiek resztkowy VCM pozostały w urządzeniu przed otwarciem zostanie utracony do powietrza. Można rozważyć wykorzystanie ekstraktora.
- otwory jakiegokolwiek sprzętu służące konserwacji, pomimo dokładnego oczyszczenia i płukania
- parowanie VCM rozpuszczonego w uszczelnieniu wodnym zbiornika gazu.

Emisje niezorganizowane są emisjami z połączeń i uszczelnień urządzeń, które normalnie są uznawane za szczelne. Są one minimalizowane poprzez odpowiednie działania, wybierając skuteczny „szczelny” sprzęt, poprzez instalację systemów monitorowania VCM i przez rutynowe kontrole w celu sprawdzenia integralności wszystkich odpowiednich uszczelnień. Programy wykrywania i napraw są częścią systemów zdrowia i bezpieczeństwa oraz systemów zarządzania środowiskowego zakładu. Działania te są również niezbędne do osiągnięcia niskiego poziomu ekspozycji, wymaganego w celu ochrony zdrowia pracowników zakładu.

ECVM opracowało metodologie referencyjne:

- do pomiaru i kontroli emisji niezorganizowanych (metoda referencyjna ECVM „Identyfikacja, pomiar i kontrola emisji niezorganizowanych z przecieków urządzeń technologicznych”, październik 2004 r.)
- do oceny emisji ze zbiorników gazu (metoda referencyjna ECVM dla oceny emisji do atmosfery ze zbiorników gazu, październik 2004 wersja 2).

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja niezorganizowanych emisji VCM.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie zidentyfikowano żadnych skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne dla wszystkich procesów produkcyjnych PVC.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy higieniczne i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Zakłady stosujące metodologię rekomendowaną przez ECVM.

Literatura źródłowa

[9, ECVM, 2000, 10, ECVM, 2001, 11, ECVM, 2002, 27, Komentarze TWG, 2004].

12.4.8 Zapobieganie przypadkowym emisjom VCM

Opis

Przypadkowe emisje VCM występują na przykład wtedy, gdy szybkość reakcji podczas polimeryzacji przekracza normalny zakres i limity kontroli awaryjnej. Jeśli zwykle procedury kontroli zawodzą, energia reakcji musi zostać zwolniona przez awaryjne odpowietrzenie VCM. Dodatkowe środki zapobiegające awaryjnym zrzutom VCM do powietrza, obejmują:

- specjalne oprzyrządowanie kontrolne dla surowca zasilającego reaktor i warunki pracy
- systemy chemicznych inhibitorów, aby zatrzymać reakcję
- zdolność awaryjnego chłodzenia reaktora
- zasilanie awaryjne dla wzbudzenia
- kontrolowana zdolność odpowietrzania awaryjnego do systemu odzysku VCM.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zapobieżenie emisjom LZO w awaryjnych warunkach.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie zidentyfikowano żadnych skutków przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne dla wszystkich procesów produkcyjnych PVC.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy bezpieczeństwa i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Ogólnie zakłady ECVM.

Literatura źródłowa

[11, EVCM, 2002, 27, Komentarze TWG, 2004].

12.5 Techniki UP

12.5.1 Technologie dla przetwarzania odpadów gazowych

Opis

Strumienie gazów odpadowych są generowane z kilku źródeł (w szczególności naczyń technologicznych), które muszą być przetwarzane przed emisją pozostałego gazu do powietrza. Najszerzej stosowaną techniką w przetwarzaniu tych gazów jest utlenianie termiczne.

Jednak inne technologie są także dostępne i wykorzystywane. Przykładem jest adsorpcja węglem aktywowanym, stosowana do usuwania LZO ze strumieni z odpowietrzników, które mają stosunkowo niskie przepływy i koncentrację LZO.

Innymi przykładami są:

- płuczki glikolowe stosowane w przetwarzaniu strumieni z odpowietrzników naczyń bezwodników maleinowego i ftalowego
- pojemniki sublimacyjne (zimne pułapki, umożliwiające sublimację bezwodników, w tym system konserwacji, czyszczenia i przerobu odzyskanego materiału).

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja LZO z reaktorów.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe.

Przykładowe zakłady

DSM, Schoonebeek, NL (Utleniacz termiczny)

Ashland, Benicarló, ES (Bębny z węglem aktywowanym).

Literatura źródłowa

[5, CEFIC, 2003, 8, Komisja Europejska, 2003].

12.5.2 Termiczne przetwarzanie ścieków**Opis**

Ścieki w produkcji poliestru są głównie wodą reakcji. Woda ta jest Przetwarzana albo na miejscu lub na zewnątrz. Na miejscu, jest przetwarzana za pomocą utleniania termicznego.

Obecnie najbardziej rozpowszechnioną techniką do spalania odpadów płynnych i gazu odpadowego są urządzenia łączone. Do odzyskiwania ciepła używane są również spalarnie. Spalarnia może odzyskać energię poprzez wytwarzanie pary lub gorącego oleju, które są używane do celów ogrzewania technologicznego.

Zewnętrzną metodą przetwarzania wody reakcji jest jej odprowadzenie lub transportowanie do biologicznej oczyszczalni ścieków.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zniszczenie LZO oraz ChZT/TOC ogólnie ze ścieków.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- odzysk ciepła
- zwiększenie emisji CO₂ i NO_x.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne. Dyrektywa w sprawie spalania odpadów ustanawia wymagania dotyczące spalania i monitoringu.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[5, CEFIC, 2003].

12.5.3 Biologiczne przetwarzanie ścieków

Opis

Ścieki w produkcji poliestru są głównie wodą reakcji. Woda ta jest przetwarzana albo na miejscu lub na zewnątrz. Zewnętrzną metodą przetwarzania wody reakcji jest jej odprowadzenie lub transportowanie do biologicznej oczyszczalni ścieków lub przetworzenie w beztlenowej komorze fermentacyjnej.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

- zniszczenia LZO i ChZT / TOC, ogólnie z wody reakcji
- zniszczenie szkodliwych związków organicznych bez spalania wody
- nie stosowanie paliw
- brak emisji zanieczyszczeń do powietrza.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Problemy z wyziewami w transporcie i w oczyszczalni ścieków.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

W zależności od składu wody reakcji. Biodegradowalność musi zostać przetestowana.

Ekonomia

Mniej kosztowne niż spalanie wody (zależne od dystansu dla transportu).

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Ashland Finland Oy, Porvoo, Finlandia

Literatura źródłowa

[27, Komentarze TWG, 2004], [46, Komentarze TWG, 2005].

12.6 Techniki ESBR

[13, Międzynarodowy Instytut Producentów Kauczuku Syntetycznego, 2002]

Wymienione techniki są oceniane według schematu przedstawionego w tabeli 12.9.

Emisje	Dostępne techniki	Koszt	Efektywność	
Gaz				
Przechowywanie	Minimalizacja zróżnicowanie poziomu (tylko zintegrowane zakłady)	L	M	
	Linie wyrównania gazu (tylko okoliczne zbiorniki)	M (H)	M (H)	
	Pływające dachy (tylko duże zbiorniki)	H	H	
	Skraplacze odpowietrzników	H	H	
	Usprawnione odpędzanie styrenu	M	M	
	Odzysk wentylacji do przetwarzania zewnętrznego (zazwyczaj spalania)	H	H	
Sprzęt technologiczny	Zbieranie odpowietrzenia do przetwarzania zewnętrznego (zazwyczaj spalanie)	H	H	
Pył, kauczuk w sprężeniu wykańczającym, proszek z dodatków	Filtry		H	M
	Hydrocyklony		H	M
	Zbieranie odpowietrzenia do przetwarzania zewnętrznego (zazwyczaj spalanie)			
Rozproszenie emisji (niezorganizowanych)	Monitorowanie kołnierzy, pomp, uszczelek, itp.	H	M	
	Konserwacja zapobiegawcza	H	H	
	Próbkowanie w pętli zamkniętej	H	H	
	Uaktualnienia zakładu: uszczelnienia mechaniczne w tandemie niewyciekające zawory, ulepszone uszczelki	H	H	
Ciecz				
Woda technologiczna	Recykling w zakładzie	M	H	
Ścieki	Przetwarzanie biologiczne	L	H	
	Stawy osadowe	L	L	
	Urządzenia odpędowe do ścieków	H	H	
Odpady stałe				
Niebezpieczne	Zmniejszenie objętości przez dobrą segregację	L	M	
	Zbieranie do przetwarzania zewnętrznego	H	H	
Inne niż niebezpieczne	Zmniejszenie objętości przez dobre zarządzanie i zewnętrzny recykling	L	M	

Tabela 12.13: Techniki użyte w procesach ESBR

12.6.1 Magazynowanie

Opis

Surowiec jest na ogół dostarczany rurociągiem z pobliskich zakładów produkcyjnych lub terminali morskich. W niektórych zakładach monomery są dostarczane cysternami kołowymi lub kolejowymi. Zbiorniki przechowujące muszą być tak zaprojektowane i utrzymywane, aby zapobiegać wyciekom i wynikającym zanieczyszczeniom gleby i wody.

Butadien jest przechowywany pod własnym ciśnieniem oparu w kulistych zbiornikach, które pokryte są materiałem ogniotrwałym, aby zminimalizować ryzyko od zewnętrznego ognia.

Styren jest schładzany za pomocą zewnętrznego wymiennika ciepła. Oba monomery zawierają inhibitor, taki jak 4-t-butylopirokatechina, aby zapobiec tworzeniu polimerów oraz w ekstremalnych przypadkach niekontrolowanej reakcji polimeryzacji.

Generalnie, wszystkie zbiorniki wyposażone są w obwałowania aby powstrzymać wycieki jeśli takie wystąpią. Butadien jest wyjątkiem od tej reguły, ponieważ uważa się, że lepszą praktyką jest odprowadzenie wycieku zamiast pozwolić płynowi na gromadzenie się pod naczyniem, co zapobiega gromadzeniu się płynu pod naczyniem, a tym samym zapobiega pożarom basenu butadienu. Gazowe emisje z przechowywania butadienu są zbierane.

Dodatkowe informacje na temat przechowywania można znaleźć w BREF Przechowywanie (ESB).

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zapobieżenie emisjom z przechowywania.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Żadne skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska nie są znane.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Nie przedłożono żadnych dalszych szczegółów.

Literatura źródłowa

[13, Międzynarodowy Instytut Producentów Kauczuku Syntetycznego, 2002].

12.7 Techniki włókien wiskozowych

12.7.1 Obudowy przędzarek

Przędzarki są jednym ze źródeł emisji CS₂. Emisji tych można uniknąć obudowując przędzarki.

Do działania obudowa musi być wyposażona w szczelne przesuwne okna. Aby uniknąć nagromadzenia szkodliwych i wybuchowych gazów, w obudowie instalowane są systemy ssące, skąd CS₂ jest usuwany do instalacji odzysku.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Minimalizacja emisji CS₂ z przędzenia.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Odzysk CS₂ zmniejsza ilość świeżych chemikaliów potrzebnych do procesu.

Dane operacyjne

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Stosowalność

Stosowalne dla wszystkich linii przędzenia.

Ekonomia

Nie przedłożono żadnych dalszych informacji.

Siły napędowe dla wdrożenia

Technika ta zmniejsza emisje zakładu oraz poprzez recykling, zużycie CS₂.

Przykładowe zakłady

Lenzing, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004].

12.7.2 Odzysk CS₂, poprzez kondensację**Opis**

Systemy kondensacyjne są wykorzystywane do gazów odpadowych pochodzących z linii przędzalniczych, gdzie CS₂ z przędzarek jest kondensowany do dalszego wykorzystania w procesie produkcji.

Mieszanina pary, CS₂ i powietrza o temperaturze około 95 °C jest odsysana z pojemnika CS₂. Większość par skrapla się w skraplaczu oparu przez zmieszanie z wodą. Temperatura wody na wylocie skraplacza wynosi około 70 do 75 °C i ta sama woda spływa z powrotem do układu krążenia wody kwasowej, aby zrekompensować wody wyprowadzone z systemu przez produkt. Temperatura wody doprowadzanej do skraplacza oparu, nie powinna być niższa niż 50 °C, aby uniknąć kondensacji CS₂ wewnątrz skraplacza oparu.

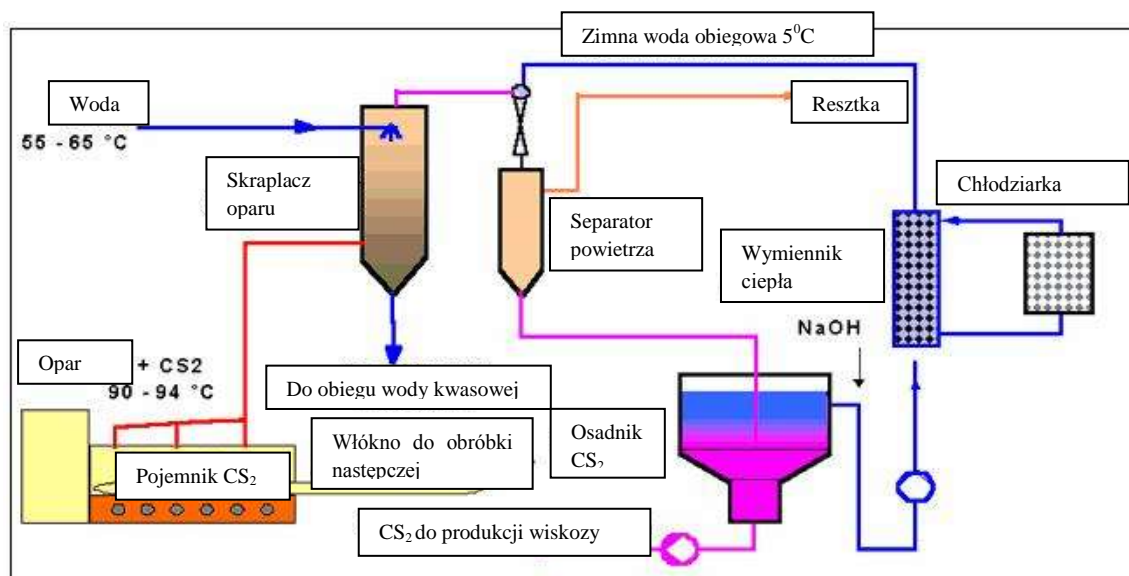
CS₂ i powietrze nasycone parą przechodzą przez skraplacz, gdzie gazy są wyodrębniane przez strumień wody, w którym więcej CS₂ jest kondensowane przez zimną wodę.

Następnie faza gazowa jest oddzielana od fazy ciekłej za pomocą separatora powietrza.

Faza gazowa zawiera powietrze i wszystkie nieskondensowane gazy, natomiast faza ciekła składa się z wody technologicznej oraz skondensowany CS₂, które są następnie rozdzielane w osadniku CS₂. Faza gazowa jest wentylowana do dalszego oczyszczania, tak jak to opisano w sekcji 12.7.3. Proces ten przedstawiono na rysunku 12.2.

Odzyskany CS₂ jest wysokiej czystości, dzięki czemu może być ponownie wykorzystany w procesie wiskozowym, bez dodatkowych procedur czyszczenia. Woda nadmiarowa w osadniku

jest niemal wolna od CS_2 i może być rozprowadzana po przetworzeniu sodą kaustyczną, w celu usunięcia pozostałego H_2S .



Rysunek 12.2: Schematyczny obraz kondensacji CS_2 z produkcji włókien wiskozy.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja emisji CS_2 .

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Odzyskany CS_2 jest zwracany do procesu.

Dane operacyjne

Technika posiada wydajność odzysku na poziomie 98 % zawartości CS_2 w oparze.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne.

Ekonomia

Niedostępne.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe, prawne i ekonomiczne..

Przykładowe zakłady

Lenzing, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004, 41, Lenzing-Technik]

12.7.3 Odzysk CS_2 poprzez adsorpcję na węglu aktywnym

12.7.3.1 Odzysk tylko CS_2

Opis

Technika ta ma zastosowanie tylko dla strumieni gazów odpadowych, które nie zawierają H_2S . Aby uniknąć zanieczyszczenia H_2S , gazy są oczyszczane w myjce NaOH, przed jednostką adsorpcji.

Najpierw powietrze wylotowe nasycone parą, jest uwalniane z H_2S . Odbywa się to w jednostce absorpcji składającej się z płuczek dwustrumieniowych działających z rozcieńczonym wodorotlenkiem sodu. Następna jest płuczka wirówkowa, gdzie usuwana jest rozpylona mgiełka $NaOH$. Następnie powietrze wylotowe jest przeprowadzane przez dwa lub trzy równoległe adsorbery, gdzie adsorbowany jest CS_2 . Gdy dopuszczalne obciążenie adsorberów zostanie osiągnięte, są one regenerowane w przeciwnym kierunku do kierunku obciążenia przez desorpcję parą. Mieszanka pary i oparu CS_2 zostaje skroplona, komponenty oddzielone ze względu na ich różne gęstości w elutriatorze. Odzyskany CS_2 zawracany do procesu wiskozy bez dodatkowych zabiegów czyszczenia. Skondensowana para jest pozbawiana pozostałości CS_2 i dodana jako woda rozcieńczająca dla płuczek strumieniowych.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja emisji CS_2 i zużycie ze względu na recykling.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Niedostępne.

Dane operacyjne

Dane operacyjne przykładowego zakładu:

- przepływ gazu: 110000 Nm^3/h
- wejście CS_2 : 5 - 15 g/m^3
- wyjście CS_2 : <150 mg/m^3
- wyjście H_2S : <5 mg/m^3
- efektywność usuwania CS_2 : 94 - 96 % .

Stosowalność

Stosowalne dla gazów odpadowych z niskimi stężeniami H_2S .

Ekonomia

Brak danych.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Lenzing, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004].

12.7.3.2 Odzysk CS_2 i siarki elementarnej

Opis

Dzięki tej technice przetwarzane są strumienie wylotowe z przędzarek bogate w H_2S .

W tak zwanym procesie „Sulfosorbon”, H_2S jest konwertowany do siarki elementarnej, która może być ekstrahowana za pomocą CS_2 . Kolumna separująca umożliwia późniejszą separację siarki i CS_2 .

Siarka jest ekstrahowana z odzyskanego CS_2 . Wyprodukowana mieszanka jest ponownie separowana poprzez destylację. H_2S zaadsorbowane w górnym regionie jest odpędzane poprzez regenerację parową.

Gazy wylotowe są schładzane i nasycone parą, gdy są wprowadzane do adsorberów. Niższe sekcje adsorberów są wypełnione węglem aktywnym, który jest impregnowany jodkiem potasu (KI) w celu ułatwienia konwersji H_2S do siarki elementarnej. Adsorbowana siarka jest stosowana do produkcji kwasu siarkowego, jak opisano w sekcji 12.7.4.2, po jej desorpcji przez CS_2 i późniejszym odparowaniu CS_2 oraz destylacji.

Górne sekcje absorbera są wykorzystywane do odzysku CS_2 . Gdy są nasycone, węgiel aktywowany jest regenerowany parą wodną. Mieszanina pary i CS_2 jest separowana przez kondensację i CS_2 jest bezpośrednio zawracany się do parku zbiorników. Pozostały w wodzie CS_2 jest odpędzany.

Powietrze wylotowe z odpędzania jest zawracane do adsorbera.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja emisji CS_2 i zużycie ze względu na recycling

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak danych.

Dane operacyjne

Dane operacyjne przykładowego zakładu:

- wejście CS_2 : 5 - 15 g/m^3
- wyjście CS_2 : <150 mg/m^3
- wyjście H_2S : <5 mg/m^3
- efektywność usuwania CS_2 : 96 - 98 % .

Stosowalność

Stosowalne do gazów odpadowych zawierających rozpuszczalniki.

Ekonomia

Niedostępne.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Lenzing, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004].

12.7.4 Odsiarczanie z produkcją H_2SO_4

Przy wysokich stężeniach związków siarki w powietrzu wylotowym (> 0,5% obj.), istnieje szerszy wybór dostępnych technik. W praktyce często wybierane jest spalanie powietrza wylotowego poprzez utlenianie katalityczne do kwasu siarkowego. Proces ten jest opłacalny tylko wtedy, jeśli kwas może być produkowany w pożądanym stężeniach.

12.7.4.1 Mokry proces katalityczny (pojedyncza warstwa katalizatora)

Opis

W przykładowym zakładzie przetwarzany jest przepływ powietrza wylotowego wynoszący ok. 22000 Nm^3 / h , pochodzący z przetwarzania gazów odlotowych z czterech głównych źródeł emisji (siarkowanie, roztwór, odgazowanie próżniowe, przygotowanie kąpieli prężdźalniczej) jest traktowany. Gazy te zawierają ok. 2,4 $\text{g} * \text{Nm}^{-3}$ H_2S i 2,3 do 2,4 $\text{g} * \text{Nm}^{-3}$ CS_2 . Gazy są

spalane do SO_2 w temp. pomiędzy 350 i 400 °C na katalizatorze z metalu szlachetnego i następnie utleniane do SO_3 , w jednym kroku na mokrym katalizatorze (V_2O_5). Gazy zawierające SO_3 są kondensowane przy 250 °C, co prowadzi do około 88% kwasu siarkowego. Pozostały kwas siarkowy i aerozole są usuwane mokrym elektrofiltrem. W obiekcie produkuje się ok. 200 l kwasu siarkowego / h, który jest wykorzystywany do procesu przędzenia.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja emisji CS_2 i H_2S .

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- wzrost emisji SO_2
- kwas siarkowy jest zawracany do procesu.

Dane operacyjne

- emisje resztkowe SO_x (jako SO_2) sumują się do ok. 100 - 190 mg/Nm^3 .
- Pozostały CS_2 jest zgłaszany na 5 mg/Nm^3 , zaś H_2S jest niewykrywalny w gazach wylotowych
- wskaźnik konwersji wynosi 99 %
- z dodatkowym przetwarzaniem H_2O_2 gazów odlotowych, osiągalne jest 50 mg/Nm^3 SO_2 .

Stosowalność

Szczególnie stosowalne dla strumieni gazu z CS_2 i H_2S > 5 g dla całkowitego Nm^3 , jak wyemitowano w siarkowaniu, roztworze, odgazowaniu próżniowym i przygotowywaniu kąpieli przędzalniczej.

Ekonomia

Niedostępne.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe, prawne i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Glanzstoff, Austria.

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004], [41, Lenzing-Technik], [43, Glanzstoff].

12.7.4.2 Mokry – suchy, katalityczny proces podwójnego kontaktu

Opis

W tym procesie gaz odlotowy z produkcji włókien (ok. 40 - 45% obj. H_2S i ok. 10 - 15% obj. CS_2) jest spalany. Proces ten może działać z siarką elementarną, jak również z gazami o wysokim stężeniu.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja emisji CS_2 i SO_2 .

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Kwas siarkowy jest zawracany do procesu.

Dane operacyjne

- emisje SO_2 : 500 mg/Nm^3
- wskaźnik konwersji SO_2 do SO_3 : 99.8 %

Stosowalność

Stosowalne do wysoko obciążonych gazów wylotowych.

Ekonomia

Niedostępne.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe, prawne i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Lenzing, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004].

12.7.5 Odzyskiwanie siarczanu z kąpieli przedzalniczych

Opis

Siarczan sodu może być krystalizowany do postaci soli Glaubera. Dlatego roztwór kąpieli przedzalniczej jest doprowadzany do zagęszczaczy wielostopniowych w celu podniesienie stężenia Na_2SO_4 . Tam woda jest odparowywana do punktu nasycenia i następuje krystalizacja.

Przez rekrytalizację w naczyniach topienia i odparowanie krystalicznej wody w krystalizatorach, uzyskuje się pulpę z siarczanu sodu.

Pulpa ta jest odwirowywana i suszona w temperaturze 450 °C w wieży suszącej przez ogrzewanie bezpośrednie za pomocą palnika na gaz ziemny. Inną techniką suszenia jest wykorzystanie suszarki bębnowej i późniejsza separacja w cyklonie.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja emisji siarczanu.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Uzyskany Na_2SO_4 może być sprzedany jako produkt uboczny.

Dane operacyjne

Brak danych.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne do redukcji siarczanu. Jeśli wymagana jest dalsza redukcja siarczanu, wtedy można zastosować technikę opisaną w sekcji 12.7.7.

Ekonomia

Niedostępne.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i prawne.

Przykładowe zakłady

Lenzing and Glanzstoff, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004].

12.7.6 Przetwarzanie strumieni ścieków zawierających $ZnSO_4$.**Opis**

Zn z innych roztworów zawierających $ZnSO_4$ jest eliminowany przez przeprowadzenie ścieków poprzez dwu- lub trzy-stopniową neutralizację, gdzie wartość pH jest podnoszona z 4 do 10 przez mleko wapienne.

Cynk wytrąca się jako wodorotlenek ($Zn(OH)_2$) i jest separowany w późniejszej sedymentacji. Osad ten, który składa się z wodorotlenku cynku i nadmiarowego wapna, jest zagęszczany w zagęszczaczach i odwodniany w wirówkach lub prasach z komorą filtracyjną. Po zakończeniu procesu odwadniania, sucha substancja ma około 50 - 55% pierwotnej wagi ze wskaźnikiem cynku wynoszącym odpowiednio 10 - 15 i 8 - 10%, w zależności od zastosowanej techniki odwadniania.

W drugim etapie można zastosować H_2S w celu dalszego wytrącenia Zn jako ZnS .

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja Zn ze ścieków.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Należy wziąć pod uwagę przetwarzanie osadu z wytrącania.

Dane operacyjne

Korzystając z pierwszego etapu tej techniki, można zredukować stężenie cynku w ściekach z odpowiednio 35 do <1 mg / l i 350 g / t, przed centralną oczyszczalnią ścieków. Korzystając z obu etapów, stężenie Zn w ściekach zostaje zredukowane do odpowiednio $<0,2$ mg / l i 15 g / t.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne.

Ekonomia

Niedostępne.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe i prawne.

Przykładowe zakłady

Lenzing and Glanzstoff, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004].

12.7.7 Beztlenowa redukcja siarczanu**Opis**

W reaktorze beztlenowym, siarczan jest zredukowany do H_2S przez mikroorganizmy. Znaczna część gazu jest przenoszona z fazą ciekłą do zbiornika napowietrzania. Reszta H_2S znajduje się w fazie gazowej. Część rozpuszczonego H_2S jest zawracana do flokulacji Zn jak ZnS jak opisano w sekcji 12.7.6. W strefie aeracji H_2S jest ponownie starannie utleniany z określonymi ilościami tlenu, aby uzyskać siarkę elementarną, która jest zrzucana z procesu czyszczenia z nadmiarem osadu. Pozostałe ścieki są łączone ze ściekami komunalnymi i przemysłowymi i przetwarzane.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja siarczanu ze ścieków.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

H₂S wytworzony za pomocą redukcji beztlenowej jest używany do wytrącania Zn.

Dane operacyjne

Niedostępne.

Stosowalność

Stosowalne do redukcji siarczanu w ściekach zrzucanych do wrażliwych cieków wodnych.

Ekonomia

Niedostępne.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy prawne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Lenzing, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004]

12.7.8 Przetwarzanie odpadów innych niż niebezpieczne

Opis

Odpady stałe inne niż niebezpieczne, z produkcji włókien wiskozowych są wykorzystywane do produkcji pary i energii. Składają się głównie z osadów ściekowych (pierwotnych i aktywowanych).

Odpady te są spalane w spalarniach ze złożem fluidalnym.

Popioły ze produkcji włókien wiskozowych są wykorzystywane do odzysku materiałowego, np. w przemyśle cementowym.

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Redukcja odpadów i paliwa.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zredukowane zostaje zużycie paliw do produkcji pary i energii.

Dane operacyjne

Niedostępne.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne. Limity są wyznaczone przez Dyrektywę w Sprawie Spalania Odpadów

Ekonomia

Niedostępne.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy ekonomiczne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

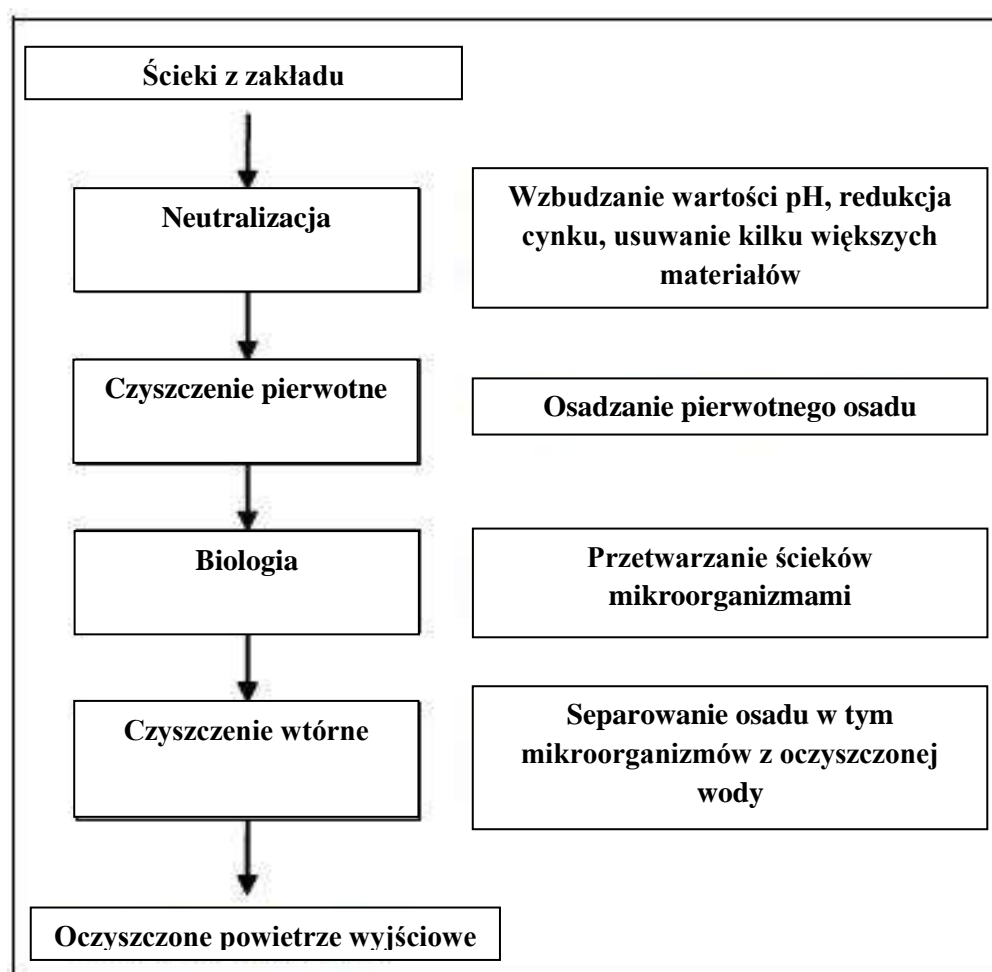
Lenzing, AT.

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004].

12.7.9 Biologiczne przetwarzanie ścieków**Opis**

Po redukcji siarczanów i cynku w ściekach, są one przenoszone do biologicznej oczyszczalni ścieków. Na rysunku 12.3 pokazano schematyczny obraz przetwarzania ścieków. Zgromadzone nadmiarowe osady z różnych sedymentacji są mechanicznie odwadniane do 35 - 50% suchej substancji i spalane w złożu fluidalnym. Woda poprasowa jest również zbierana i łączona ze ściekami z oczyszczalni.



Rysunek 12.3: Schematyczny obraz biologicznego przetwarzania ścieków

[43, Glanzstoff].

Osiągnięte korzyści środowiskowe

- redukcja ChZT
- eliminacja resztkowego siarkowodoru i Zn.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Należy wziąć pod uwagę przetwarzanie osadów ściekowych..

Dane operacyjne

Osiągnięto następujące wartości emisji:

- ChZT <20 mg/l.

Stosowalność

Powszechnie stosowalne.

Ekonomia

Niedostępne.

Sily napędowe dla wdrożenia

Względy ekonomiczne i środowiskowe.

Przykładowe zakłady

Lenzing i Glanzstoff, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004].

13 NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI

W celu lepszego zrozumienia tego rozdziału i jego zawartości, uwaga czytelnika jest kierowana z powrotem do przedmowy do niniejszego dokumentu, a w szczególności sekcji piątej przedmowy: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki i związane emisje i / lub poziomy zużycia lub zakresy poziomów, przedstawione w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego, obejmującego następujące etapy:

- określenie kluczowych zagadnień dotyczących ochrony środowiska dla sektora
- badanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień
- określenie poziomów najlepszej wydajności środowiskowej na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie
- badanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane, takich jak koszty, skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska i główne siły napędowe, zaangażowane w realizację techniki
- wybór najlepszych dostępnych technik (BAT) i związanych emisji i / lub zużycia dla tego sektora w sensie ogólnym, wszystko zgodnie z Artykułem 2 (11) i Załącznikiem IV do Dyrektywy.

Opinia ekspercka wydana przez Europejskie Biuro IPPC i właściwą Techniczną Grupę Roboczą (TWG) odegrała kluczową rolę w każdym z tych etapów i sposobie, w jaki informacje są tutaj przedstawione.

Na podstawie niniejszej oceny, w rozdziale tym prezentowane są techniki oraz o ile to możliwe poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT i które uznawane są za właściwe dla sektora jako całości oraz w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną wydajność niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami”, należy to rozumieć w ten sposób, że takie poziomy reprezentują wydajność środowiskową, jaką można przewidywać w wyniku zastosowania, w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści, nieodłącznych w obrębie definicji BAT. Jednak nie są one wartościami dopuszczalnymi emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach może być technicznie możliwe osiągnięcie lepszych poziomów emisji lub zużycia, ale ze względu na koszty lub rozważania cross-media (skutki oddziaływania na środowisko), nie są one uważane za właściwe jako BAT dla sektora jako całości. Jednak takie poziomy mogą być uznane za uzasadnione w szczególnych przypadkach, gdzie istnieją specjalne siły napędowe.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane wraz z określonymi warunkami odniesienia (np.: okresami uśredniania).

Koncepcję „poziomów związanych z BAT” opisaną powyżej, należy odróżnić od pojęcia „osiągalny poziom” używanego gdzie indziej w tym dokumencie. Tam gdzie poziom jest opisany jako „osiągalny” przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, to powinno to być rozumiane tak, iż można oczekiwać osiągnięcia poziomu w ciągu znacznego okresu czasu w dobrze utrzymywanej i prowadzonej instalacji lub procesie, stosując te techniki.

Dostępne dane dotyczące kosztów zostały podane razem z opisem techniki przedstawionym w poprzednim rozdziale. Dają one przybliżony wskaźnik wielkości związanych z tym kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał konkretnej sytuacji, uwzględniając, na przykład, podatków, opłat oraz właściwości technicznych danej instalacji. W tym dokumencie nie jest możliwa pełna ocena takich czynników, które są specyficzne dla obiektu. W przypadku braku danych dotyczących kosztów,

wtedy wnioski na temat rentowności ekonomicznej technik są formułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Zakłada się, że ogólne BAT w tym rozdziale są punktem odniesienia, względem którego należy oceniać obecną wydajność istniejącej instalacji lub oceniać propozycję dla nowej instalacji. W ten sposób będą one pomocne w określaniu właściwych „opartych na BAT” warunków dla instalacji lub ustanowienia ogólnych wiążących zasad zgodnie z Art 9 (8). Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być tak zaprojektowane, aby osiągać lub nawet przekraczać przedstawione tutaj ogólne poziomy BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby dążyć do ogólnych poziomów BAT bądź osiągać lepsze rezultaty, z zastrzeżeniem technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w każdym przypadku.

Dokumenty referencyjne BAT nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają na celu udzielić informacji dla wytycznych przemysłu, państw członkowskich i społeczeństwa nt. osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie, dopuszczalne wartości dla jakiegokolwiek przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów Dyrektywy IPPC oraz uwarunkowań lokalnych.

Interfejs z BREF na CWW [31, UBA, 2004]

BREF dot. „Wspólnych systemów zarządzania/przetwarzania gazów odpadowych i ścieków w sektorze chemicznym” opisuje techniki, które są powszechnie stosowane w całym spektrum przemysłu chemicznego. Szczegółowe opisy technik odzysku lub redukcji emisji można znaleźć w BREF dot. CWW. Poziomy emisji związane z BAT, pochodzące z technik końca rury (ograniczanie zanieczyszczeń na miejscu) opisane w BREF CWW muszą być zatem uznane za BAT wszędzie tam, gdzie techniki te są stosowane w branży polimerów.

Przepływ masowy i poziomy stężenia

W tym rozdziale, w którym poziomy emisji związane z ogólnymi BAT podane są zarówno w zakresie stężenia, jak i przepływu masowego, ten, który stanowi większą ilość w określonym przypadku jest przewidywany jako referencyjny BAT. Wszystkie poziomy emisji związane z BAT, odnoszą się do całkowitej emisji, w tym zarówno ze źródeł punktowych, jak i emisji nieorganizowanych.

Zrozumienie zastosowania BAT opisanych w niniejszym rozdziale

Dokument ten dotyczy różnych rodzajów polimerów (np. polietylenu, poliesteru). BAT, które są wymienione w tym rozdziale obejmują ogólne BAT (patrz Sekcja 13.1) i konkretne BAT (patrz Sekcje 13,2 do 13,10) dla różnych polimerów objętych niniejszym dokumentem. W tabeli 13.1 podano program dla określenia BAT dla polimeru. Ogólne BAT to takie, które są uznane za powszechnie stosowalne do wszystkich typów instalacji polimerów. BAT określone dla polimerów to takie, które są uważane za specyficzne BAT dla instalacji zajmujących się głównie lub całkowicie niektórymi rodzajami polimeru.

Dlatego w określaniu BAT, należy rozważyć zarówno ogólne, jak również specyficzne techniki (patrz tabela 13.1).

Ogólne BAT Jak opisane w sekcji 13.1	plus	Określone BAT dla polimeru	
		Poliolefiny - Sekcja 13.2	
		Polistyren - Sekcja 13.3	
		PVC - Sekcja 13.4	
		Poliester nienasycony - Sekcja 13.5	
		ESBR - Sekcja 13.6	
		Kauczuki polimeryzowane w roztworze, zawierające butadien - Sekcja 13.7	
		Poliamidy - Sekcja 13.8	
		Włókna polietylenu tereftalanowego - Sekcja 13.9	
		Włókna wiskozy - Sekcja 13.10	

Tabela 13.1: Jak łączyć BAT opisane w tym rozdziale dla różnych polimerów.

Należy pamiętać, że dla włókien poliamidowych i PET, wymiana informacji nie pozwoliła na wnioski dotyczące określonych BAT i poziomów BAT, dlatego za obowiązujące BAT dla tych polimerów uznawane są ogólne BAT, zaś za obowiązujące poziomy BAT uznawane są te z BREF CWW.

Ponieważ wyczerpujące ujęcie tematu nie jest możliwe oraz ze względu na dynamiczny charakter tej branży i chwilowy charakter tego dokumentu, nie można wykluczyć istnienia dodatkowych technik nieopisanych w tym dokumencie, ale które spełniają lub przekraczają ustanowione w tym rozdziale poziomy BAT.

13.1 Ogólne BAT

Uważa się, że generalnie dla każdej instalacji polimerów, połączenie BAT wymienionych tutaj (sekcja 13.1), wraz z określonymi BAT dla danego typu polimeru, wymienionymi w sekcjach 13,2 do 13,10 stanowią punkt wyjścia dla procesu określenia odpowiednich lokalnych technik i warunków. Praktycznym celem jest zatem lokalna optymalizacja w warunkach instalacji, z uwzględnieniem niniejszych wytycznych BAT i innych czynników lokalnych.

Dlatego też, w połączeniu z dodatkowymi, określonymi BAT, wymienionymi w dalszej części tego rozdziału, w celu zapewnienia poziomów wydajności, które są ogólnie zgodne z BAT, Najlepsze Dostępne Techniki dla produkcji polimerów są następujące:

1. BAT ma na celu wdrożenie i stosowanie zasad Systemu Zarządzania Środowiskowego

Pewna liczba technik zarządzania środowiskowego jest określana jako BAT. Zakres (np. poziom szczegółowości) i charakter SZŚ (np. standaryzowane lub niestandaryzowane) będzie ogólnie związany z charakterem, skalą i złożonością instalacji, oraz zakresem oddziaływania na środowisko jaki może posiadać.

System Zarządzania Środowiskowego (SZŚ) zawiera, stosownie do indywidualnych okoliczności, następujące funkcje:

- definicję polityki ochrony środowiska dla instalacji, określoną przez najwyższe kierownictwo (zobowiązanie najwyższego kierownictwa jest uważane za warunek wstępny udanego stosowania innych funkcji SZŚ)
- planowanie i ustanowienie niezbędnych procedur
- wdrożenie procedur, zwracając szczególną uwagę na
 - strukturę i odpowiedzialność
 - szkolenie, świadomość i kompetencje

- komunikację
 - zaangażowanie pracowników
 - dokumentację
 - efektywne sterowanie procesem
 - program utrzymania
 - gotowość i reagowanie na sytuacje awaryjne
 - zapewnienie przestrzegania przepisów dotyczących ochrony środowiska.
- sprawdzenie wydajności i podejmowanie działań korygujących, zwracając szczególną uwagę na:
 - działania korygujące i zapobiegawcze
 - prowadzenie zapisów
 - niezależny (w miarę możliwości) audyt wewnętrzny w celu ustalenia, czy system zarządzania środowiskowego jest zgodny z zaplanowanymi ustaleniami i został właściwie wdrożony i utrzymywany.
 - przegląd przez najwyższe kierownictwo

Kolejne trzy cechy, które mogą stopniowo uzupełniać powyższe, uważane są za środki wspierające. Jednak ich brak nie jest generalnie sprzeczny z BAT. Te trzy dodatkowe etapy to:

- zbadanie i zatwierdzenie systemu zarządzania i procedur audytu, przez akredytowaną jednostkę certyfikującą lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ
- przygotowanie i publikacja (i ewentualnie zewnętrzna walidacja) regularnych raportów środowiskowych, opisujących wszystkie istotne aspekty środowiskowe instalacji, pozwalając porównania rok po roku, w odniesieniu do celów i zadań środowiskowych, a także z benchmarkami sektora (w miarę potrzeb)
- wdrażanie i przestrzeganie międzynarodowo przyjętego, dobrowolnego systemu, takiego jak EMAS i EN ISO 14001:1996. Ten dobrowolny krok może zapewnić wyższą wiarygodność SZŚ. W szczególności EMAS, który ucieleśnia wszystkie wyżej wymienione funkcje, daje wyższą wiarygodność. Jednakże, niestandardyzowane systemy mogą być w zasadzie równie skuteczne pod warunkiem, że są odpowiednio zaprojektowane i wdrożone.

Szczególnie dla przemysłu polimerowego, ważne jest również, aby rozważyć następujące możliwości cech SZŚ:

- wpływ na środowisko ewentualnego wycofania z eksploatacji jednostki, już na etapie projektowania nowego zakładu
- rozwój czystszych technologii
- tam gdzie to możliwe, zastosowanie regularnego benchmarkingu sektorowego, w tym efektywności energetycznej i działań oszczędzających energię, wybór surowców, emisji do powietrza, zrzutów do wody, zużycia wody i wytwarzania odpadów.

2. BAT mają na celu zmniejszenie emisji niezorganizowanych, dzięki zaawansowanej konstrukcji urządzeń (patrz sekcja 12.1.2.).

Rezerwy techniczne mające w celu zapobieganie i minimalizację niezorganizowanych emisji zanieczyszczeń powietrza obejmują:

- korzystanie z zaworów mieszkowych lub podwójnych uszczelnień ciśnieniowych lub równie efektywnych urządzeń. Zawory mieszkowe są szczególnie zalecane dla usług wysoce toksycznych
- pompy napędzane magnetycznie lub pompy hermetyczne lub pompy z podwójnymi uszczelkami i ciekłą barierą
- sprężarki napędzane magnetycznie lub sprężarki hermetyczne lub sprężarki stosujące podwójne uszczelki i ciekłą barierę

- mieszadła napędzane magnetycznie lub mieszadła hermetyczne lub mieszadła z podwójnymi uszczelkami i ciekłą barierą
- minimalizacja liczby kołnierzy (złącz)
- skuteczne uszczelki
- zamknięte systemy pobierania próbek
- odprowadzanie zanieczyszczonych ścieków w układach zamkniętych
- zbieranie zawartości odpowietrzników.

W przypadku nowych instalacji, techniki te muszą być brane pod uwagę w fazie projektowania instalacji. Dla istniejących jednostek, są one wdrażane krok po kroku w następstwie rezultatów technik opisanych w sekcji 12.1.3 oraz sekcji 12.1.4 (patrz BAT 3 i 4).

- 3. BAT mają na celu przeprowadzenie oceny strat niezorganizowanych oraz pomiaru w celu sklasyfikowania elementów pod względem typu, obsługi i warunków procesu, aby zidentyfikować elementy z największym potencjałem dla strat niezorganizowanych (patrz sekcja 12.1.3).**
- 4. BAT mają na celu ustanowienie i utrzymanie monitoringu i utrzymania sprzętu (M&M) i / lub programu wykrywania nieszczelności i napraw (LDAR), (patrz rozdział 12.1.4) na podstawie bazy danych komponentów i obsługi w połączeniu z oceną i pomiarem strat niezorganizowanych (patrz sekcja 12.1.3).**
- 5. BAT mają na celu zmniejszenie emisji pyłów (patrz sekcja 12.1.5) za pomocą kombinacji następujących technik:**
 - przenoszenie fazy gęstej jest bardziej skuteczne w zapobieganiu emisjom pyłu niż przenoszenie fazy rozcieńczonej
 - obniżenie prędkości w układach przenoszenia fazy rozcieńczonej do możliwie jak najniższych wartości
 - zmniejszenie wytwarzania pyłu w liniach przenoszących poprzez obróbkę powierzchniową i odpowiednie osiowanie rur
 - zastosowanie cyklonów i/lub filtrów w wylotach powietrza z urządzeń odpylających. Używanie układów filtrów tkaninowych jest bardziej efektywne, zwłaszcza w przypadku drobnego pyłu
 - zastosowanie płuczek wodnych [27, Komentarze TWG, 2004].
- 6. BAT mają na celu ograniczenie ilość uruchomień i zatrzymań zakładu (patrz sekcja 12.1.6) w celu uniknięcia emisji szczytowych i ogólnego zmniejszenia zużycia (np. energii, monomerów na tonę produktu).**
- 7. BAT mają na celu zabezpieczenie zawartości reaktora w przypadku zatrzymania awaryjnego (np. za pomocą systemów powstrzymujących, patrz sekcja 12.1.7).**
- 8. BAT mają na celu poddanie recyklingowi powstrzymanego materiału z BAT 7 lub użycie go jako paliwa.**
- 9. BAT mają na celu zapobieżenie zanieczyszczeniu wody poprzez odpowiednią konstrukcję rurociągów i materiałów (patrz sekcja 12.1.8).**

Aby ułatwić kontrolę i naprawy, systemami odprowadzania ścieków w nowych zakładach i modernizacji są, np.

- rury i pompy umieszczone nadziemnie
- rury umieszczone w kanałach dostępnych dla kontroli i naprawy.

10. BAT mają na celu zastosowanie oddzielnych systemów zbierania ścieków (patrz sekcja 12.1.8) dla:

- zanieczyszczonych ścieków technologicznych
- potencjalnie skażonej wody z przecieków i innych źródeł, w tym wody chłodzącej i spływów powierzchniowych z terenów zakładu przetwórczego itp.
- nieskażonej wody.

11. BAT mają na celu przetwarzanie przepływów powietrza oczyszczającego, pochodzących z odgazowania silosów i odpowietrzników reaktora (patrz sekcja 12.1.9) przy użyciu jednej lub więcej z następujących technik:

- recykling
- utlenianie termiczne
- utlenianie katalityczne
- spalanie (tylko nieciągłe przepływy).

W niektórych przypadkach stosowanie technik adsorpcyjnych może być również uznane za BAT.

12. BAT mają na celu również stosowanie systemów spalania w pochodniach do przetwarzania emisji nieciągłych z układu reaktora (patrz sekcja 12.1.10)

Spalanie w pochodni emisji nieciągłych z reaktorów jest uznawane za BAT, jeżeli emisje te nie mogą być zawrócone do procesu lub wykorzystywane jako paliwo (patrz BAT 7 powyżej).

13. BAT mają na celu zastosowanie (w miarę możliwości) mocy i pary z zakładów kogeneracji (patrz sekcja 12.1.11)

Instalacja kogeneracji jest zazwyczaj instalowana, gdy zakład korzysta z wyprodukowanej pary lub gdy jest dostępne wyjście (odbiór) dla wytwarzanej pary. Wytworzona energia elektryczna może być wykorzystana przez zakład lub wysyłana na zewnątrz.

14. BAT mają na celu odzysk ciepła reakcji poprzez wytwarzanie pary niskociśnieniowej (patrz sekcja 01.12.12) w procesach lub zakładach, tam gdzie są dostępni wewnętrzni lub zewnętrzni konsumenci pary niskociśnieniowej.

15. BAT mają na celu ponowne wykorzystanie potencjalnych odpadów z instalacji polimerów (patrz sekcja 12.1.15)

Ogólnie rzecz biorąc, ponowne wykorzystanie potencjalnych odpadów jest faworyzowane względem składowania na wysypisku.

16. BAT mają na celu zastosowanie systemów inspekcji rurociągów tłokami inteligentnymi (pigging) w zakładach produkujących wiele produktów z płynnymi surowcami i produktami (patrz sekcja 12.1.16)

17. BAT mają na celu zastosowanie bufora na etapie poprzedzającym oczyszczalnię ścieków, w celu osiągnięcia stałej jakości ścieków (patrz sekcja 12.1.17)

Dotyczy to wszystkich procesów wytwarzających ścieki, takich jak PVC i ESBR.

18. BAT mają na celu efektywne przetwarzanie ścieków (patrz sekcja 12.1.18)

Przetwarzanie ścieków może być przeprowadzane w centralnym zakładzie lub w zakładzie poświęconym specjalnym czynnościom. W zależności od jakości ścieków, wymagana jest dodatkowa, dedykowana obróbka wstępna.

13.2BAT dla produkcji poliolefin

W uzupełnieniu do ogólnych BAT (patrz sekcja 13.1), do produkcji poliolefin, należy wziąć pod uwagę następujące BAT.

1. BAT mają na celu odzyskanie monomerów ze sprężarek tłokowych w procesach LDPE (patrz sekcja 12.2.1), aby:

- zawrócić je do procesu i/lub
- wysłać je do utleniacza termicznego.

2. BAT mają na celu zbieranie gazów odlotowych z wycłaczarek (patrz sekcja 12.2.2)

Gazy odlotowe z sekcji wycłaczania (tylna uszczelka wycłaczarki) w produkcji LDPE mają dużą zawartość LZO. Poprzez odsysanie oparów z sekcji wycłaczania, zmniejszona zostaje emisja monomerów. Skuteczność usuwania wynosi > 90%.

3. BAT mają na celu obniżenie emisji z sekcji wykończenia i przechowywania (patrz sekcja 12.2.3)

Aby zmniejszyć emisje z procesów wykończenia i przechowywania LDPE, BAT stanowią:

- prowadzenie niskociśnieniowego naczynia separującego (LPS) przy minimalnym ciśnieniu, w sposób opisany w sekcji 12.2.3.1 i / lub
- wybór rozpuszczalnika, jak opisano w sekcji 12.2.3.4 oraz
- wycłaczanie z odgazowaniem związków lotnych jak opisano w sekcji 12.2.3.5 lub
- przetwarzanie powietrza oczyszczającego z silosów odgazowujących jak opisano w sekcji 12.2.3.6.

W celu zredukowania emisji z wykańczania i przechowywania w niskociśnieniowych procesach zawieszinowych, BAT stanowią:

- zastosowanie systemów przepłukiwania azotem w pętli zamkniętej, w sposób opisany w sekcji 12.2.3.1 oraz
- optymalizacja procesu odpędzania, jak opisano w sekcji 12.2.3.2. Poprzez zoptymalizowanie odpędzania, zawartość monomeru w poliolefinach wytwarzanych z użyciem technologii niskociśnieniowych (PP, HDPE), zostaje zredukowana do poniżej 25% oraz
- recykling monomerów z procesu odpędzania, jak opisano w sekcji 12.2.3.2. Zamiast spalania w pochodni, monomery są zawracane do procesu produkcyjnego. Recyklingowi można poddać ok. 10 kg monomerów na tonę produktu oraz
- kondensacja rozpuszczalnika w sposób opisany w sekcji 12.2.3.3 oraz
- wybór rozpuszczalnika, jak opisano w sekcji 12.2.3.4.

Aby zmniejszyć emisje z wykańczania i przechowywania w procesach w fazie gazowej (LLDPE, HDPE, i PP), BAT stanowią:

- zastosowanie w systemach przepłukiwania azotem pętli zamkniętej, w sposób opisany w sekcji 12.2.3.1 oraz
- wybór rozpuszczalników i komonomeru jak opisano w sekcji 12.2.3.4 (tylko LLDPE).

Aby zmniejszyć emisje z wykańczania i przechowywania w procesach roztworowych LLDPE, BAT stanowią:

- kondensacja rozpuszczalnika w sposób opisany w sekcji 12.2.3.3 i / lub
- wybór rozpuszczalnika, jak opisano w sekcji 12.2.3.4 oraz
- wytłaczanie z odgazowaniem związków lotnych jak opisano w sekcji 12.2.3.5 lub
- przetwarzanie oczyszczonego powietrza z silosów odgazowujących, jak opisano w sekcji 12.2.3.6.

4. BAT mają na celu prowadzenie reaktora przy najwyższym możliwym stężeniu polimeru (patrz sekcja 12.2.4).

Poprzez zwiększenie stężenia polimeru w reaktorze, zostaje zoptymalizowana ogólna efektywność energetyczna procesu produkcji.

5. BAT ma na celu zastosowanie systemów chłodzących w pętli zamkniętej (patrz sekcja 12.2.6).

6. Biorąc pod uwagę BAT w sekcji 13.1 i 13.2, następujące poziomy emisji i zużycia są związane z BAT dla produkcji poliolefin.

LDPE	Jednostka na tonę produktu	BAT AEL
Zużycie		
Zużycie monomeru	kg	1006
Zużycie energii bezpośredniej *	GJ	Rura: 2.88 - 3.24** Autoklaw 3.24 - 3.60
Zużycie energii pierwotnej*	GJ	Rura: 7.2 - 8.1** Autoklaw: 8.1 - 9.0
Zużycie wody	m ³	1.7
Emisje do powietrza		
Emisje pyłu	g	17
Emisja LZO Nowe instalacje Istniejące instalacje	g	700 - 1100 1100 - 2100
Emisje do wody		
Emisje ChZT	g	19 - 30
Odpady		
Odpady obojętne	kg	0.5
Odpady niebezpieczne	kg	1.8 - 3

1. Energią bezpośrednią jest zużycie dostarczonej energii
 2. Energią pierwotną jest energia obliczona na powrót do paliw kopalnych. Dla obliczenia energii pierwotnej wykorzystano następujące wydajności: energia elektryczna: 40% i para: 90%. Duża różnica pomiędzy zużyciem energii bezpośredniej i energii pierwotnej, jest wynikiem wysokiego udziału energii elektrycznej w procesach LDPE
 3. Pył obejmuje cały pył, jak zgłoszono przez uczestników
 4. LZO obejmuje wszystkie węglowodory oraz inne związki organiczne, w tym emisje niezorganizowane
Odpady obojętne (przeznaczone na składowiska) w kilogramach na tonę produktu (kg/t)
 6. Odpady niebezpieczne (przeznaczone do przetwarzania lub spalania) w kilogramach na tonę produktu (kg/t)
- *Tylko energia dostarczona z zewnątrz
** Wyklucza potencjalny dodatni wpływ od 0 do 0,72 GJ / t dla pary niskociśnieniowej (w zależności od możliwości wysyłki na zewnątrz pary niskociśnieniowej).

Tabela 13.2: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji LDPE.

W odniesieniu do rentowności ekonomicznej, opisanych powyższej BAT dla istniejących zakładów z ograniczonym, pozostałym okresem eksploatacyjnym, dokonano rozróżnienia pomiędzy tymi istniejącymi i nowymi zakładami w odniesieniu do emisji LZO.

Kopolimery LDPE	Jednostka na tone produktu	BAT AEL
Zużycia		
Zużycie monomeru	kg	1020
Zużycie energii bezpośredniej	GJ	4.5
Zużycie energii pierwotnej	GJ	10.8
Zużycie wody	m ³	2.8
Emisje do powietrza		
Emisja pyłu	g	20
Emisja LZO	g	2000
Odpady		
Odpady obojętne	kg	1.3
Odpady niebezpieczne	kg	5
Produkcja kopolimerów wysokociśnieniowych będzie prowadzić do znacznie wyższego zużycia energii Produkcja kopolimeru o wysokim EVA (18 % w/w) może zwiększyć emisję LZO o 1500 g/tonę.		

Tabela 13.3: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL) związane z BAT dla produkcji kopolimerów LDPE.

Uwaga: Emisje LZO i ChZT zależą od różnych typów i poziomów komonomeru i są w zasadzie wyższe niż zgłaszane dla LDPE.

HDPE	Jednostka na tonę produktu	BAT AEL
Zużycia		
Zużycie monomeru	kg	1008
Zużycie energii bezpośredniej	GJ	Nowe instalacje 2.05 Istniejące instalacje 2.05 - 2.52
Zużycie energii pierwotnej	GJ	Nowe instalacje 4.25 Istniejące instalacje 4.25 - 5.36
Zużycie wody	m ³	1.9
Emisje do powietrza		
Emisja pyłu	g	56
Emisja LZO Nowe instalacje Istniejące instalacje	g	300 - 500 500 - 1800
Emisje do wody		
Emisja ChZT	g	17
Odpady		
Odpady obojętne	kg	0.5
Odpady niebezpieczne	kg	3.1
<ol style="list-style-type: none"> 1. Energią bezpośrednią jest zużycie dostarczonej energii 2. Energią pierwotną jest energia obliczona na powrót do paliw kopalnych. Dla obliczenia energii pierwotnej wykorzystano następujące wydajności: energia elektryczna: 40% i para: 90%. Duża różnica pomiędzy zużyciem energii bezpośredniej i energii pierwotnej, jest wynikiem wysokiego udziału energii elektrycznej w procesach LDPE 3. Pył obejmuje cały pył, jak zgłoszono przez uczestników. Emisje pyłu pochodzą głównie z suszenia proszku przed wytłaczaniem. 4. LZO obejmuje wszystkie węglowodory oraz inne związki organiczne, w tym emisje niezorganizowane 5. Odpady obojętne (przeznaczone na składowiska) w kilogramach na tonę produktu (kg/t) 6. Odpady niebezpieczne (przeznaczone do przetwarzania lub spalania) w kilogramach na tonę produktu (kg/t). 		

Tabela 13.4: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL) związane z BAT dla produkcji HDPE.

LLDPE	Jednostka na tonę produktu	BAT AEL
Zużycia		
Zużycie monomeru	kg	1015
Zużycie energii bezpośredniej	GJ	Nowe instalacje 2.08 Istniejące instalacje 2.08 - 2.45
Zużycie energii pierwotnej	GJ	Nowe instalacje 2.92 Istniejące instalacje 2.92 - 4.14
Zużycie wody	m ³	1.1
Emisje do powietrza		
Emisja pyłu	g	11
Emisja LZO Nowe instalacje Istniejące instalacje	g	200 - 500 500 - 700
Emisje do wody		
Emisje ChZT	g	39
odpady		
Odpady obojętne	kg	1.1
Odpady niebezpieczne	kg	0.8
<ol style="list-style-type: none"> 1. Energią bezpośrednią jest zużycie dostarczonej energii 2. Energią pierwotną jest energia obliczona na powrót do paliw kopalnych. Dla obliczenia energii pierwotnej wykorzystano następujące wydajności: energia elektryczna: 40% i para: 90% 3. Pył obejmuje cały pył, jak zgłoszono przez uczestników 4. LZO obejmuje wszystkie węglowodory i inne związki organiczne w tym emisje nieorganiczne. Emisje LZO zależą od rodzaju komonomeru (200 ppm dla 1-butenu oraz 500 ppm dla 1-oktenu) 5. Odpady obojętne (przeznaczone na składowiska) w kilogramach na tonę produktu (kg/t) 6. Odpady niebezpieczne (przeznaczone do przetwarzania lub spalania) w kilogramach na tonę produktu (kg/t). 		

Tabela 13.5: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL) związane z BAT dla produkcji LLDPE.

13.3BAT dla produkcji polistyrenu

W uzupełnieniu do ogólnych BAT (patrz sekcja 13.1), dla produkcji polistyrenu należy wziąć pod uwagę następujące BAT:

1. BAT mają na celu redukcję i kontrolę emisji z przechowywania (patrz sekcja 12.3)

BAT mają na celu użycie jednej z następujących technik:

- zmniejszenie zróżnicowania poziomów
- linie wyrównawcze gazu
- pływające dachy (tylko duże zbiorniki)
- zainstalowane skraplacze
- odzysk z odpowietrzników do przetwarzania.

2. BAT mają na celu odzysk wszystkich strumieni oczyszczających i zawartości odpowietrzników reaktora (patrz sekcja 12.3)

Strumienie oczyszczające są używane jako oleje napędowe lub przetwarzane za pomocą utleniaczy termicznych, które mogą być używane do odzysku ciepła i produkcji pary.

3. BAT mają na celu zbieranie i przetwarzanie powietrza wylotowego z granulowania (patrz sekcja 12.3)

Zazwyczaj powietrze odessane z sekcji granulowania jest przetwarzane razem z zawartością odpowietrzników reaktora oraz strumieniami oczyszczającymi. Odnosi się to tylko do procesów GPPS i HIPS.

4. BAT mają na celu ograniczenie emisji z przygotowania procesów EPS (patrz sekcja 12.3)

BAT mają na celu użycie jednej z następujących lub równoważnych technik:

- linie wyrównawcze oparów
- skraplacze
- odzysk zawartości odpowietrzników do odzysku.

5. BAT mają na celu redukcję emisji z systemu rozpuszczania w procesach HIPS (patrz sekcja 12.3)

BAT mają na celu użycie jednej z następujących lub równoważnych technik:

- cyklony do separacji powietrza z przenośników
- systemy pompowe do wysokiego zagęszczenia
- systemy ciągłego rozpuszczania
- linie wyrównawcze oparów
- odzysk zawartości odpowietrzaczy do przetwarzania
- skraplacze.

6. Biorąc pod uwagę BAT w sekcjach 13.1 i 13.3, następujące poziomy emisji i zużycia są związane z BAT dla produkcji polistyrenu:

GPPS	Jednostka na tonę produktu	BAT AEL
Emisje powietrza		
Pył	g	20
LZO, ogółem	g	85
Emisje wody		
ChZT	g	30
Zawiesina ciał stałych	g	10
Węglowodory ogółem	g	1.5
Ścieki	t	0.8
Woda oczyszczająca wieży chłodzącej	t	0.5
Odpady		
Niebezpieczne	kg	0.5
Inne niż niebezpieczne	kg	2
Zużycia		
Energia ogółem	GJ	1.08
Styren	t	0.985
Olej mineralny	t	0.02
Woda chłodząca (obwód zamknięty)	t	50
Woda technologiczna	t	0.596
Azot	t	0.022
Rozcieńczalnik	t	0.001
Dodatki	t	0.005
1	Wartości emisji w wodzie są mierzone po przetworzeniu. Zakład przetwarzania ścieków może znajdować się wewnątrz obiektu lub w scentralizowanej lokalizacji.	
2	Nie wliczając wody oczyszczającej wieży chłodzącej	
3	Odpady niebezpieczne (przeznaczone do składowania lub spalania) w kilogramach na tonę produktu (kg/t)	
4	Odpady obojętne (przeznaczone na składowiska) w kilogramach na tonę produktu (kg/t)	

Tabela 13.6: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji GPPS.

HIPS	Jednostka na tonę produktu	BAT AEL
Emisje powietrza		
Pył	g	20
LZO, ogółem	g	85
Emisje wody		
ChZT	g	30
Zawiesina ciał stałych	g	10
Węglowodory ogółem	g	1.5
Ścieki	t	0.8
Woda oczyszczająca wieży chłodzącej	t	0.6
Odpady		
Niebezpieczne	kg	0.5
Inne niż niebezpieczne	kg	3
Zużycia		
Energia ogółem	GJ	1.48
Styren	t	0.915
Olej mineralny	t	0.02
Kauczuk	t	0.07
Woda chłodząca (obwód zamknięty)	t	50

Woda technologiczna	t	0.519
Azot	t	0.010
Rozcieńczalnik	t	0.001
Dodatki	t	0.005
1	Wartości emisji w wodzie są mierzone po przetworzeniu. Zakład przetwarzania ścieków może znajdować się wewnątrz obiektu lub w scentralizowanej lokalizacji.	
2	Nie wliczając wody oczyszczającej wieży chłodzącej	
3	Odpady niebezpieczne (przeznaczone do składowania lub spalania) w kilogramach na tonę produktu (kg/t)	
4	Odpady obojętne (przeznaczone na składowiska) w kilogramach na tonę produktu (kg/t)	

Tabela 13.7: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji HIPS.

EPS	Jednostka na tone produktu	BAT AEL
Emisje powietrza		
Pył	g	30
LZO w tym pentan ze źródeł punktowych ¹	g	450 - 700
Emisje wody		
ChZT	g	
Ogółem substancji stałych	g	
Ogółem węglowodorów	g	
Rozpuszczonych substancji stałych	g	0.3
Ścieki	t	5
Woda oczyszczająca wieży chłodzącej	t	1.7
Fosforan jako P ₂ O ₅	g	
Odpady		
Niebezpieczne	kg	3
Inne niż niebezpieczne	kg	6
Zużycia		
Energia ogółem	GJ	1.8
Styren	t	0.939
Pentan	t	0.065
Woda chłodząca (obwód zamknięty)	t	17
Woda technologiczna	t	2.1
Azot	t	0.01
Dodatki	t	0.03
1	Bez emisji z przechowywania	
2	Wartości emisji w wodzie są mierzone po przetworzeniu. Zakład przetwarzania ścieków może znajdować się wewnątrz obiektu lub w scentralizowanej lokalizacji.	
3	Odpady niebezpieczne (przeznaczone do składowania lub spalania) w kilogramach na tonę produktu (kg/t)	
4	Odpady obojętne (przeznaczone na składowiska) w kilogramach na tonę produktu (kg/t)	

Tabela 13.8: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji EPS.

13.4 BAT dla produkcji PVC

W uzupełnieniu do ogólnych BAT (patrz sekcja 13.1), dla produkcji PVC, należy wziąć pod uwagę następujące BAT:

1. BAT mają na celu zastosowanie odpowiednich magazynów dla surowca VCM, zaprojektowanych i utrzymywanych tak, aby zapobiec wyciekom i wynikającym zanieczyszczeniom powietrza, gleby i wody (patrz sekcja 12.4.1)

BAT mają na celu przechowywanie VCM w:

- schładzanych zbiornikach pod ciśnieniem atmosferycznym lub
- zbiornikach ciśnieniowych w temperaturze otoczenia.

BAT mają na celu uniknięcie emisji VCM poprzez dostarczanie zbiorników z:

- chłodzonymi skraplaczami refluksowymi i / lub
- połączeniem z systemem odzysku VCM lub z odpowiednimi urządzeniami do przetwarzania zawartości odpowietrzników.

2. BAT dla rozładunku VCM mają na celu zapobieżenie emisji z połączeń (patrz sekcje 12.4.2)

BAT mają na celu zastosowanie jednej z następujących technik:

- korzystanie z linii wyrównawczych oparu
- wycofanie i przetwarzanie VCM z połączeń przed rozłączeniem.

3. BAT mają na celu zmniejszenie emisji pozostałości VCM z reaktorów (patrz sekcja 12.4.3)

BAT mają na celu zastosowanie odpowiedniej kombinacji następujących lub równoważnych technik:

- zmniejszenie częstotliwości otwierania reaktora
- dekompresowanie reaktora przez odpowietrzanie do odzysku VCM
- odprowadzanie płynnych zawartości do zamkniętych naczyń
- płukanie i czyszczenie reaktora wodą
- odprowadzanie tej wody do systemu odpędzania
- obróbka parą i / lub płukanie reaktora gazem obojętnym w celu usunięcia śladowych pozostałości VCM z transferem gazów do odzysku VCM.

4. BAT mają na celu zastosowanie odpędzania do zawiesiny lub lateksu w celu uzyskania niskiej zawartości VCM w produktach (patrz sekcja 12.4.4)

Odpowiednia kombinacja temperatury, ciśnienia oraz czasu przebywania i maksymalizacji współczynnika powierzchni wolnego lateksu do całkowitej objętości lateksu są kluczowymi elementami w celu osiągnięcia wysokiej wydajności.

5. BAT dla produkcji PVC mają na celu użycie kombinacji:

- odpędzania
- flokulacji
- biologicznego przetwarzania ścieków (patrz sekcja 12.1.18).

6. BAT mają na celu zapobieżenie emisjom pyłów z procesu suszenia (patrz sekcja 12.4.5)

Ze względu na różnicę w wielkości cząstek pomiędzy emulsyjnym i zawiesinowym PVC, różne techniki są uznawane za BAT:

- BAT mają na celu używanie wieloworkowego systemu filtrów do sporządzania emulsji PVC
- BAT mają na celu zastosowanie filtrów workowych dla mikrozawiesiny PVC
- BAT mają na celu zastosowanie cyklonów do zawiesinowego PVC.

7. BAT mają na celu przetwarzanie emisji VCM z systemu odzyskiwania (patrz sekcja 12.4.6)

BAT mają na celu zastosowanie jednej lub więcej z następujących lub równoważnych technik:

- absorpcja
- adsorpcja
- utlenianie katalityczne
- spalanie.

8. BAT mają na celu zapobieganie i kontrolę niezorganizowanych emisji VCM w miejscach połączeń i uszczelnień urządzeń (patrz sekcja 12.4.7)

Emisje są zminimalizowane poprzez odpowiednie działania, wybór skutecznego „szczelnego” sprzętu, instalację systemów monitoringu VCM i przez rutynową kontrolę w celu sprawdzenia integralności wszystkich odpowiednich uszczelek. Programy wykrywania i naprawy są częścią systemów zarządzania zdrowiem, bezpieczeństwem i środowiskiem zakładu. Działania te są również niezbędne do osiągnięcia niższych poziomów ekspozycji, które są wymagane w celu ochrony zdrowia pracowników zakładu.

9. BAT mają na celu zapobieżenie przypadkowym emisjom VCM z reaktorów polimeryzacji (patrz sekcja 12.4.8)

BAT mają na celu zastosowanie jednej lub więcej z następujących lub równoważnych technik:

- specjalne oprzyrządowanie kontrolne dla kanałów załadowniczych reaktora i warunków pracy
- systemy chemicznych inhibitorów do zatrzymania reakcji
- zdolność awaryjnego chłodzenia reaktora
- zasilanie awaryjne dla pobudzania *
- kontrolowana, zdolność do odpowietrzania systemu odzysku VCM w awaryjnych warunkach.

(*) Zasilanie awaryjne dla pobudzania nie jest konieczne, jeśli katalizator jest rozpuszczalny tylko w wodzie.

10. Biorąc pod uwagę BAT w sekcjach 13.1 i 13.4, następujące poziomy emisji i zużycia są związane z BAT dla produkcji PVC:

PVC	Jednostka na tonę produktu	BAT AEL S-PVC	BAT AEL E-PVC
Emisje do powietrza			
Ogółem VCM	g	18 - 45	100 - 500
Pył PVC	g	10 - 40	50 - 200
Emisje do wody			
VCM do wody*	g	0.3 - 1.5	1 - 8
ChZT**	g	50 - 480	
Zawiesina ciał stałych***	g	10	
Odpady			
Odpady niebezpieczne***	g	10 - 55	25 - 75
* przed oczyszczalnią ścieków ** w ściekach końcowych *** odpady stałe zawierające >0.1 % VCM **** po obróbce wstępnej, w ten sposób wartości AOX z 1 - 12 g/t PVCM w ściekach końcowych zostają osiągnięte dla obiektów produkujących PVC lub łączone produkcji EDC, VCM i PVC.			

Tabela 13.9: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji PVC.

Odrębne stanowiska

Trzy państwa członkowskie pragnęły zapisania odrębnego stanowiska, w odniesieniu do wartości podanych w tabeli 13.9. Według informacji podanych w sekcji 5.3, wartości przedstawione w tabeli 13.10 mają być uznane za BAT.

PVC	Jednostka na tonę produktu	BAT AEL S-PVC	BAT AEL E-PVC
Emisje do powietrza			
Ogółem VCM	g	18 - 72	160 - 700

Tabela 13.10: Odrębne stanowiska - emisje VCM związane z technikami BAT.

Górna wartość zakresu stosuje się do małych zakładów produkcyjnych. Szeroki zakres BAT AEL nie należy do różnych wydajności BAT, ale do produkcji różnego asortymentu produktów. Jakikolwiek AEL BAT w tym zakresie, są związane z zakładami stosującymi BAT w swoich procesach.

13.5BAT dla produkcji poliestru nienasyconego

W uzupełnieniu do ogólnych BAT (patrz sekcja 13.1) dla produkcji poliestrów nienasyconych, należy wziąć pod uwagę następujące BAT.

1. BAT mają na celu przetwarzanie gazów wylotowych (patrz sekcja 12.5.1)

BAT mają na celu stosowanie jednej lub więcej z następujących lub równoważnych technik:

- utlenianie termiczne
- węgiel aktywny
- płuczki glikolowe
- pojemniki sublimacyjne.

2. BAT mają na celu termiczne przetwarzanie ścieków, powstających głównie z reakcji (patrz sekcja 12.5.2).

Połączony sprzęt do spalania odpadów płynnych i gazu odpadowego, jest obecnie najpowszechniejszą techniką.

3. Biorąc pod uwagę BAT w sekcjach 13.1 i 13.5, następujące poziomy emisji i zużycia są związane z BAT dla produkcji poliestrów nienasyconych:

UP	Jednostka	Zakres BAT AEL	
Zużycia			
Energy	GJ/t	2	3.5
Water	m ³ /t	1	5
Emisje do powietrza			
LZO do powietrza	g/t	40	100
CO do powietrza	g/t		50
CO ₂ do powietrza	kg/t	50	150
NO _x do powietrza	g/t	60	150
SO ₂ do powietrza	g/t	~ 0	100
Cząsteczki do powietrza	g/t	5	30
Odpady			
Odpady niebezpieczne do przetwarzania zewnętrznego	kg/t		7

Tabela 13.11: Poziomy emisji i zużycia (BAT AEL), związane z BAT dla produkcji UP.

13.6BAT dla produkcji ESBR

W uzupełnieniu do ogólnych BAT (patrz sekcja 13.1) dla produkcji ESBR, należy wziąć pod uwagę następujące BAT.

1. BAT mają na celu zaprojektowanie i utrzymanie należących do zakładu zbiorników, aby zapobiec wyciekom i wynikającym zanieczyszczeniom powietrza, gleby i wody (patrz sekcja 12.6.1)

BAT mają na celu przechowywanie butadienu pod ciśnieniem własnego oparu w kulistych zbiornikach, które są pokryte materiałem ogniotrwałym w celu zminimalizowania ryzyka od ognia zewnętrznego.

BAT mają na celu przechowywanie styrenu w chłodnych warunkach z użyciem zewnętrznego wymiennika ciepła.

BAT mają na celu zastosowanie jednej lub więcej z następujących lub równoważnych technik:

- zminimalizować zmienność poziomów (tylko zintegrowane zakłady)
- linie wyrównawcze gazu (tylko okoliczne zbiorniki)
- pływające dachy (tylko duże zbiorniki)
- skraplacze odpowietrzników
- usprawnione odpędzanie styrenu
- odzyskana zawartość odpowietrzników do zewnętrznego przetwarzania (zwykle spalanie).

2. BAT mają na celu kontrolowanie i minimalizację rozproszonych (niezorganizowanych) emisji (patrz sekcja 12.6)

BAT mają na celu użycie następujących lub równoważnych technik:

- monitorowanie kołnierzy, pomp, uszczelek, itp.
- utrzymanie prewencyjne
- zamknięta pętla próbkowania
- aktualizowanie zakładu: uszczelnienia mechaniczne w tandemie, szczelne zawory, ulepszone uszczelki.

3. BAT mają na celu zbieranie zawartości odpowietrzników ze sprzętu technologicznego do przetwarzania (zwykle spalanie) (patrz sekcja 12.6).

4. BAT mają na celu recykling wody (patrz sekcja 12.6).

5. BAT mają na celu przetwarzanie ścieków za pomocą przetwarzania biologicznego lub technik równoważnych (patrz sekcja 12.6).

6. BAT mają na celu ograniczenie ilości niebezpiecznych odpadów poprzez dobrą segregację i ich zbieranie oraz wysyłkę do przetwarzania zewnętrznego (patrz sekcja 12.6).

7. BAT mają na celu ograniczenie ilości odpadów innych niż niebezpieczne przez dobre zarządzanie i recykling poza siedzibą firmy (patrz sekcja 12.6).

8. Biorąc pod uwagę BAT w sekcjach 13.1 i 13.6, następujące poziomy emisji i zużycia związane są z BAT dla produkcji ESBR:

	Jednostka	BAT AEL
Emisje do powietrza		
Ogółem LZO	g/t produktu stałego	170 - 370
Emisje do wody		
ChZT	g/t	150 - 200

Tabela 13.12: Związane z BAT poziomy emisji i zużycia dla produkcji ESBR na tonę produktu.

13.7 BAT dla produkcji kauczuków polimeryzowanych w roztworze, zawierających butadien

W uzupełnieniu do ogólnych BAT (patrz sekcja 13.1) dla produkcji SBR, należy wziąć pod uwagę następujące BAT.

1. BAT mają na celu usunięcie rozpuszczalników za pomocą jednej lub obu następujących lub równoważnych technik:

- wytłaczanie z odgazowaniem lotnych związków
- odpędzanie parą.

13.8 BAT dla produkcji poliamidów

W uzupełnieniu do ogólnych BAT (patrz sekcja 13.1) dla produkcji poliamidów, należy wziąć pod uwagę następujące BAT.

1. BAT mają na celu przetwarzanie gazów odlotowych z procesów produkcji poliamidów przez mokre płukanie.

13.9 BAT dla produkcji włókien z politereftalanu etylenu

W uzupełnieniu do ogólnych BAT (patrz sekcja 13.1) dla produkcji włókien PET, należy wziąć pod uwagę następujące BAT.

1. BAT mają na celu zastosowanie wstępnej obróbki ścieków, takiej jak:

- odpędzanie
- recykling
- lub równoważnej

przed wysłaniem ścieków z procesów produkcji PET do oczyszczalni.

2. BAT mają na celu przetwarzanie strumieni gazów odpadowych z produkcji PET, za pomocą utleniania katalitycznego lub równoważnej techniki.

13.10 BAT dla produkcji włókien wiskozowych

W uzupełnieniu do ogólnych BAT (patrz sekcja 13.1) dla produkcji włókien wiskozowych, należy wziąć pod uwagę następujące BAT.

1. BAT mają na celu prowadzenie przędzarek w obudowach (patrz sekcja 12.7.1)

2. BAT mają na celu kondensację powietrza wylotowego z alei przędzalnianych w celu odzyskania CS₂ i zawrócenia do procesu (patrz sekcja 12.7.2)

3. BAT mają na celu odzyskanie CS₂ ze strumieni powietrza wylotowego poprzez adsorpcję na węglu aktywowanym (patrz sekcja 12.7.3)

W zależności od stężenia H₂S w powietrzu wylotowym, dostępne są różne technologie dla adsorpcyjnego odzysku CS₂.

4. BAT mają na celu zastosowanie procesów odsiarczania powietrza wylotowego, woparcu o utlenianie katalityczne z produkcją H₂SO₄ (patrz sekcja 12.7.4)

W zależności od przepływów masowych i stężeń, istnieje wiele różnych, dostępnych procesów w celu utlenienia gazów wylotowych zawierających siarkę.

5. BAT mają na celu odzyskanie siarczanu z kąpieli przędzalniczych (patrz sekcja 12.7.5)

BAT mają na celu usunięcie siarczanu jako Na₂SO₄ ze ścieków. Produkt uboczny jest wartościowy i sprzedany.

6. BAT mają na celu zmniejszenie Zn w ściekach, przez strącanie alkaliczne, a następnie przez strącanie siarczku (patrz sekcja 12.7.6)

BAT mają na celu osiągnięcie 1,5 mg / l Zn.

Dla wrażliwych cieków wodnych, BAT mają na celu osiągnięcie 0,3 mg / l Zn.

7. BAT mają na celu zastosowanie technik beztlenowej redukcji siarczanu dla wrażliwych cieków wodnych (patrz sekcja 12.7.7)

Jeżeli konieczne jest dalsze eliminowanie siarczanu, wtedy przeprowadzana jest beztlenowa redukcja do H₂S.

8. BAT mają na celu zastosowanie spalarni ze złożem fluidalnym, aby spalać odpady inne niż niebezpieczne (patrz sekcja 12.7.8) oraz odzyskać ciepło dla produkcji pary i energii.

9. Biorąc pod uwagę BAT w sekcjach 13.1 i 13.10, następujące poziomy emisji i zużycia są związane z BAT dla produkcji włókien wiskozowych:

Staplowe włókna wiskozowe	Jednostka na tonę produktu	Zakres BAT AEL	
Zużycie na tonę produktu			
Energia	GJ	20	30
Woda technologiczna	m ³	35	70
Woda chłodząca	m ³	189	260
Pulpa	t	1.035	1.065
CS ₂	kg	80	100
H ₂ SO ₄	t	0.6	1.0
NaOH	t	0.4	0.6
Zn	kg	2	10
Wykończenie spinu	kg	3	5
NaOCl	kg	0	50
Emisje na tonę produktu			
S do powietrza	kg	12	20
SO ₄ ²⁻ do wody	kg	200	300
Zn do wody	g	10	50
ChZT	g	3000	5000
Odpady			
Odpady niebezpieczne	kg	0.2	2
Hałas			
Hałas na wysokości ogrodzenia	dB(A)	55	70

Tabela 13.13: Związane z BAT poziomy emisji i zużycia dla produkcji staplowych włókien wiskozowych.

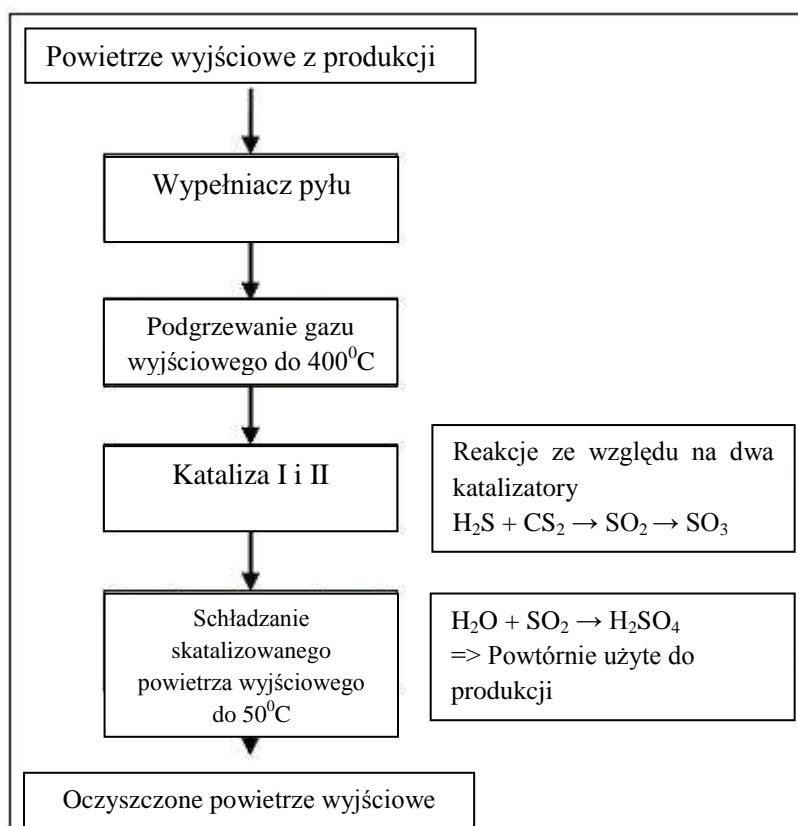
14 NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI

14.1 Proces katalitycznej regeneracji ciepła dla odzysku H_2SO_4 w produkcji włókien wiskozowych

Opis

W tym prototypowym zakładzie przemysłowym, $100\ 000\ Nm^3 / h$ słabo obciążonych gazów wylotowych (około $2\ g/Nm^3\ CS_2$) z przedzenia przędzy na opony i po przetworzeniu, jest oczyszczanych w zakładzie. Niskie stężenia SO_2 zakazują spalania autotermicznego, więc zakład ten działa zgodnie z zasadą katalizy regeneracyjnej ciepła. Tak więc ciepło z procesu absorpcji jest wykorzystywane do ogrzewania gazów wylotowych poprzez ceramiczne masy magazynowe, w dwóch naprzemiennie stosowanych reaktorach. Po ogrzewaniu, następuje bezpośrednie utlenianie do SO_3 na katalizatorze z metalu szlachetnego, w temp. ok. $450\ ^\circ C$ i skraplanie na odpowiednio drugim reaktorze ceramicznym.

Schematyczny obraz procesu przedstawiono na rysunku 14.1.



Rysunek 14.1: Odsiarczanie i produkcja H_2SO_4 z podwójną katalizą

[43, Glanzstoff].

Osiągnięte korzyści środowiskowe

Zmniejszenie emisji CS_2 i H_2S .

Skutki przenoszenie zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

- zwiększenie emisji SO_2
- kwas siarkowy jest zawracany do procesu.

Dane operacyjne

Emisje resztkowe SO_x (jako SO₂) wynoszą około 180 mg/Nm³. Resztkowe CS₂ są podawane z 45 mg/Nm³, zaś H₂S jest niewykrywalny w gazach wylotowych.

Stosowalność

Szczególnie stosowalne dla strumieni gazów odlotowych o niskim stężeniu.

Ekonomia

Brak danych.

Siły napędowe dla wdrożenia

Względy środowiskowe, prawne i ekonomiczne.

Przykładowe zakłady

Glanzstoff, AT

Literatura źródłowa

[30, UBA, 2004], [43, Glanzstoff].

15 UWAGI KOŃCOWE

Harmonogram pracy

Wymiana informacji na temat Najlepszych Dostępnych Technik dla Produkcji Polimerów została przeprowadzona w okresie od 2003 do 2005 roku. Dwa lata zajęło zebranie informacji, nakreślenie niniejszego dokumentu oraz rozwinięcie tego dokumentu na podstawie uwag wynikających z dwóch konsultacji oraz ostatniego spotkania TWG.

Tabela 15.1 przedstawia etapy tej pracy.

Spotkanie inauguracyjne	3 - 4 grudnia 2003
Pierwszy projekt	wrzesień 2004
Drugi projekt	kwiecień 2005
Finałowe spotkanie Technicznej Grupy Roboczej	24 - 27 października 2005

Tabela 15.1: Harmonogram pracy dla tego dokumentu.

Źródła informacji i rozwój tego dokumentu

Niektóre raporty zostały opracowane przed spotkaniem inauguracyjnym na celu zapewnienie ukierunkowanych informacji dla rozwoju tego dokumentu. Raporty zostały przedłożone przez Plastics Europe, stowarzyszenie przemysłu, reprezentujące większość europejskich producentów polimerów oraz przez Niemcy, Włochy i Francję. Dokumenty te mogą być uznane za budulec dla pierwszego projektu.

Dużą część informacji uzyskano dzięki odwiedzinom w 12 zakładach produkcyjnych zlokalizowanych w Hiszpanii, Belgii, Holandii i Austrii, w których towarzyszył jeden lub więcej członków TWG i którzy te odwiedziny organizowali. Dodatkowo, szeroka gama innych źródeł zapewniła informacje oraz przykłady dobrych praktyk. Źródła zawierają przedstawicieli Przemysłu i grupy cieni państw członkowskich. Dodatkowo, informacje, dzięki którym można było zawrzeć dwa rozdziały w drugim projekcie, zostały dostarczone przez Plastics Europe i Austrię.

Generalnie wymiana informacji była zdominowana przez dopływ informacji ze stowarzyszeń branżowych.

Dokument ten został opracowany na podstawie około 600 uwag do pierwszej wersji i ponownie około 600 uwag do drugiej wersji. Głównymi pozycjami w dyskusji na ostatnim posiedzeniu były poziomy emisji powiązane z BAT oraz metodologia na temat sposobu w jaki zostały pozyskane z zapewnionych danych oraz stosowalność pewnych technologii końca rury, wykorzystywanych do niszczenia LZO z procesów produkcyjnych.

Zapewnione informacje

W zależności od złożoności sektora oraz jak uzgodniono na spotkaniu inauguracyjnym, dokument ten nie może objąć wszystkich procesów produkcyjnych dla polimerów. Dokument ten skupia się na najważniejszych produktach lub rodzinach produktów. Niektóre ważne produkty, takie jak polioksymetylen lub poliwęglan nie są rozpatrywane ze względu na nie przekazanie informacji.

Szerokie zakresy emisji i zużycia w produkcji poliamidu i PET oraz przetwarzania, zależą od konkretnego produktu i należy je oceniać dla dalszego zrozumienia w celu identyfikacji poziomów emisji i zużycia związanych z BAT.

Metodologia dla określania poziomów emisji i zużycia związanych z BAT

Obecne poziomy emisji i zużycia, jak przedstawione przez APME, pokazują podejście statystyczne, np. ustawienie poziomu BAT na poziomie wydajności pierwszych (najlepszych) 25 lub 50% instalacji. Tam, gdzie istniało techniczne uzasadnienie takiego podejścia, zostało to uzgodnione przez TWG. Dla roztworowo polimeryzowanych kauczuków zawierających butadien, nie można było uzgodnić technicznego uzasadnienia. Z tego powodu nie można było zidentyfikować z związanych z BAT poziomów emisji i zużycia.

Poziom konsensusu

Proces wymiany informacji przebiegł pomyślnie i osiągnięto wysoki stopień konsensusu, w trakcie i po końcowym posiedzeniu Technicznej Grupy Roboczej. Odnotowano tylko jedno odrębne stanowisko. Jednakże, należy zauważyć, że rosnące obawy dotyczące poufności, stanowiły istotną przeszkodę w całej pracy.

Zalecenia dotyczące przyszłej pracy

Zaleca się rozszerzenie zakresu tego dokumentu oraz włączenie większej ilości produktów oraz procesów ogólnych w przeglądzie. W tym celu zbieranie danych i aktualizacja w państwach członkowskich powinny być przeprowadzane z dużym wyprzedzeniem względem procesu przeglądu.

Dla danych emisyjnych z utleniaczy termicznych, informacja powinna zawierać oświadczenie wyjaśniające czy emisje z paliwa wykorzystywanego do ich obsługi są zawarte lub nie. W przypadku danych dostarczonych przez APME w tym dokumencie, emisje te są włączone.

Proponowane tematy dla przyszłej pracy R&D

WE inicjuje i wspiera w ramach swoich programów RTD, szereg projektów zajmujących się czystymi technologiami, nowo powstającymi technologiami przetwarzania strumieni odpadów i recyklingu oraz strategiami zarządzania. Potencjalnie projekty te mogłyby wnieść pozyteczny wkład w przyszłe przeglądy dokumentów BREF. W związku z tym czytelnicy proszeni są o informowanie Europejskiego Biura IPPC o wszelkich wynikach badań, które są istotne dla zakresu niniejszego dokumentu (zob. także Przedmowę do niniejszego dokumentu).

ODNIESIENIA

- 1 APME (2002). "BAT Reference Document: Contribution by Industry".
- 2 APME (2002). "Best Available Techniques: Production of Polyethylene".
- 3 APME (2002). "Best Available Techniques: Production of Polystyrenes and Expandable Polystyrenes".
- 4 APME (2004). "Best Available Techniques: Production of Polyamides".
- 5 CEFIC (2003). "Best available Techniques, Production of unsaturated Polyesters".
- 7 Kalifornijska Komisja Energii (1982). "Cogeneration Handbook".
- 8 Komisja Europejska (2003). "BREF on common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector", Komisja Europejska.
- 9 ECVM (2004). "Identification, measurement and control of fugitive emissions from process equipment leaks".
- 10 ECVM (2001). "ECVM reference method for the assesment of atmospheric emissions from gasholders (wersja 2)".
- 12 Hiltcher, M., Smits (2003). "Industrial pigging technology", Wiley-VCH, 3-527-30635-8.
- 13 International Institute of Synthetic Rubber Producers, I. (2002). "Best Available Techniques: Production of Emulsion polymerised Styrene-Butadiene Rubber (ESBR)".
- 14 Winnacker-Kuechler (1982). "Chemische Technologie, Technology for organic compounds", Carl Hanser Verlag, Muenchen.
- 15 Ullmann (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH.
- 16 Uniwersytet w Stuttgarcie (2000). "Resource-sparing production of polymer materials", Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering.
- 18 Pfeleiderer, W. (2004). "ZSK MEGAcampounders The polyolefin machines."
- 19 ESIG (2003). "Guide on VOC emissions management".
- 20 CIRFS, C. I. d. I. R. e. d. F. S. (2003). "Best Available Techniques: Polyester Fibre Technology".
- 21 G. Verrhiest, J.-M. B. (2003). "French contribution for the Kick-off meeting of the Technical Working Group for Best Available Techniques for the production of Polymers".
- 22 Ministerio de Medio Ambiente, S. (2003). "Location, Capacity and Production of Polymer Istallations in Spain at the end of 2002".
- 23 Roempp (1992). "Roempp Chemie Lexikon", G. Thieme Verlag, 3137348102.

-
- 25 J. Brandrup and E. Immergut (1998). "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, 0 471 47936 5.
- 27 Komentarze TWG (2004). "Comments made by the TWG on the first draft document. Excel spreadsheet."
- 28 Włochy (2004). "Polyamides", TWG.
- 29 M. Parth; N. Aust and K. Lederer (2003). "Molecular Characterization of Ultra-high Molar Mass and Soluble Fractions of Partially Cross-linked Polyethylenes", Int. J. Polym. Anal. Charact., 8.
- 30 UBA, A. (2004). "Austrian Mini BREF Cellulose Fibres".
- 31 UBA, U. (2004). "Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten. Umweltbundesamt", Bd. M-168. Wi.
- 35 Chemiefaser, I. "Man-made Fibres, The way from production to use".
- 36 Retzlaff, V. (1993). "Reststoffproblematik bei der Herstellung von synthetischen Chemiefasern", Technische Hochschule Koethen, Institut fuer Umwelttechnik.
- 37 CIRFS, C. I. d. I. R. e. d. F. S. (2004). "Proposal for a BREF document on Viscose fibres".
- 38 Plastics_Europe (2004). "An analysis of plastics consumption and recovery in Europe".
- 39 APME (2003). "Annual Report".
- 40 Fechiplast_Belgian_Plastics_Converters'_Association.
- 41 Lenzing-Technik.
- 42 International Institute of Synthetic Rubber producers (2004). "BAT Production of Solution Polymerised Rubber containing Butadiene".
- 43 Glanzstoff, A., Glanzstoff Austria.
- 46 Komentarze TWG (2005). "Comments made by the TWG on the second draft document. Excel spreadsheet."
- 48 EPA (1989). Reference Method 21, "Determination of Volatile Organic Compounds Leaks".

SŁOWNICZEK

ABS	poliakrylonitryl-butadien-styren
AC	alkaliceluloza
Acid (kwas)	donor protonu. Substancja, która mniej lub bardziej chętnie, wydziela jony wodoru w roztworze wodnym
sól AH	sól organiczna uzyskany w wyniku reakcji 1,6 heksametylenodiaminy i 1,6 kwas hexanedicarboxylic
AOCI	adsorbowalne organiczne związki chloru
AOX	adsorbowalne, halogenowe związki organiczne. Całkowite stężenie w miligramach na litr, wyrażone jako chlor wszystkich związków halogenu (z wyjątkiem fluoru) obecnych w próbce wody, które są możliwe do adsorpcji na węglu aktywnym
APE	alkilofenole oksyetylenowane
separator API	separator olej / woda / osad (opracowany przez American Petroleum Institute)
Aquifer – warstwa wodonośna	wodonośna warstwa skał (włączając żwir i piasek), która będą zapewnia wodę w ilościach użytkowych do studzienki lub źródła
Assimilative capacity – pojemność asymilacyjna	zdolność naturalnego akwenu wodnego do odbioru ścieków lub materiałów toksycznych bez szkodliwych skutków i bez szkody dla życia wodnego.
ASA	akrylonitryl styren akrylan
Bactericide - bakteriobójcze	pestycyd używany do kontrolowania lub niszczenia bakterii
BAT	najlepsze dostępne techniki
BATAEL	poziom emisji związany z najlepszą dostępną techniką
BCF	nici ciągle rozdmuchane
BF	flokulacja wsadowa
BFO	zbiornik oleju napędowego
BFW	woda zasilająca kocioł do produkcji pary
Biochemicals - biochemikalia	chemikalia, które występują naturalnie lub są identyczne z substancjami występującymi naturalnie. Przykłady obejmują hormony, feromony i enzymy. Biochemikalia funkcjonują jako pestycydy poprzez nietoksyczne, nieśmiertelne sposoby działania, takie jak zaburzenie wzorców godowych owadów, regulując wzrost lub działając jako środki odstraszające
Biodegradable	które mogą być rozłożone fizycznie i / lub chemicznie przez mikroorganizmy lub inne biologiczne środowiska. Na przykład, wiele chemikaliów, resztek żywności, bawełna, wełna i papier są biodegradowalne
BOD - BZT	biochemiczne zapotrzebowanie na tlen: ilość rozpuszczonego tlenu wymagana przez drobnoustroje w celu dekompozycji materii organicznej. Jednostka miary jest mg O ₂ / l. W Europie, BZT jest zazwyczaj mierzone po 3 (BZT3), 5 (BZT5) lub 7 (BZT7) dniach
BPU	jednostka polimeryzacji wsadowej
BR	kauczuk butadienowy
BREF	dokument referencyjny BAT
BTEX	benzen, toluen, etylobenzen, ksylen
BTX	benzen, toluen, ksylen
CAS	chemical abstracts service (baza danych związków chemicznych)
CCR	pozostałości węgla Conradsona
CF	flokulacja ciągła
CHP	kogeneracja ciepła i energii

ChZT	chemiczne zapotrzebowanie tlenu: ilość dwuchromianu potasu wyrażona jako tlen, niezbędna do chemicznego utlenienia substancji zawartych w ściekach przy 150 °C.
Concarbon	Węgiel Conradsona = ilość osadu węgla
Cross-media effects – skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	obliczenie wpływu na środowisko emisji wody / powietrza / ziemi, zużycia energii, zużycia surowców, hałasu i ekstrakcji wody (tzn. wszystko, czego wymaga Dyrektywę IPPC)

CSTR	Reaktor ze zbiornikiem mieszania ciągłego
DAF	Flotacja rozpuszczonego powietrza
DCPD	dicyklopentadien
Diffuse emission – emisja rozproszona	emisje wynikające z bezpośredniego kontaktu substancji lotnych lub lekkich pylistych ze środowiskiem (atmosfera, w normalnych warunkach pracy). Mogą one wynikać z: <ul style="list-style-type: none"> • wbudowanej części urządzenia (np. filtrów, suszarek ...) • warunków pracy (np. podczas przenoszenia materiału pomiędzy pojemnikami) • rodzaju operacji (np. prace konserwacyjne) • lub ze stopniowego uwalniania do innych mediów (np. wody chłodzącej lub ścieków)
Diffuse sources – źródła rozproszone	źródła podobnego rozproszenia lub emisje bezpośrednie będące wielokrotnością i rozprawdane wewnątrz zdefiniowanego obszaru
DMT	tereftalan dimetylu
DS	sucha masa (zawartość). Masa materiału pozostałego po wysuszeniu przez standardową metodę testu
EC50	stężenie efektu 50. Stężenie, przy którym efekty są zauważalne w 50% badanej populacji, po podaniu pojedynczej dawki. Efekty obejmują unieruchomienie dafni, zahamowanie wzrostu, podział komórek lub produkcję biomasy lub produkcję chlorofilu przez glony
ECVM	the European Council of Vinyl Manufacturers - Europejska Rada Producentów Winyłu
EDC	chlorek etylenu
Effluent - ścieki	fizyczny płyn (powietrze lub woda wraz z zanieczyszczeniami) tworzący emisję
EG	glikol etylenowy
EI catalyst (katalizator)	katalizator estru wymiennego
EIPPCB	Europejskie Biuro IPPC
Emerging techniques – nowo powstające techniki	Potencjalne, przyszłe BAT
Emisja	bezpośrednie lub pośrednie uwolnienie substancji, wibracji, ciepła lub hałasu z punktowych lub rozproszonych źródeł w instalacji, do powietrza, wody lub ziemi,
BAT AEL	Emisje i zużycia, które są osiągalne za pomocą BAT
Emission limit values – wartości graniczne emisji	masa, wyrażona w kategoriach niektórych szczególnych parametrów, stężenie i / lub poziom emisji, które nie mogą być przekroczone w jednym lub kilku okresach czasu
Emulgator	substancja, która stabilizuje emulsję

Technika - końca rury	technika, która zmniejsza ostateczne emisje lub zużycia przez niektóre dodatkowe procesy, ale nie zmienia fundamentalnego działania procesów podstawowych. Synonimy: „technika wtórna”, „technika ograniczenia emisji” Antonimy: „technika zintegrowana z procesem”, „technika pierwotna” (technika, która w pewien sposób zmienia sposób, w jaki działa proces podstawowy, tym samym zmniejszając surowe emisje lub zużycia)
EOP	end-of-pipe (technika końca rury)
EP	elektrofiltr
EPDM	etylen-propylen-dien kauczuk
EPS	Polistyren ekspandowany
EPVC	Emulsyjne PVC
ESBR	polimeryzowany w emulsji kauczuk styrenowo butadienowy
EVA	Etylen/Octan Winyłu
Existing installation – istniejąca instalacja	instalacja w toku eksploatacji lub zgodnie z prawodawstwem istniejącym przed dniem, w którym niniejsza Dyrektywa wchodzi w życie, instalacja autoryzowana lub w opinii właściwych organów, przedmiot pełnego wniosku o autoryzację, pod warunkiem że instalacja taka zostanie uruchomiona nie później niż jeden rok po dniu, w którym niniejsza Dyrektywa wchodzi w życie.

FB	Złoże fluidalne
FDY	W pełni wyciągnięta przędza
FOY	W pełni orientowana przędza
Fugitive emission – emisje niezorganizowane	emisja spowodowana przez nieszczelne urządzenia / wyciek: emisja do środowiska wynikająca ze stopniowej utraty szczelności fragmentu urządzenia zaprojektowanego do przechowywania zamkniętego płynu (gazowego lub ciekłego), w zasadzie spowodowana różnicą ciśnienia i wynikłym przeciekiem. Przykładami emisji niezorganizowanych są: przeciek z kołnierza, pompy, uszczelnionego lub dokręconego sprzętu, itd.
GDP	produkt krajowy brutto
GPPS	polistyren ogólnego stosowania
HDPE	polistyren o wysokiej gęstości
HFO	ciężki olej opałowy
HIPS	polistyren wysoko udarowy
HP	wysokie ciśnienie
HPS	Separator wysokociśnieniowy
HTM	środek przenikalności cieplnej
HVAC	ogrzewanie/wentylacja/klimatyzacja
HVU	jednostka wysokiej próżni. Jednostka produkcyjna (etap linii produkcyjnej) która działa pod wysoką próżnią
IBC	zbiornik przechowywania pośredniego
IEF	Forum Wymiany Informacji (nieformalny organ konsultacyjny w ramach Dyrektywy IPPC)
Imisja	występowanie i poziom substancji zanieczyszczających, wycieku lub hałas w środowisku
Instalacja	stacjonarna jednostka techniczna, gdzie prowadzone są jedna lub więcej rodzajów działalności wymienionych w załączniku I do Dyrektywy IPPC oraz wszystkie inne bezpośrednio związane z nimi działania, które mają techniczny związek z działaniami prowadzonymi w tym obiekcie i które mogłyby mieć wpływ na emisje i zanieczyszczenie
IPPC	zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola

IPS	polistyren udarowy
IV	Lepkość wewnętrzna
LDAR	program wykrywania i naprawy wycieków
LDPE	polietylen o niskiej gęstości
LLDPE	liniowy polietylen o małej gęstości
LOEC	najniższy obserwowany skutek stężenia. Najniższe eksperymentalnie określone stężenie badanej substancji, przy którym można zaobserwować niekorzystne skutki
LP	niskie ciśnienie
LPS	separator niskociśnieniowy
LTD	suszenie w niskiej temperaturze
LVOC	wielkotonazowe związki organiczne (BREF)
LZO	lotne związki organiczne w niniejszym dokumencie oznaczają wszelkie związki organiczne mające przy 293.15 K ciśnienie oparu 0,01 kPa lub wyższe lub wykazując podobną lotność w szczególnych warunkach użycia
MDI	metyleno difenylo diizocyjanian
MDPE	polietylen średniej gęstości
Mediana	wartość środkowa
MEG	glikol monoetylenowy
MF	filtracja membranowa
MFI	wskaźnik przepływu topnienia
Micele	skupisko cząsteczek powierzchniowych, rozproszonych w ciekłym koloidzie
MLSS	zawiesina cząstek stałych w mieszance ługów. Stężenie zawiesiny ciał stałych w ługu z mieszanką osadów aktywowanych, wyrażone w miligramach na litr. Powszechnie stosowane w związku z jednostkami osadu czynnego urządzenia napowietrzającego
MMD	rozkład masy molowej
Monitoring	proces mający na celu ocenę lub określenie rzeczywistej wartości i warianty emisji lub innego parametru, na podstawie procedur systematycznego, okresowego lub miejscowego nadzoru, kontroli, próbkowania i pomiaru lub innej metody oceny, mającej na celu dostarczanie informacji na temat emitowanych ilości i / lub tendencji dla emitowanych zanieczyszczeń

Multi-media effects	patrz cross-media effects
MWD	rozkład masy molekularnej
n/a	nie dotyczy lub nie dostępne (w zależności od kontekstu)
n/d	brak danych
Nafteny	węglowodory zawierające jeden lub więcej pierścieni nasyconych 5 lub 6 atomów węgla w ich cząsteczkach, do których dołączone są odgałęzienia typu parafinowego (przymiotnik: nafteniczne).
NBR	kauczuk butadienowo-nitrylowy
N-Kj	analiza azotu metodą Kjeldahla
NMMO	N-tlenek-N-metylo morfoliny
NOAC	nie zaobserwowany ostry efekt stężenia
NOEC	nie zaobserwowany efekt stężenia
Operator - prowadzący	każda osoba fizyczna lub prawna, która prowadzi lub kontroluje instalację lub, jeżeli jest to przewidziane w ustawodawstwie krajowym, dla której delegowano decydującą władzę ekonomiczną nad technicznym funkcjonowaniem instalacji
PA	poliamid

PBT	politereftalan butylenu
PBu	polibutadien
PC	poliwęglan
PE	polietylen
PEEK	polieteroeteroketon
PE-HD	polietylen o wysokiej gęstości
PEI	polieterimid
PE-LD	Polietylen o niskiej gęstości
PE-LLD	polietylen, liniowy o niskiej gęstości
włókna PEN	włókna polietylenowe naftanianowe
PES	polyethersulphone
PET	politereftalan etylenu
PFR	reaktor z przepływem tłokowym
PI	polimid
PI	zintegrowany z procesem
PLA	kwask polimlekowy
PMMA	polimetakrylan metylu
Pollutant - zanieczyszczenie	indywidualna substancja lub grupa substancji, które mogą być szkodliwe lub oddziaływać na środowisko
POM	polioksymetylen (poliacetal)
PP	polipropylen
PPO	tlenek fenylenu
PPS	polisiarzeczek fenylenu
Primary measure/technique – pierwotny środek / technika	technika, która w jakiś sposób zmienia sposób, w jaki działają procesy podstawowe działa, tym samym redukując surowe emisje lub zużycia (patrz techniki końca rury)
PS	polistyren
PTA	kwask polyterephthalic
PTFE	politetrafluoroetylen
PUR	poliuretan
PVA	octan winylu
PVC	polichlorek winylu
PVDC	chlerek winylidenu
PVDF	polifluorek winylidenu
SAN	polistyren-akrylonitryl

SBC	styrenowy kopolimer blokowy
SBR	styren butadien-kauczuk
SBS	styren butadien styren
SEBS	styren-etylen- butylen-styren
Secondary measure/technique – wtórny środek / technika	patrz technika końca rury
SEPS	Styren-etylen-propylen-styren
SIS	styren izopren styren
SM	styren monomer
SMA	polistyren-bezwodnik maleinowy
SME	małe i średnie przedsiębiorstwa
Specific emission – określona emisja	emisja związana z podstawą odniesienia, taką jak zdolności produkcyjne, lub rzeczywista produkcja (np. masa na tonę lub na wyprodukowaną jednostkę)

S-PVC	zawieszinowe PVC
SS	zawieszina ciał stałych (zawartość) (w wodzie) (patrz także TSS)
SSBR	kauczuk styrenowo-butadienowy rozтворowy
STR	Reaktor ze zbiornikiem wyposażonym w mieszalnik
Surfactant – środek powierzchniowo czynny	Substancja, która zmniejsza napięcie powierzchniowe cieczy, stosowana w detergentach, środki zwilżających i spieniających
SV	Lepkość roztworu (SV)
SWS	urządzenie do odpędzania kwaśnej wody
TBC	4-tert-butylcatechol
TFC	całkowicie wolne od chloru
THF	tetrahydrofuran
TOC	całkowity węgiel organiczny - miara związków organicznych w ściekach Nie obejmuje innych środków redukujących w określeniu (w przeciwieństwie do ChZT-Cr). Europejską, standardową metodą dla całkowitego węgla organicznego (TOC) jest: EN 1484
TMEDA	tetrametyloamoniowa etylenodiaminy
TPA	kwas tereftalowy
TS	całkowitej suchej masy (zawartość). Zawartość suchej masy przed suszeniem materiału
TSS	całkowita zawieszina ciał stałych (zawartość) (w wodzie) (patrz także SS)
TWG	Techniczna Grupa Robocza
UP	poliester nienasycony
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	ultrafiolet
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
V.I.	wskaźnik lepkości
VA	octanu winylu
VCM	monomer chlorku winylu
VKE	Verband Kunststoffherzeugende Industrie
WHB	kocioł ciepła odpadowego
WWTP	oczyszczalnia ścieków

POWSZECHNIE STOSOWANE JEDNOSTKI, MIARY I SYMBOLE

TERMIN	ZNACZENIE
atm	normalna atmosfera (1 atm = 101325 N/m ²)
bar	bar (1.013 bar = 1 atm)
°C	stopnie Celsjusza
cgs	centymetr gram sekunda. System miar obecnie w dużej mierze zastąpione przez SI.
cm	centymetr
cSt	centystoks = 10 ⁻² stoksów
d	dzień
g	gram
GJ	gigadżul
Hz	hertz
h	godzina
ha	Hektar (10 ⁴ m ²)
J	dżul
K	kelwin (0 °C = 273.15 K)
kA	kiloamper (ere)
kcal	kilokaloria (1 kcal = 4.19 kJ)
kg	kilogram (1 kg = 1000 g)
kJ	kilodżul (1 kJ = 0.24 kcal)
kPa	kilopaskal
kt	kilotona
kWh	kilowatogodzina (1 kWh = 3600 kJ = 3.6 MJ)
l	litr
m	metr
m ²	metr kwadratowy
m ³	metr sześcienny
mg	miligram (1 mg = 10 ⁻³ gram)
MJ	megadżul (1 MJ = 1000 kJ = 10 ⁶ joule)
mm	milimetr (1 mm = 10 ⁻³ m)
m/min	metrów na minutę
Mt	megatona (1 Mt = 10 ⁶ ton)
Mt/rok	megaton na rok
mV	miliwoltów
MW _e	megawatów elektrycznych (energia)
MW _{th}	megawatów termicznych (energia)
ⁿ g	nanogram (1 ng = 10 ⁻⁹ grama)
Nm ³	normalny metr sześcienny (101.325 kPa, 273 K)
Pa	paskal
PP ^b	części na miliard
PP ^m	części na milion (wagowo)
ppmv	Części na million (objętościowo)
s	sekunda
t	tona metryczna (1000 kg lub 10 ⁶ gram)
t/d	ton dziennie
t/yr	ton rocznie
V	wolt
W	wat (1 W = 1 J/s)
y ^f	rok
~	około / mniej więcej
% obj.	procent objętościowo
% wag.	procent wagowo