



EUROPOS KOMISIJA

Integruota taršos prevencija ir kontrolė (ITPK)

**Informacinis dokumentas, skirtas chloro ir šarmų gamybos
pramonėje taikomoms geriausioms turimoms technologijoms**

2001 m. gruodis

SANTRAUKA

Šis informacinis dokumentas apie chloro ir šarmų pramonėje taikomas geriausias turimas technologijas (GTT) rodo, kaip pagal Tarybos direktyvos 96/61/EB 16 straipsnio 2 dalies reikalavimus keičiamasi informacija. Dokumentą reikia nagrinėti kartu su įžanga, aprašančia dokumento tikslus ir jo taikymą.

Chloro ir šarmų pramonė

Chloro ir šarmų pramonė – tai pramonė, gaminanti chlorą (Cl_2) ir šarmus, natrio hidroksidą (NaOH) ar kalio hidroksidą (KOH), elektrolizuojant druskos tirpalą. Pagrindinės chloro ir šarmų gamybai taikomos technologijos: elektrolizės vonia su gyvsidabrio katodu, vonia su diafragma ir vonia su membrana, kaip žaliava daugiausiai naudojamas natrio chloridas (NaCl) arba rečiau kalio chloridas (KCl), kai reikia gaminti kalio hidroksidą.

Elektrolizės vonios su diafragma procesas (Griesheimo vonia, 1885) ir vonios su gyvsidabrio katodu procesas (Castnerio-Kellnerio vonia, 1892) pradėti taikyti XIX a. pabaigoje. Elektrolizės vonios su membrana procesas buvo sukurtas gerokai vėliau (1970). Kiekvienas iš šių procesų atstovauja skirtingą ant anodo susidarancio chloro ir prie katodo tiesiogiai ar netiesiogiai gaunamo natrio šarmo bei vandenilio atskyrimo būdą. Šiuo metu 95 % pasaulyje pagaminto chloro gaunama, taikant chloro ir šarmo gamybos procesą.

Chloro ir šarmo gamybos procesų geografinis pasiskirstymas pasaulio mastu labai skiriasi (chloro gamybos pajėgumai):

- Vakarų Europoje vyrauja vonios su gyvsidabrio katodu procesas (2000 m. birželis): 55 %,
- JAV vyrauja vonios su diafragma procesas: 75 %,
- Japonijoje daugiausiai taikomas vonios su membrana procesas: >90 %.

Likusi chloro dalis Vakarų Europoje (2000 m. birželis) gaminama taikant vonios su diafragma procesą (22 %), vonios su membrana procesą (20 %) ir kitus procesus (3 %).

Chloro gamyba nuo 1940 metų nepaprastai padidėjo dėl išaugusio plastikų, ypač PVC ir poliuretano, poreikavimo. Chlorintų aromatinių angliavandenių (pvz., chlorbenzeno, iš kurio sintezuojamas fenolis), propeno oksido (chlorhidrino procesas), tirpiklių, kurių sudėtyje yra chlorintų angliavandenių, ir neorganinių chloro junginių gamyba taip pat yra svarbus chloro gamybos augimo po 1940 m. faktorius. Šalies chloro gamyba yra jos chemijos pramonės išsivystymo lygio rodiklis.

1995 m. pasaulinė chloro gamyba sudarė apie 44 milijonus tonų, ES teko apie 24 % šio kiekio. 2000 m. birželio mėn. duomenimis, Vakarų Europoje buvo pagaminta 11,3 milijonų tonų chloro. 65 % chloro ir šarmo gamybos sukoncentruota trijuose regionuose: Šiaurės Amerikoje, Vakarų Europoje ir Japonijoje. Po sumažėjimo 1990-ųjų pradžioje chloro gamyba Vakarų Europoje dabar, atrodo, stabilizavosi apie 9 milijonus tonų per metus (ir sudaro 9,2 milijonų tonų 1999 m.).

Chloro ir šarmo sektorius Europoje vystėsi ilgą laiką ir geografiškai yra išsklaidytas. Neišvengiamai lygiagrečiai chloro ir natrio hidroksido gamyba maždaug vienodais kiekiais visuomet buvo chloro ir šarmų pramonės problema. Abu produktai turi labai skirtingus galutinius vartotojus su besiskiriančia rinkos dinamika, ir labai retas atvejis, kad abiejų medžiagų poreikavimas sutaptų. Europa pasigamina beveik visą reikiamą chloro kiekį ir tradiciškai buvo antroji pagal dydį natrio hidroksido eksportuotoja pasaulyje; šiuo metu, apskritai kalbant, ji yra jo importuotoja.

Didesnė chloro dalis sunaudojama chlorintų organinių junginių sintezei. PVC sintezei naudojamas vinilchlorido monomeras yra pagrindinis chloro ir šarmų pramonės variklis daugelyje Europos šalių. Chlorą sunku laikyti ir ekonomiškai nenaudinga gabenti, todėl jis

paprastai gaminamas šalia vartotojų. Per 85 % ES pagaminto chloro yra sunaudojama tose pačiose arba gretimose kitų cheminių procesų vietose.

Natrio šarmas paprastai tiekiamas kaip 50 % vandeninis tirpalas: jį galima ilgą laiką laikyti ir lengva gabenti (geležinkeliu, keliais ir laivais). Šiandieną pagrindinės natrio šarmo vartojimo sritys yra šios:

- cheminių medžiagų gamyba: organinių ir neorganinių junginių sintezė,
- metalurgija, molžemio (aliuminio) pramonė,
- celiuliozės ir popieriaus pramonė,
- tekstilės pramonė,
- muilai, plovikliai,
- vandens valymas,
- plataus vartojimo prekės.

Žaliavos ir susidarantys teršalai

Kai kurios chloro ir šarmų gamybos pramonės žaliavos ir susidarantys teršalai yra bendri visiems procesams. Kitus apsprendžia naudojama vonios technologija, gaunamos druskos grynumas ir produktų specifikacijos.

Pagrindinė žaliava yra druska ir vanduo, kaip proceso reagentai; priemaišoms iš pradinio druskos tirpalo ir pagaminto chloro (natrio šarmo) pašalinti naudojamos rūgštys ir cheminiai nusodikliai; pagamintam chlorui suskystinti ir gryninti naudojamos aušinimo priemonės [visiškai chlorfluorinti angliavandeniliai (CFC), chlorfluorinti angliavandeniliai (HCFC), fluorinti angliavandeniliai (HFC), amoniakas ir t. t.]. Chloro ir šarmo gamybos procesui reikalingas didelis elektros energijos kiekis, todėl pagrindines gamybos sąnaudas sudaro elektros energija.

Pagrindiniai teršalai, bendri visiems trims elektrolizės procesams, yra į orą išmetamas dujinis chloras, į vandenį išmetami laisvieji oksidatoriai, panaudotos rūgštys, aušinimo priemonės ir priemaišos, šalinamos iš žaliavai naudojamos druskos ar sūrimo.

Daugiausia rūpesčių chloro ir šarmų pramonėje kelia gyvsidabris, naudojamas taikant vonios su gyvsidabrio katodu technologiją. Dėl proceso savybių gyvsidabris iš proceso gali patekti į orą, vandenį, atliekas ir produktus. Bendras Vakarų Europos chloro ir šarmo įrenginių gyvsidabrio išmetimas į orą, vandenį ir produktus 1998 m. sudarė 9,5 tonas, šiam kiekiui atskiruose įrenginiuose svyruojant nuo 0,2 iki 3,0 g Hg/t pagaminto chloro.

Tačiau didžiausia gyvsidabrio dalis dingsta drauge su įvairiomis proceso atliekomis. OSPARCOM pranešė, kad 1997 m. iš kietų atliekų negrižo apie 31 tona gyvsidabrio. 1998 m. gyvsidabrio kiekis kietose atliekose, kaip pranešė *Euro Chlor* (žr. šio dokumento C priedą), atsižvelgiant į įrenginį, buvo 0-84 g Hg/t pagaminto chloro.

Šiuo metu ES chlorui gaminti naudojamos voniose su gyvsidabrio katodu yra maždaug 12 000 tonų gyvsidabrio. Kai įrenginiai yra konvertuojami ar uždaromi, šis gyvsidabris turi galimybę patekti į pasaulinę aplinką. Šiuo metu Europos Sąjunga neturi strategijos ar įstatymų, kurie spęstų, kaip pasiegti su šiuo didžiuliu gryno gyvsidabrio kiekiu.

Taikant vonios su diafragma technologiją, pagrindinė problema yra asbestas. Problemų kelia asbesto galimas poveikis darbuotojams ir asbesto išmetalai į aplinką.

Istoriškai kai kuriose vietose didelė aplinkos problema yra žemės ir vandens kelių tarša gyvsidabriu ir PCDD/F, susidarantių vonių su gyvsidabrio katodu bei vonių su diafragma įrenginiuose. Teršiama dėl gyvsidabrio nusėdimo ir grafitinio šlamo, susidarantių naudojant grafito anodus, bei kitų atliekų šalinimo gamyklų vietose ir apie jas.

Vonios su membrana procesas ekologiškai yra pranašesnis nei kiti du senesni procesai, nes jis nenaudoja gyvsidabrio ar asbesto, ir energijos požiūriu yra našiausias procesas. Nepaisant šių pranašumų, Vakarų Europoje technologijos pakeitimas vonių su membrana technologija yra lėtas, nes dauguma dabartinių chloro įrenginių buvo įrengti 1970-aisiais (įrenginio amžius yra 40-60 metų), o poreikio didinti gamybą nėra. Nebuvo padaryta jokių įstatyminių žygių technologijai keisti.

Atsižvelgiant į chloro ir šarmų sektoriaus žaliavas ir produktus bei išmetalus, svarbu nurodyti su chloro gamyba, gabenimu ir laikymu susijusių saugos aspektų ypatingą svarbą.

Išvados apie geriausias turimas technologijas (GTT)

GTT chlorui ir šarmams gaminti laikoma vonios su membrana technologija. GTT taip pat galima laikyti asbesto nenaudojančią vonios su diafragma technologija. Suminės energijos sąnaudos, susijusios su GTT chloro dujoms ir 50 % natrio šarmo tirpalui gaminti, yra mažesnės kaip 3 000 kWh (kintamosios srovės) tonai chloro, jei chloras nesuskystinamas, ir mažesnės kaip 3 200 kWh (kintamosios srovės) tonai chloro, įskaitant chloro suskystinimą bei išgarinimą.

Visi elektrolizės vonių įrenginiai

Geriausios turimos technologijos chlorui ir šarmams gaminti taiko šias priemones:

- vadybos sistemų, skirtų mažinti chloro ir šarmo įrenginio eksploatavimo pavojus aplinkai, sveikatai ir saugai, naudojimas. Rizikos lygis turėtų artėti prie nulio. Vadybos sistemas sudaro:
 - personalo apmokymas,
 - pagrindinių pavojų identifikavimas ir įvertinimas,
 - saugaus darbo instrukcijos,
 - avarijų planavimas ir nelaimingų atsitikimų bei artimų jų buvusių situacijų registravimas,
 - nepertraukiamas tobulinimas, įskaitant patyrimo grįžtamąjį ryšį ir pamokas.
- Chloro skaidymo įrenginys, suprojektuotas taip, kad sutrikus procesui įrenginys galėtų sugerti visą vonios erdvėje gaminamą chlorą tol, kol chloro gamybos įrenginys gali būti sustabdytas. Chloro sugėrimo įrenginys apsaugo nuo dujinio chloro išmetimo avarijų ir (ar) įrenginio nenormalaus darbo atveju.

Sugėrimo įrenginys turėtų būti suprojektuotas taip, kad esant pačiai nepalankiausiai įvykių eigai chloro išmetamosiose dujose liktų mažiau kaip 5 mg/m³.

Visi chloro turintys išmetamieji dujų srautai turi būti nukreipti į chloro sugėrimo įrenginį. GTT atitinkantis chloro išmetimo į orą lygis, esant normaliam darbui, yra mažesnis kaip 1 mg/m³ taikant dalinį suskystinimą ir mažesnis kaip 3 mg/m³ taikant visišką suskystinimą.

Iš chloro skaidymo įrenginio neturi būti sistemingo hipochlorito išmetimo į vandenį.

- Sieros rūgšties suvartojimo mažinimas (vengimas išleisti), taikant vieną ar daugiau toliau pasiūlytų galimybių ar lygiavertes sistemas:
 - koncentravimas vietoje uždarojo ciklo garintuvuose,
 - panaudotos rūgšties naudojimas proceso ir nuotekų srautų pH vertei reguliuoti,
 - panaudotos rūgšties pardavimas vartotojui, kuriam tokia rūgšties kokybė yra priimtina,
 - panaudotos rūgšties gražinimas koncentruoti sieros rūgšties gamintojui.

Jei sieros rūgštis koncentruojama uždarojo ciklo garintuvuose vietoje, suvartojimas gali būti sumažintas iki 0,1 kg rūgšties vienai tonai pagaminto chloro.

-
- Laisvųjų oksidatorių išleidimo į vandenį mažinimas, taikant:
 - katalizinį redukavimą nejudamame sluoksnyje,
 - cheminį redukavimą,
 - bet koki kitą tokio pat efektyvumo būdą.

GTT atitinkantis laisvųjų oksidatorių išmetimo į vandenį lygis yra mažesnis kaip 10 mg/l. Pasirenkant skaidymo būdą, turi būti atsižvelgiama į bendrą poveikį aplinkai.

- Anglies tetrachlorido naudojimas laisvo chloro suskystinimo ir gryninimo procesams.
- Siekiant taupyti lėšas, vandenilis turi būti naudojamas kaip cheminė medžiaga ar kuras.

Vonių su membrana įrenginiai

Geriausios turimos technologijos, būdingi vonių su membrana įrenginiams, taiko šias priemones:

- Chlorato ir bromato išmetimo į vandenį sumažinimas, taikant:
 - rūgštinę terpę (pH 1-2), siekiant sumažinti chlorato (ClO_3^-) ir bromato (BrO_3^-) susidarymą,
 - chlorato skaidymą sūrimo grandinėje, norint pašalinti chloratą prieš valymą.

Anolito rūgštingumas yra vonių su membrana įrenginių projektuojamas parametras ir negali būti reguliuojamas nepaveikiant vonios su membrana darbo. Jei nepasirenkama maža pH vertė, chloratui prieš valymą pašalinti gali tekti naudoti chlorato skaidymo priemonę. GTT atitinkantis chlorato lygis sūrimo grandinėje yra 1-5 g/l, o atitinkamas bromato lygis yra 2-10 mg/l (atkreipkite dėmesį, kad bromato lygis priklauso nuo bromido kiekio druskoje).

- Atitinkamas panaudotų membranų ir tarpiklių tvarkymas.

Vonių su gyvsidabrio katodu įrenginiai

Geriausia turima technologija, kuri tiktų vonios su gyvsidabrio katodu įrenginiams, laikomas perėjimas prie vonių su membrana technologijos.

Per likusį vonios su gyvsidabrio katodu įrenginių naudojimo laiką turi būti imtasi visų įmanomų priemonių aplinkai apsaugoti. Dirbančių vonios su gyvsidabrio katodu įrenginių geriausias pasiektas suminis gyvsidabrio nuostolių į orą, vandenį ir su produktais metinis vidurkis yra 0,2-0,5 g Hg/t pagaminto chloro. Daugiausia gyvsidabrio prarandama su įvairiomis proceso atliekomis. Turi būti imtasi priemonių dabartinių ir būsimų gyvsidabrio išmetalų kiekiui sumažinti tvarkant, laikant ir šalinant gyvsidabriu užterštas atliekas. Vonių su gyvsidabrio katodų įrenginiai turi būti uždaromi taip, kad būtų išvengta poveikio aplinkai ir apsaugota žmonių sveikata. 1.2 skyriuje pateikta daugiau detalių apie turimus išmetalų prevencijos ir (arba) mažinimo, atliekų tvarkymo ir apdorojimo, energijos naudojimo, vonios su gyvsidabrio katodu įrenginių uždarymo ir perėjimo prie vonios su membrana technologijos metodus.

Vonių su asbesto diafragma įrenginiai

Geriausia turima technologija, kuri tiktų vonių su asbesto diafragma įrenginiams, laikomas perėjimas prie vonių su membrana technologijos arba, jei įvykdomas energijos vartojimo kriterijus, ne iš asbesto pagamintų membranų naudojimas.

Visą likusį vonių su asbesto diafragma įrenginių naudojimo laiką turi būti imamasi visų įmanomų priemonių aplinkai apsaugoti. 4.3 skyriuje pateikta daugiau detalių apie turimus išmetalų prevencijos ir (arba) mažinimo, atliekų kiekio ir energijos vartojimo mažinimo metodus, taikomus vonių su asbesto diafragma įrenginiuose.