

# Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для производства больших объемов неорганических веществ и перегонки каменноугольной смолы

## Введение

Руководства по охране окружающей среды, здоровья и труда (ОСЗТ) представляют собой технические справочники, содержащие примеры надлежащей международной отраслевой практики (НМОП)<sup>1</sup> как общего характера, так и относящиеся к конкретным отраслям. Если в реализации проекта участвует один член Группы организаций Всемирного банка или более, применение настоящего Руководства осуществляется в соответствии с принятыми в этих странах стандартами и политикой. Такие Руководства по ОСЗТ для различных отраслей промышленности следует применять в сочетании с **Общим руководством по ОСЗТ** – документом, в котором пользователи могут найти указания по общим вопросам ОСЗТ, потенциально применимым ко всем отраслям промышленности. При осуществлении комплексных проектов может возникнуть необходимость в использовании нескольких Руководств, касающихся различных отраслей промышленности. С полным перечнем Руководств для отраслей промышленности можно ознакомиться по адресу:

<sup>1</sup> Определяется как применение профессиональных навыков и проявление старательности, благоразумия и предусмотрительности, чего следует с достаточным на то основанием ожидать от квалифицированного и опытного специалиста, занятого аналогичным видом деятельности в таких же или сходных условиях в любом регионе мира. При оценке применяемых в ходе реализации проекта способов предупреждения и предотвращения загрязнения окружающей среды квалифицированный и опытный специалист может выявить обстоятельства, такие, например, как различные уровни экологической деградации и ассимилирующей способности окружающей среды, а также различные уровни финансовой и технической осуществимости.

<http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines>.

В Руководствах по ОСЗТ приводятся такие уровни и параметры эффективности, которые, как правило, считаются достижимыми на вновь введенных в эксплуатацию объектах при современном уровне технологии и приемлемых затратах. Применение положений Руководств по ОСЗТ к уже существующим объектам может потребовать разработки особых целевых показателей для каждого объекта и соответствующего графика их достижения.

Применение Руководства по ОСЗТ следует увязывать с факторами опасности и риска, определенными для каждого проекта на основе результатов экологической оценки, в ходе которой принимаются во внимание конкретные для каждого объекта переменные, такие как особенности страны реализации проекта, ассимилирующая способность окружающей среды и прочие факторы, связанные с намечаемой деятельностью. Порядок применения конкретных технических рекомендаций следует разрабатывать на основе экспертного мнения квалифицированных и опытных специалистов. Если нормативные акты в стране реализации проекта предусматривают уровни и параметры, отличные от содержащихся в Руководствах по ОСЗТ, то при реализации проекта надлежит в каждом случае руководствоваться более жестким из имеющихся вариантов. Если в силу

особых условий реализации конкретного проекта целесообразно применение менее жестких уровней или параметров, нежели те, что представлены в настоящем Руководстве по ОСЗТ, в рамках экологической оценки по конкретному объекту надлежит представить подробное и исчерпывающее обоснование любых предлагаемых альтернатив. Такое обоснование должно продемонстрировать, что выбор любого из альтернативных уровней результативности обеспечит охрану здоровья населения и окружающей среды.

## Применение

Данное руководство по ОСЗТ содержит информацию, касающуюся химических производственных предприятий и сооружений, и охватывает производство больших объемов неорганических веществ (БОНВ), включая аммиак, кислоты (азотная, соляная, серная, плавиковая, фосфорная), хлорщелочь (например, хлор, каустическая сода, кальцинированная сода и т. п.), газовую сажу, и перегонку каменноугольной смолы (с получением нафталина, фенантрена, антрацена). Данный документ включает следующие разделы:

- |              |   |   |
|--------------|---|---|
| Раздел 1.0   | – | Характерные для отрасли виды неблагоприятного воздействия и борьба с ними |
| Раздел 2.0   | – | Показатели эффективности и мониторинг                                     |
| Раздел 3.0   | – | Справочная литература и дополнительные источники информации               |
| Приложение А | – | Общее описание видов деятельности, относящихся к данной отрасли           |

## 1.0 Характерные для отрасли виды неблагоприятного воздействия и борьба с ними

В данном разделе содержится обзор проблем ОСЗТ, возникающих на предприятиях, производящих большие объемы неорганических веществ (БОНВ) и осуществляющих перегонку каменноугольной смолы на этапе эксплуатации, а также рекомендации по их решению.

Рекомендации по решению проблем ОСЗТ, характерных для большинства крупных производственных объектов на этапах строительства и вывода из эксплуатации, приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### 1.1 Охрана окружающей среды

К числу типовых экологических проблем, возникающих в связи с производством БОНВ, относятся:

- выбросы в атмосферу;
- жидкие стоки;
- образование твердых отходов;
- обращение с опасными материалами;
- шум;
- запах;
- вывод из эксплуатации.

#### Выбросы в атмосферу

Производство и применение неорганических химических веществ и химических продуктов обычно приводит к большим объемам выбросов в атмосферу, однако современная технология позволяет работать в замкнутом цикле, что существенно снижает выбросы в окружающую среду.

Источниками связанных с химическими процессами выбросов в атмосферу служат технологические отходящие газы, нагреватели и котлы; клапаны, фланцы, насосы и компрессоры; хранение и транспортировка сырья, готовой продукции и промежуточных продуктов; очистка сточных вод; факелы; а также аварийная вентиляция.

Состав выбросов химического производства в атмосферу меняется в зависимости от конкретного технологического процесса и используемого сырья, но чаще всего из загрязняющих веществ, которые могут выбрасываться из точечных и неорганизованных источников загрязнений при обычной работе, встречаются диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ), оксиды серы ( $\text{SO}_x$ ), аммиак ( $\text{NH}_3$ ), кислоты и кислотные пары, газообразный хлор и пыль. С установок по производству газовой сажи и перегонке каменноугольной смолы выделяются летучие органические соединения и пары смолы.

С выбросами газов в атмосферу в химической промышленности веществ обычно борются с помощью адсорбции или абсорбции. С выбросами в атмосферу твердых частиц, обычно имеющих аэродинамический диаметр менее 10 мкм, борются с помощью высокоэффективных систем типа рукавных фильтров, электростатических осадителей и т. п.

Предприятия химической промышленности потребляют много энергии. Выбросы в атмосферу отработавших газов – продуктов сгорания газового и другого топлива в турбинах, котлах, компрессорах, насосах и других двигателях при производстве энергии и тепла – являются существенными источниками преимущественно  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$ . Руководство по управлению выбросами небольших источников сгорания с тепловой мощностью до 50 МВт тепл., включая стандарты для выбросов в атмосферу отработавших газов, содержится

в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Руководство по управлению выбросами в атмосферу крупных источников производства энергии приведено в Руководстве по ОСЗТ для тепловых электростанций.

### *Парниковые газы (ПГ)*

Отрасль промышленности БОНВ служит существенным источником парниковых газов, особенно диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ). ПГ образуются в ходе технологического процесса, а также при производстве для этого весьма энергоемкого процесса энергии. Необходимо принимать меры по повышению энергетической эффективности и устанавливать горелки с низким выделением  $\text{NO}_x$ , поскольку это даст возможность снизить образование  $\text{CO}_2$ .

Следует попытаться максимизировать энергоэффективность и проектировать предприятия с низким потреблением энергии. Рекомендации, касающиеся энергоэффективности, рассмотрены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### *Неорганизованные выбросы в атмосферу*

Неорганизованные выбросы в атмосферу связаны с негерметичностью трубопроводов, клапанов, соединений, фланцев, сальников, с утечкой на линиях передачи с разомкнутым концом, утечками из резервуаров-хранилищ с плавающей крышей и уплотнений насосов, систем подачи газа, уплотнений компрессоров, предохранительных клапанов, резервуаров, открытых колодцев и сооружений для защиты от растекания, а также с утечкой в процессе погрузки и выгрузки продукции. В связи с наличием опасных продуктов на предприятиях по производству БОНВ (например,  $\text{NH}_3$  и хлора) необходимо предусматривать методы контроля и предотвращения неорганизованных выбросов в атмосферу и реализовывать их в процессе

проектирования, эксплуатации и технического обслуживания. Выбор подходящих клапанов, фланцев, фитингов, сальников и уплотнений должен основываться на их способности снижать утечку газа и неорганизованные выбросы в атмосферу.

Следует избегать применения открытых вентиляционных отверстий в крышках резервуаров, заменяя их предохранительными клапанами. На станциях хранения и разгрузки должны быть предусмотрены установки улавливания паров. Системы переработки паров могут включать разные методики, в том числе угольную адсорбцию, охлаждение, возврат в технологический цикл, сбор и сжигание.

К примерам мер, направленных на снижение образования неорганизованных выбросов, относятся:

- четкая программа технического обслуживания, особенно сальников на штоках клапанов и седел предохранительных клапанов, чтобы снизить или устранить случайные выбросы;
- выбор подходящих клапанов, фланцев, фитингов;
- тщательное проектирование, сборка, эксплуатация и техническое обслуживание установок;
- применение детектирования утечек и осуществление программы ремонта;
- введение непрерывного мониторинга на всех потенциально опасных участках.

### *Вентиляция и сжигание в факеле*

Вентиляция и сжигание в факеле относятся к важным мерам безопасности, используемым на химических промышленных предприятиях, чтобы обеспечить безопасное выделение газа во время пуска и остановки технологического процесса, а также в аварийной ситуации,

при отключении питания или отказе оборудования и в других нештатных ситуациях на установке.

Ниже приведены рекомендуемые методы предотвращения, сведения к минимуму и контроля выбросов в атмосферу, связанных с вентиляцией и сжиганием в факеле:

- использование передовой практики и новых технологий для сведения к минимуму выбросов и возможного воздействия вентиляции и сжигания в факеле (например, применение эффективных факельных наконечников и надежных систем поджигания факела, контроль запаха и видимого выделения дыма, а также размещение факельных установок на безопасном расстоянии от возможных мест нахождения человека и экологически уязвимых зон);
- оценка объемов сжигания в факеле и разработка плановых значений для новых установок, а также регистрация объема сжигания газа в факеле при каждой операции сжигания;
- отвод выбросов газа в аварийных или нештатных ситуациях в эффективную систему сжигания в факеле. В особых условиях на основе анализа рисков может быть приемлемым аварийное удаление, когда нет возможности сжечь в факеле поток газа. Необходимо подготовить полное документальное обоснование в тех случаях, когда не используется система сжигания газа в факеле, а устанавливаются устройства для аварийного удаления газа.

### *Выбросы в атмосферу в ходе технологического процесса производства аммиака*

Выбросы в атмосферу предприятий по производству аммиака состоят главным образом из водорода (H<sub>2</sub>), диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), монооксида углерода (CO) и

аммиака ( $\text{NH}_3$ ). При удалении  $\text{CO}_2$  с установок по производству аммиака возникают выбросы концентрированного диоксида углерода. Могут также возникать неорганизованные выбросы  $\text{NH}_3$  (например, из резервуаров-хранилищ, клапанов, фланцев и труб), особенно при подаче или транспортировке. Нестандартные выбросы в атмосферу, связанные с нештатными ситуациями и происшествиями на производстве, могут включать природный газ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , летучие органические соединения (ЛОС), оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ) и  $\text{NH}_3$ .

К рекомендуемым мерам предотвращения и контроля выбросов относятся:

- применение очистки газа при продувке систем аммиака синтеза с целью выделения  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$  перед сжиганием остальной части в первичной печи риформинга;
- увеличение времени удерживания отходящего газа в высокотемпературной зоне;
- подача выбросов аммиака из предохранительных клапанов или устройств регулирования давления на резервуарах и емкостях в факел для сжигания или водяной скруббер;
- объединение установок для производства аммиака и мочевины для снижения (за счет вторичного использования на установке производства мочевины) выбросов  $\text{CO}_2$ , образующегося в процессе производства аммиака<sup>2</sup>. Другой вариант заключается в объединении с производством метанола. Отмечается, что на предприятиях по производству метанола водород образуется из природного газа в установках парового риформинга с последующим образованием

<sup>2</sup> Образующийся в процессе производства аммиака  $\text{CO}_2$  может быть использован почти полностью, если получаемый аммиак будет переработан в мочевину (из 1 т  $\text{NH}_3$  получают 1,5 т мочевины).

метанола в соответствующих установках. Однако этот процесс не устраняет полностью выбросы  $\text{CO}_2$  в связи с энергией, требующейся для работы установок производства водорода и синтеза метанола.

### *Выбросы в атмосферу в ходе технологического процесса производства кислот*

Выбросы в атмосферу предприятий по производству кислот включают следующее:

- закись азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ) и  $\text{NO}_x$  с установок производства азотной кислоты, особенно в выбросах отходящих газов<sup>3</sup>;
- $\text{SO}_2$ , образующийся в результате неполного окисления, и  $\text{SO}_3$ , образующийся за счет неполного поглощения, а также вкрапления серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с установок производства серной кислоты;
- газообразные фториды и пыль с установок производства фосфорной и плавиковой кислот;
- газообразная соляная кислота ( $\text{HCl}$ ), хлор и хлорированные органические соединения, которые возникают в первую очередь в газах, выходящих из системы очистки  $\text{HCl}$  в процессе производства  $\text{HCl}$ ;
- фтор, плавиковая кислота ( $\text{HF}$ ) и тетрафторид кремния ( $\text{SiF}_4$ ) с прокаливания фосфатной руды и пыль, возникающая при работе с фосфатной рудой в процессе производства  $\text{HF}$ . Твердые частицы выделяются в процессе транспортировки и сушки плавикового шпата. На установках производства плавиковой кислоты возникающие на стадии конечной

<sup>3</sup> Самый низкий уровень выброса в атмосферу  $\text{NO}_x$ , которого сегодня удается добиться на современных предприятиях без дополнительной борьбы с загрязнением, находится в пределах 1000–2000 об. млн<sup>-1</sup> для поглощения при среднем давлении и 100–200 об. млн<sup>-1</sup> для поглощения при высоком давлении. На новых предприятиях при обычных условиях эксплуатации уровень выбросов в  $\text{NO}_x$  (исключая  $\text{N}_2\text{O}$ ) может составлять 100 об. млн<sup>-1</sup>, что соответствует 0,65 кг  $\text{NO}_x$  (в пересчете на  $\text{NO}_2$ ) на тонну произведенной 100-процентной азотной кислоты.

вентиляции выбросы в атмосферу после необходимой обработки оказываются очень низкими.

К рекомендуемым мерам предотвращения и контроля выбросов относятся:

- установку необходимо оборудовать предварительными конденсаторами, которые должны удалять пары воды и пары серной кислоты, а также конденсаторами, кислотными скрубберами и водяными скрубберами, которые сводят к минимуму выделение HF, SiF<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> из отходящих газов;
- использование процесса адсорбции под высоким давлением для производства азотной кислоты, чтобы свести к минимуму концентрацию NO<sub>x</sub> в отходящих газах;
- обработка отходящих газов из установок производства азотной кислоты с помощью каталитического удаления NO<sub>x</sub>;
- оценка возможности двойной абсорбции для установок производства H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На установках, работающих с одноступенчатой абсорбцией следует изучить возможность реализации следующего:
  - применение цезиевого катализатора в последнем слое;
  - удаление SO<sub>2</sub> с помощью промывки нейтрализующими соединениями;
  - удаление SO<sub>2</sub> с помощью перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);
- контроль выбросов пыли с отработавшими газами из сушилок с прямым нагревом и/или из систем пневматической подачи газов с помощью циклонов и фильтров;
- выделение фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты; разбавленный раствор

кремнефтористоводородной кислоты используют в качестве орошающей жидкости в скруббере. Фтор, выделяющийся в процессе прокаливания фосфатной руды и в процессе концентрирования фосфорной кислоты, следует удалять с помощью системы очистки;

- контроль выбросов HF с помощью оборудования для конденсации, очистки и абсорбции, используемого для выделения и очистки плавиковой и кремнефтористоводородной кислот;
- сведение к минимуму выбросов HF за счет поддержания небольшого отрицательного давления в обжиговой печи в процессе ее работы;
- введение скрубберов с каустиком для снижения до требуемого уровня концентрации загрязняющих веществ в отходящих газах производства HF;
- контроль выбросов пыли с помощью рукавных фильтров из бункеров для полевого шпата и печей суши. Сбор пыли из потоков газа, выходящих из обжиговой печи производства HF, и возврат пыли в печь обжига для дальнейшей переработки;
- контроль выбросов пыли при обращении с плавиковым шпатом и его хранении с помощью мягких покрытий и химических добавок;
- контроль выбросов пыли фосфатной руды в процессе транспортировки, погрузки/разгрузки и хранения с помощью закрытых систем и рукавных фильтров.

### *Выбросы в атмосферу в ходе технологического процесса хлор-щелочного производства*

Основные методы хлор-щелочного производства – ртутный, диафрагменный и мембранный электролиз. Самые существенные точечные и неорганизованные выбросы, связанные со всеми тремя методами, содержат газообразный хлор. Обычно источники возможного существенного выброса хлора связывают с установкой

разложения хлора, в которой обрабатывают выбросы неконденсируемых газов, оставшихся после сжигания ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ), содержащих хлор в количестве 1–8% от полученного неочищенного газообразного хлора. Другие выбросы в атмосферу с хлор-щелочных установок связаны с очисткой солевого раствора. Выбросы, связанные с процессом ртутного электролиза, включают пары ртути, которые выделяются как неорганизованные выбросы из ячеек (например, газы вентиляции цеха электролиза).

Основные выбросы в атмосферу, связанные с производством кальцинированной соды, включают диоксид углерода, выделяющийся в ходе технологического процесса, и выбросы твердых частиц из обжиговых печей для руды, холодильников и сушилок для кальцинированной соды, с операций дробления, просеивания и транспортировки руды и операций погрузки/разгрузки продукта. Выбросы в атмосферу продуктов сгорания, включая монооксид углерода, оксиды азота и диоксид серы, происходят с технологических установок прямого нагрева типа печей кальцинирования руды и сушилок для кальцинированной соды. Могут происходить и выбросы аммиака. Оксиды азота образуются в небольших количествах внутри обжиговой печи за счет окисления азота, содержащегося в воздухе, который используется в процессе сжигания, а оксиды серы образуются за счет окисления содержащих серу соединений в известняке.

К рекомендуемым мерам предотвращения и контроля выбросов относятся:

- по возможности, отказ от ртутного и диафрагменного электролиза и введение нового процесса – мембранного электролиза; либо установка при необходимости улучшенных материалов для установок

электролиза (например, анодов со стабильными размерами (DSA®), модифицированных диафрагм);

- отслеживание массового баланса ртути, с тем чтобы учитывать всю используемую ртуть;
- оптимизация процесса с использованием максимально закрытых ячеек;
- установка блоков перегонки ртути для выделения ртути;
- обеспечение надлежащей герметизации торцевых уплотнений и каустических уплотнений ртутных ячеек, чтобы предотвратить неорганизованные выбросы;
- проектирование узла поглощения хлора с достаточной мощностью, чтобы охватить все производство электролизного цеха и предотвратить выброс газообразного хлора в случае нарушения технологических параметров до момента отключения установки. Блок поглощения должен быть рассчитан на снижение содержания хлора в отходящих газах до уровня ниже  $5 \text{ мг/м}^3$  при худшем варианте развития событий;
- направление всех отработанных газовых потоков, содержащих хлор, в блок поглощения хлора и обеспечение герметичности системы;
- установка детекторов газообразного хлора на потенциально опасных в плане нарушения герметичности участках, чтобы можно было немедленно выявить утечку;
- применение процессов сжигания и очистки хлора без использования четыреххлористого углерода. Следует прекратить применение четыреххлористого углерода ( $CCl_4$ ) для удаления трихлорида азота ( $NCI_3$ ) и поглощения отходящих газов;
- на установках производства кальцинированной соды – контроль выбросов твердых частиц, связанных с

процессами погрузки/разгрузки минералов и продукции, с помощью скрубберов Вентури или рукавных фильтров, электростатических осадителей и/или циклонов с подачей обратно в технологический процесс собранных твердых частиц.

### *Выбросы в атмосферу в ходе технологического процесса производства газовой сажи*

Важным возможным источником выбросов в атмосферу служат отходящие газы, выходящие из реактора после отделения газовой сажи, которые представляют собой газы с низкой теплотворной способностью и высоким содержанием влаги за счет быстрого охлаждения водяного пара. Состав отходящих газов может существенно различаться в зависимости от марки производимой газовой сажи и используемого сырья. Они могут содержать  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , восстановленные соединения серы ( $H_2S$ ,  $CS_2$  и  $COS$ ),  $SO_2$ , соединения азота ( $N_2$ ,  $NO_x$ ,  $HCN$  и  $NH_3$ ), летучие органические соединения типа этана и ацетилена и частицы газовой сажи, которые не были захвачены рукавными фильтрами для отделения продукта.

К рекомендуемым мерам предотвращения и контроля выбросов относятся:

- использование первичного сырья с содержанием серы в интервале 0,5–1,5%<sup>4</sup>;
- предварительный подогрев технологического воздуха в теплообменниках с помощью горячих газов (содержащих газовую сажу), выходящих из реактора получения печной сажи;
- установка и обслуживание высокоэффективных рукавных фильтров для обеспечения высокой

<sup>4</sup> Удастся добиться среднегодового удельного уровня выбросов в 10–50 кг  $SO_x$  (в пересчете на  $SO_2$ ) на тонну производимой газовой сажи, используемой для производства резины.

эффективности сбора газовой сажи и сведения к минимуму потерь продукта за счет остатков газовой сажи в отфильтрованных отходящих газах;

- использование содержащейся в отходящих газах энергии (с помощью сжигания газа и использования получаемой при этом энергии);
- применение методики первичного восстановления  $NO_x$  для снижения содержания  $NO_x$  в отработавших газах, образующихся в результате сжигания отходящих газов в системах производства энергии<sup>5</sup>;
- оборудование тканевыми фильтрами систем подачи воздуха, вентиляционных коллекторов и подачи газа для продувки сушилки<sup>6</sup>;
- отвод отходящих газов без их сжигания только в аварийной ситуации, в периоды пуска и отключения установки, а также в периоды замены марки сажи.

### *Выбросы в атмосферу в ходе технологического процесса перегонки каменноугольной смолы*

Хотя выбросы при перегонке каменноугольной смолы происходят и при нормальных условиях работы, однако основные связанные с этим процессом выбросы, которые приходится контролировать, содержат пары смолы, обладают запахом, включают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и твердые частицы, которые могут образовываться при технологических процессах, включая доставку, хранение, нагрев, смешивание и охлаждение смолы.

<sup>5</sup> При использовании наилучшей разработанной технологии выбросы в атмосферу с установок удастся снизить до часового уровня менее 0,6 г  $NO_x/Нм^3$  при 3%  $O_2$  при нормальной работе.

<sup>6</sup> Для низкотемпературных систем подачи воздуха и вентиляционных коллекторов среднее значение выбросов в атмосферу за полчаса составляет от 10 до 30 мг/Нм<sup>3</sup>. Для фильтра продувки сушилки среднее значение выбросов в атмосферу за полчаса составляет менее 20–30 мг/Нм<sup>3</sup>.



К рекомендуемым мерам предотвращения и контроля выбросов относятся:

- использование установленных на грунте насосов и других методов оптимизации подачи смолы с целью снижения выделения паров смолы и запаха;
- установка резервуаров-хранилищ с подветренной стороны от потенциально расположенных по соседству уязвимых участков, регулирование температуры хранящихся материалов<sup>7</sup> и соблюдение осторожности при проведении операций погрузки/разгрузки, чтобы предотвратить распространение неприятного запаха;
- использование средств защиты от переполнения для резервуаров бестарного хранения, таких как датчики повышения уровня или указатели объема;
- использование местной вытяжной вентиляции, требующейся для сбора и переработки летучих органических соединений, выбрасываемых из емкостей смешивания и другого технологического оборудования.

### Жидкие стоки

Жидкие стоки содержат техническую и охлаждающую воду, ливневые стоки и другие специфические сбросы (например, от гидростатических испытаний и промывки, в основном во время пуска и профилактического ремонта установок)<sup>8</sup>. Сбросы технической воды с установок производства БОНВ могут содержать кислотные стоки с регламентной промывки и продувки, которая входит в ежедневные операции. Дополнительными возможными источниками стоков могут служить скрубберы, если они используются в системах очистки воздуха перед выбросом в атмосферу. Стоки могут

<sup>7</sup> При повышении температуры на каждые 11°C уровень выбросов паров смолы приблизительно удваивается.

<sup>8</sup> Профилактический ремонт установок обычно проводится раз в три-четыре года и длится несколько недель.

также возникать в результате случайного выпуска и утечек из резервуаров-хранилищ такой продукции, как охлажденный аммиак и кислоты. К другим источникам сбросов относятся кислотные и щелочные стоки, образующиеся при приготовлении подпиточной воды котлов в различных системах производства пара. Методы отведения и очистки охлаждающей воды и поверхностных стоков описаны в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Ниже описаны характеристики стоков, меры по их отведению и очистке, для различных производств химической промышленности.

### Стоки производства аммиака

Стоки от установок при работе в обычном режиме образуются за счет сброса технологического конденсата или при очистке отработанных газов, содержащих аммиак и другие вещества. При частичном окислении неполное удаление сажи и золы может влиять на степень загрязнения стоков.

К рекомендуемым мерам предотвращения, минимизации и контроля стоков с установок по производству аммиака относятся:

- улавливание аммиака, поглощенного газами при промывке и продувке в системах с замкнутым циклом, для предотвращения сброса водного раствора аммиака;
- выделение сажи при газификации с помощью процессов частичного окисления и возврат выделенного вещества в технологический процесс.

### Стоки производства кислот

Стоки с установок производства азотной кислоты могут быть загрязнены соединениями азота. Состав стоков от

установок производства соляной кислоты может различаться в зависимости от применяемой технологии производства и содержать следовые количества HCl при использовании реакции  $H_2$  с Cl или минеральную соль ( $Na_2SO_4$ ), если в производстве кислоты используется реакция хлорида натрия с серной кислотой.

Стоки с установки производства фосфорной кислоты образуются, главным образом, за счёт сброса жидкости из конденсаторов вакуумных холодильников и систем скрубберов для очистки газов, используемых для конденсации и промывки паров, которые выделяются на различных стадиях технологического процесса. Эти конденсированные кислотные пары содержат, в основном, фтор и фосфорную кислоту в небольших концентрациях. Выделяющийся из реактора и испарителей фтор можно выделять в качестве коммерческого побочного продукта (20–25-процентная фторкремниевая кислота).

К рекомендуемым мерам предотвращения, минимизации и контроля стоков с установок по производству кислот относятся:

- использование реакторов и испарителей с замкнутым контуром для устранения сброса технологических вод;
- рециркуляция воды, используемой для возвращения в технологический процесс фосфогипса со стадии осаждения;
- обработка стоков из скруббера с помощью извести или известняка либо применение морской воды в качестве омывающей жидкости в скруббере воздухоочистки с целью осаждения фтора в виде фторида кальция;
- установка сепаратора для отделения капель фосфорной кислоты из выбросов вакуумных холодильников и вакуумных испарителей перед

подачей в скруббер, чтобы свести к минимуму загрязнение стока из скруббера пятиокисью фосфора ( $P_2O_5$ );

- выделение фторкремниевой кислоты ( $H_2SiF_6$ ) с помощью обработки отходящих газов из установок производства фтороводорода, используемых в качестве сырья для производства фторидов или силикофторидов.  $H_2SiF_6$  можно также использовать в химическом производстве  $CaF_2$  и кремниевой кислоты.

### *Стоки хлор-щелочного производства*

Основным сбросным потоком в хлор-щелочном производстве является солевой раствор. В мембранных ячейках можно использовать рециркуляцию солевого раствора при условии его очистки от хлора. Для обеспечения длительного срока службы мембран и высокой эффективности мембранной технологии особенно важна очистка солевого раствора. Основными компонентами отходов, образующихся при очистке солевого раствора, являются сульфаты, хлориды, свободные окислители, хлораты, броматы и четыреххлористый углерод.

Основным источником жидких стоков в производстве кальцинированной соды обычно являются отработанные воды перегонки и очистки солевого раствора и охлаждающая вода. Для этих стоков характерно высокое содержание взвешенных твердых веществ<sup>9</sup>. Другая важная проблема связана с возможным сбросом тяжелых металлов, присутствующих в основных типах сырья<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> Обычно в сбросах обработанных вод велико содержание взвешенных твердых веществ, которое для кальцинированной соды колеблется в пределах от 90 до 700 кг/т кальцинированной соды при среднем оцениваемом значении в 240 кг/т кальцинированной соды.

<sup>10</sup> Для установки производства кальцинированной соды мощностью около 600 кт/год их количество может достигать 10 т в год.

К рекомендуемым мерам предотвращения, минимизации и контроля стоков, связанных с хлор-щелочным производством, относятся:

- Очистка солевого раствора с помощью регулирования уровня pH, осаждения, флокуляции и фильтрации для получения приемлемого остаточного содержания загрязняющих компонентов; уровень потребления реагентов, используемых для очистки солевого раствора, колеблется для разных установок в зависимости от содержания компонентов в солевом растворе;
- Рециркуляция солевого раствора при мембранной технологии, удаление примесей с помощью ионообменников. Регенерация ионообменников осуществляется раствором каустической соды с последующей кислотной промывкой;
- Сведение к минимуму потребления и сброса серной кислоты с помощью повторного концентрирования на предприятии в испарителях с замкнутым контуром. Отработанную кислоту следует применять для регулирования уровня pH в технологических операциях и при очистке сточных вод, либо для продажи ее потребителям, которым подходит кислота такого качества, либо для возврата серной кислоты изготовителю с целью повторного концентрирования;
- Использование каталитического восстановления в неподвижном слое, химического восстановления и других эффективных методов сведения к минимуму сброса свободных окислителей<sup>11</sup>;
- Применение процессов сжигания и очистки хлора без использования четыреххлористого углерода;

<sup>11</sup> Содержание свободных окислителей при сбросе в воду при использовании наилучшей разработанной технологии не превышает 10 мг/л.

- Использование кислотной среды для анализа (pH 1–2), с тем чтобы свести к минимуму образование хлоратов (ClO<sub>3</sub>) и броматов (BrO<sub>3</sub>), и разложение хлоратов в контуре солевого раствора с целью удаления хлоратов перед подачей на мембранную установку<sup>12</sup>.

### *Стоки от производства газовой сажи и перегонки каменноугольной смолы*

Для производства газовой сажи и установок перегонки каменноугольной смолы сбросы сточных вод не представляют большой проблемы.

На некоторых установках производства газовой сажи удается добиться отсутствия сброса сточных вод. Однако для производства сажи, используемой для изготовления резины, и почти всех специальных сортов газовой сажи требуется чистая вода для быстрого охлаждения. Перед сбросом (или вторичным применением) необходимо отфильтровывать взвешенные твердые вещества (главным образом, газовую сажу), с тем чтобы их уровень не превышал 20 мг/л. После фильтрации можно вторично использовать воду в технологическом процессе.

В стоках с установок перегонки каменноугольной смолы необходимо контролировать содержание взвешенных твердых веществ и ПАВ, а также уровень БПК.

### *Сточные воды гидростатических испытаний*

Обычно для гидростатических испытаний оборудования и трубопроводов требуются значительные количества воды (например, резервуары для NH<sub>3</sub> могут иметь емкость более 20–30 тыс. м<sup>3</sup>). В воду часто вводят химические добавки

<sup>12</sup> Содержание хлоратов при использовании наилучшей разработанной технологии составляет в контурах солевого раствора 1–5 г/л, а содержание сопутствующих броматов составляет 2–10 мг/л и зависит от содержания брома в соли.

(обычно ингибиторы коррозии, поглотители кислорода или красители), чтобы избежать внутренней коррозии.

При отведении воды гидростатических испытаний необходимо предусмотреть меры по предотвращению и контролю загрязнения, включая оптимизацию потребления воды, а также оптимальную дозировку и тщательный подбор необходимых реагентов.

Если нет никакой альтернативы сбросу воды гидростатических испытаний в море или поверхностные водоемы, необходимо подготовить план выпуска воды гидростатических испытаний. Этот план должен включать, как минимум, характеристики точек выпуска, скорость стоков при выпуске, характеристику применяемых реагентов и их разбавления при смешении стоков с природной водой, риск для окружающей среды и требуемый контроль.

Следует избегать сброса воды гидростатических испытаний в мелкие прибрежные зоны.

## Твердые отходы

Установка по производству химикатов, работа которой хорошо налажена, не должна создавать существенных количеств твердых отходов при функционировании в обычном режиме. Типовые возникающие отходы включают отработанные масла, отработанные катализаторы, шлам с установок очистки сточных вод, собранную пыль из рукавных фильтров, зольный остаток из бойлеров, отстой и брикеты с установок фильтрования и т. п.

К рекомендуемым методикам обращения с отработанными катализаторами относятся:

- надлежащее обращение с отходами на производственной площадке, включая замачивание

пирофорных отработанных катализаторов в воде для временного хранения и транспортировки до места окончательной переработки, чтобы исключить неконтролируемые реакции с выделением тепла;

- удаление за пределы площадки специализированными компаниями, которые могут выделять и, по возможности, вторично использовать тяжелые металлы (или драгоценные металлы из катализаторов, используемых на установках производства азотной кислоты).

Хранение и погрузка/разгрузка опасных и безопасных отходов должны проводиться в соответствии с устоявшейся практикой ОСЗТ по обращению с твердыми отходами, как описано в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### *Твердые отходы – производство аммиака*

Процесс производства аммиака не приводит к образованию существенного количества твердых отходов<sup>13</sup>. Удаление отработанных катализаторов и молекулярных сит должно осуществляться описанными выше способами.

### *Твердые отходы – производство кислот*

При производстве фосфорной кислоты мокрым методом основным побочным продуктом оказывается фосфогипс<sup>14</sup>. Фосфогипс содержит самые разнообразные примеси, отдельные из которых считаются потенциально опасными для окружающей среды и здоровья человека<sup>15, 16</sup>.

<sup>13</sup> На одну тонну продукта должно приходиться менее 0,2 кг отработанных катализаторов и других твердых отходов.

<sup>14</sup> На каждую тонну произведенной фосфорной кислоты образуется около 4–5 т фосфогипса (в основном, сульфата кальция, CaSO<sub>4</sub>).

<sup>15</sup> Содержащиеся в фосфоритной руде примеси распределяются между производимой фосфорной кислотой и сульфатом кальция (гипсом); ртуть, свинец и радиоактивные компоненты, если таковые присутствуют, остаются в основном в гипсе, а мышьяк и другие тяжелые металлы типа кадмия остаются главным образом в кислоте. Радиоактивность

Сульфат кальция (ангидрит) образуется в качестве побочного продукта при производстве плавиковой кислоты (HF) и содержит от 0,2 до 2,0% не прореагировавшего  $\text{CaF}_2$  и менее 1,0%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Он также содержит большую часть примесей, встречающихся в следовых количествах в плавиковом шпате<sup>17</sup>.

Для предотвращения или сведения к минимуму образования твердых отходов и для удаления твердых отходов с установок по производству кислот рекомендуются следующие методы:

- удаление фосфогипса на полигоны, спроектированные так, чтобы предотвратить вымывание в подземные и поверхностные воды. Необходимо приложить все усилия, чтобы уменьшить воздействие удаления фосфогипса на окружающую среду и, по возможности, улучшать качество гипса, чтобы его можно было использовать вторично. Сброс в море считается неприемлемым;
- очистка и продажа безводного сульфата кальция (ангидрита) с производства HF для использования, по возможности, в другом производстве (например, цемента).

#### *Твердые отходы – хлор-щелочное производство*

В производстве хлора и щелочи один из основных потоков твердых отходов состоит из отстоя солевого раствора. Количество отфильтрованного отстоя солевого раствора

фосфоритной руды обусловлена в основном радионуклидами, возникающими при последовательном радиоактивном распаде урана-238.

<sup>16</sup> Фосфоритная руда, фосфогипс и стоки с установки производства фосфорной кислоты обычно обладают более низкой радиоактивностью, чем допустимые значения, которые приведены в соответствующих международных нормах и руководствах, например в директиве Европейского союза 96/26/EURATOM.

<sup>17</sup> В виде побочного продукта образуется порядка 3,7 т ангидрита на тонну HF.

главным образом зависит от свойств поступающей соли, используемой для очистки солевого раствора. Осажденные соли удаляют из солевого раствора с помощью слива с осветлением и последующего фильтрования. Отстой можно удалять периодически с помощью промывки слабым раствором соляной кислоты. Кислота заставляет раствориться осадок, и относительно безвредный раствор можно сбрасывать вместе с жидкими стоками. Твердые отходы образуются при вторичной очистке солевого раствора и состоят из отработанных материалов типа фильтрующего материала и материала сухого остатка из целлюлозы. Отстой фильтрующего материала с умягчителя солевого раствора состоит в основном из альфа-целлюлозы, загрязненной гидроксидом железа и оксидом кремния<sup>18</sup>. Ионообменные смолы для вторичной очистки солевого раствора заменяют редко<sup>19</sup>. Другими источниками твердых отходов служат мембраны<sup>20</sup> и прокладки из мембранных ячеек.

Основными твердыми отходами с установки производства кальцинированной соды являются тонкая фракция известняка (30–300 кг/т кальцинированной соды) и не пригодная для вторичного использования крупка из аппарата гашения извести (10–120 кг/т кальцинированной соды).

Для предотвращения или сведения к минимуму образования твердых отходов и для удаления твердых отходов с установок по производству хлорной извести рекомендуются следующие методы:

<sup>18</sup> Для установок с мембранными ячейками сообщают величину в 600 г/т для отстоя с умягчения солевого раствора.

<sup>19</sup> Регенерация смол производится около 30 раз в год.

<sup>20</sup> Срок службы мембран составляет от 2 до 4 лет.

- следует искать пути вторичного применения твердых отходов от очистки солевого раствора, а если приходится удалять отходы, то следует использовать естественные хранилища типа соляных пещер;
- следует выбирать известняк с высоким содержанием CaCO<sub>3</sub>, подходящими физическими свойствами и низким содержанием тяжелых металлов и других примесей.

#### *Твердые отходы – производство газовой сажи и перегонка каменноугольной смолы*

В процессе производства газовой сажи образуется очень небольшое количество опасных твердых отходов (нефтяные остатки). Каменноугольный пек представляет собой черный твердый остаток от перегонки каменноугольной смолы. После выделения химических веществ из пека в нем остаются нефтяные остатки, включая тяжелую нефть, обесфеноленное среднее каменноугольное масло, масло без нафталинов, промывочное масло, процеженное антраценовое масло и тяжелое масло.

Для предотвращения или сведения к минимуму образования твердых отходов и для обращения с твердыми отходами рекомендуются следующие методы:

- по возможности, вторичное использование отработанного масла, масляного отстоя и остатков перегонки каменноугольной смолы в качестве сырья или топлива;
- возвращение некондиционной газовой сажи обратно в технологический процесс.

#### **Обращение с опасными материалами**

Для установок по производству химикатов необходимо оценить риск, связанный с использованием и погрузкой/разгрузкой опасных материалов, и ввести нормы

обращения с ними, которые бы позволили избежать такого риска или свести его к минимуму. Как указано в **Общем руководстве по ОСЗТ**, применение таких методов обращения с опасными материалами должно быть документально подтверждено в письменном плане обращения с опасными материалами<sup>21</sup>. Этот план предназначен для введения и реализации последовательной системы предупредительных мер против случайного выброса веществ, которые могут нанести существенный вред населению и окружающей среде при кратковременном воздействии, и для смягчения последствий такого выброса, если он все же произойдет.

Конкретные меры для предотвращения и контроля загрязнения в отрасли включают следующее:

- для предотвращения случайных сбросов жидкостей следует проводить проверки и техническое обслуживание систем хранения и транспортировки, включая сальники насосов и клапаны, а также другие возможные места возникновения утечек. Разливы опасных промежуточных и конечных продуктов следует ограждать и удалять или нейтрализовать их в кратчайшие сроки;
- необходимо произвести защитную обваловку резервуаров-хранилищ с жидкостями (то есть аммиаком, кислотами и т. п.) и запасных емкостей для опасных продуктов, подобных хлору, как описано в **Общем руководстве по ОСЗТ**;
- следует поддерживать чистоту и порядок, в том числе при транспортировке продуктов над участками с покрытием, и обеспечивать немедленное удаление малых разливов.

<sup>21</sup> См. Руководство по утилизации опасных твердых отходов IFC.

## Шум

На предприятиях химической промышленности существенными источниками шума служат крупные ротационные установки, такие как компрессоры и турбины, насосы, электродвигатели, воздушные охладители и пламенные нагреватели. В процессе аварийного сброса давления высокий уровень шума могут создавать газы высокого давления, направляющиеся в факел, и/или выпуск пара в атмосферу.

Стратегия предотвращения шума и борьбы с ним включает следующее:

- оптимизация плана размещения установки, чтобы использовать крупные здания в качестве барьеров для распространения шума и расположить источники шума на максимальном удалении от реципиентов воздействия;
- использование оборудования, создающего низкий уровень шума;
- установка звукоизоляционных барьеров и глушителей.

Меры по борьбе с шумом и его контролю аналогичны мерам, принимаемым в других крупных отраслях производства, и описаны в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

## Запах

В процессе производства БОНВ запах может возникать от неорганизованных выбросов паров или от установок очистки сточных вод. Для сведения к минимуму неорганизованных выбросов и предотвращения возникновения неприятного запаха необходимо осуществлять соответствующий контроль в целях ликвидации утечек.

## Вывод из эксплуатации

На предприятиях химической промышленности может присутствовать значительное количество твердых и жидких опасных материалов, таких как раствор для удаления CO<sub>2</sub>, жидкий аммиак, хлор, сода, кислоты и продукты, находящиеся в производственной системе и системе хранения, некондиционные продукты, отработанные катализаторы и ртуть из ртутных электролизеров установок производства хлора и щелочи.

При выводе из эксплуатации рекомендуется принимать следующие меры:

- для установок производства хлора и щелочи с ртутными катодами необходимо тщательно спланировать все этапы вывода из эксплуатации, чтобы свести к минимуму выбросы ртути и других опасных веществ (включая диоксины и фураны, если используются графитовые аноды) и обеспечить охрану труда и выполнение требований техники безопасности, а также спланировать удаление оставшейся ртути;
- на установках производства аммиака собрать раствор для удаления CO<sub>2</sub> и все опасные продукты для дальнейшего обращения с ними и их удаления как опасных отходов;
- удалить отработанный катализатор с установок производства NH<sub>3</sub> и HNO<sub>3</sub> для дальнейшего удаления, как описано выше в разделе о твердых отходах;
- выделить и провести удаление NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, кислот и всех прочих продуктов из секции синтеза и резервуаров-хранилищ, а также всей готовой и промежуточной продукции из резервуаров-хранилищ в соответствии с инструкциями по обращению с опасными материалами, содержащимися в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Общие указания по выводу из эксплуатации и рекультивации загрязненных земельных участков приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

## 1.2 Охрана труда и техника безопасности

Проблемы охраны труда и техники безопасности, которые могут возникать при строительстве и выводе из эксплуатации предприятий по производству БОНВ, совпадают с проблемами, возникающими на других промышленных предприятиях, и их решение обсуждается в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Характерные для этих предприятий вопросы охраны труда и техники безопасности необходимо определять, основываясь на изучении безопасности труда или на комплексной оценке опасности либо риска, используя разработанные методики типа обследования для выявления опасности [HAZID], обследования безопасности эксплуатации [HAZOP] либо количественной оценки рисков. В качестве общего подхода планирование в области охраны труда и техники безопасности должно включать принятие системных и структурированных мер для профилактики и контроля физических, химических, биологических и радиологических факторов вредности для здоровья и безопасности, описанных в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Кроме того, для химических производств необходимо отдельно учитывать следующие факторы охраны труда и техники безопасности:

- химическая опасность за счет острого и хронического воздействия токсичных газов и других опасных веществ;
- общая опасность, связанная с пожарами и взрывами.

Общую опасность необходимо предотвращать на основе международных норм и апробированной практики (например, Рекомендаций ОЭСР<sup>22</sup>, Директивы Seveso II ЕС<sup>23</sup> и Норм программы управления рисками Управления по охране окружающей среды США<sup>24</sup>).

### Источники химической опасности

Для этой отрасли промышленности характерно присутствие токсичных веществ, включая газообразный хлор, аммиак, кислоты, каустическую соду, амины, компоненты каменноугольной смолы (например, моноядерные и полициклические ароматические углеводороды, фенолы и пиридиновые основания), которые при проглатывании, вдыхании или проникновении через кожу могут оказывать токсическое действие. Основная опасность для здоровья обычно связана с канцерогенностью каменноугольной смолы и продуктов ее переработки в связи с длительным и непрерывным контактом кожи с тонкой фракцией твердого лека (пылью).

Рекомендации по предотвращению и сведению к минимуму воздействия токсичных веществ, а также по контролю охраны труда на этих предприятиях включают следующее:

- оценка и сведение к минимуму концентрации токсичных веществ на рабочих участках в нормальных условиях и в аварийной ситуации. Должны быть введены строго регламентированные процедуры контроля воздействия на рабочем месте в рамках общей системы гигиены труда, охраны труда и техники безопасности.

<sup>22</sup> ОЭСР, Руководящие принципы предотвращения аварий на химических предприятиях, Готовность и реагирование, второе изд. (2003).

<sup>23</sup> Директива Совета ЕС 96/82/ЕС, так называемая директива Seveso II, с приложением директивы 2003/105/ЕС.

<sup>24</sup> Управление охраны окружающей среды, Сборник федеральных норм и правил 40, часть 68, 1996 год – Положения о предотвращении аварий на химических предприятиях.



Необходимо носить защитные костюмы вместе со средствами защиты для глаз и перчатками из поливинилхлорида; должны быть под рукой подходящие дыхательные устройства; и при необходимости должно проводиться регулярное медицинское освидетельствование всего персонала;

- по возможности, установка на опасных участках детекторов газа. Например, детекторы хлора должны располагаться на участках, на которых возможна утечка хлора, и они должны немедленно указывать наличие и локализацию любой утечки;
- обеспечение эффективной вентиляции там, где имеют дело с продуктами с низкой точкой кипения;
- предоставление и использование защитных кремов с составом для защиты от ароматических углеводородов.

### Источники общей опасности

Наиболее значительная опасность связана с обращением и хранением  $\text{NH}_3$  (летучий и ядовитый в высоких концентрациях), хлора (высокотоксичный), каустической соды, азотной, соляной, серной, плавиковой, фосфорной кислоты и органических соединений, а также горючих газов, таких как природный газ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , и других технологических реактивов. Их влияние может быть связано с существенным острым воздействием на персонал и, возможно, на местное население в зависимости от количества и типа выброшенных при аварии химических веществ, а также условий для возникновения реакции или катастрофического события, включая пожар и взрыв.

Предприятия по производству БОНВ могут выделять или перерабатывать большие количества горючих газов, таких как природный газ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , и других технологических реактивов. Синтетический газ (синтез-газ, содержащий  $\text{H}_2$  и

$\text{CO}^{25}$ ), образующийся на установках по производству аммиака, может вызывать струйное горение, если его поджечь в месте выпуска, или приводить к взрыву парового облака, образованию "огненного шара" или вспышке облака газозвдушной смеси в зависимости от количества имеющегося горючего материала, степени локализации облака и сгущения горючего облака на рассматриваемом участке.

Риск пожара, взрыва и других общих опасностей следует свести к минимуму с помощью следующих мер:

- расположение установки таким образом, чтобы снизить частоту транспортировки продуктов и вероятность случайных выбросов, а также чтобы облегчить сбор случайных утечек;
- ранее выявление выброса;
- ограничение запасов, которые могут вызвать выброс, с помощью изоляции установки от больших производственных запасов, а также изоляции и продувки запасов горючих газов под давлением. Технологические участки, участки хранения, участки инженерных сетей и безопасные зоны должны быть разделены, желательно, что они находились на безопасном расстоянии друг от друга. Эти расстояния можно определить с помощью анализа безопасности для конкретного предприятия с учетом возникающих опасностей или на основании действующих стандартов и норм (например, API, NFPA);
- устранение возможных источников возгорания;

<sup>25</sup> Водород и монооксид углерода имеют температуры самовозгорания, соответственно, в  $500^\circ\text{C}$  и  $609^\circ\text{C}$ , поэтому в некоторых точках установки получения синтез-газа, в которых температура газа выше, возможные выбросы газа могут самовозгораться без всякого источника возгорания.

- устранение или снижение концентрации выбросов и ограничение затрагиваемой площади при нарушении ограждения.

Рекомендуемые конкретные меры для отрасли с целью сведения к минимуму указанных выше рисков включают следующее:

- сведение к минимуму запаса жидкого хлора и уменьшение длины трубопровода для транспортировки жидкого хлора;
- проектирование резервуаров для хранения аммиака при атмосферном давлении (и температуре  $-33^{\circ}\text{C}$ ) с двойными стенами и наружной бетонной стеной, а также крышей, опирающейся на наружную стену, и использование надлежащей разности между рабочим давлением и давлением срабатывания предохранительных клапанов. Для хранения больших количеств жидкого аммиака лучше использовать охлаждаемые хранилища, поскольку начальный выброс аммиака при отказе линии или резервуара происходит с меньшей скоростью, чем в системе хранения аммиака под повышенным давлением;
- проектирование резервуаров-хранилищ для хлора на основе конкретного анализа риска общего отказа или аварии и последствий при учете возможности безопасного удаления любого разлитого продукта при обращении с ним, при этом следует отдавать предпочтение низкотемпературному хранению ( $-34^{\circ}\text{C}$ ) больших объемов, и обеспечение, по крайней мере, одного пустого резервуара с емкостью, эквивалентной емкости самого крупного резервуара-хранилища для хлора, в качестве запасной емкости на случай аварии;
- в связи с сильным коррозионным действием и высокой токсичностью особое внимание следует обращать на

обращение с кислотами и их хранение, включая предотвращение утечек и разливов в сточные воды, с помощью защитной обваловки, отделения от основных каналов дренажа, постоянного контроля и введения системы обнаружения и сигнализации (такой, как система автоматического контроля pH) на подверженных риску ограждениях и в дренажных сетях;

- следует избегать повышения давления при разгрузке больших количеств азотной кислоты. В качестве материала для резервуаров, сосудов и приспособлений рекомендуется использовать низкоуглеродистую аустенитную нержавеющую сталь;
- следует использовать только прошедший специальную подготовку и аттестованный персонал либо подрядчиков для подачи и транспортировки всех технологических реактивов, включая реактивы, используемые в устройствах удаления  $\text{CO}_2$  на установках производства аммиака.

### 1.3 Охрана здоровья и обеспечение безопасности местного населения

Факторы, влияющие на здоровье и безопасность местного населения в процессе строительства, совпадают с факторами, характерными для большинства промышленных предприятий, и обсуждаются в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Это влияние включает, среди прочего, пыль, шум и вибрацию от проезжающей строительной техники и инфекционные заболевания, связанные с притоком временных строительных рабочих.

Наиболее значительную опасность для здоровья местного населения и для его безопасности при работе химического производства представляет следующее:

- погрузка/разгрузка и хранение вблизи населенного района опасных материалов, включая сырье, промежуточные продукты, конечные продукты и твердые отходы;
- отгрузка опасных продуктов (аммиака, хлора, кислот, газовой сажи) с возможностью случайной утечки токсичных и горючих газов;
- обращение с твердыми отходами (фосфогипс, отстой).

Проект должен включать защиту, направленную на сведение к минимуму и контроль опасных факторов следующими способами:

- определение возможных проектных случаев утечек;
- оценка влияния возможной утечки на прилегающие участки, включая загрязнение подземных вод и почвы;
- соответствующий выбор расположения установки относительно населенных районов, метеорологических условий (например, преобладающего направления ветров) и водных ресурсов (например, уязвимость подземных вод) и определение безопасных расстояний между производственной зоной и населенным районом; и
- введение мер по предотвращению и смягчению последствий, требующихся для исключения или сведения к минимуму опасных факторов.

Если предприятие находится на берегу моря, следует принять во внимание движение судов, связанное с предприятием, при оценке и анализе возможного воздействия этого движения на местное движение судов и связанную с этим деятельность и возможное воздействие утечки жидких веществ при операциях погрузки и разгрузки. Необходимо оценить меры, которые бы позволили предотвратить случайное воздействие, и свести к минимуму

нарушение прочей морской деятельности в районе. Анализ рисков и планирование чрезвычайных ситуаций должны как минимум включать подготовку плана реагирования на чрезвычайную ситуацию, который должен составляться с участием местной администрации и населения, которому может угрожать опасность. Другие опасные для здоровья и безопасности местного населения факторы совпадают с факторами, характерными для большинства крупных промышленных предприятий, и обсуждаются в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Факторы, влияющие на здоровье и безопасность местного населения в процессе вывода из эксплуатации, совпадают с факторами, характерными для большинства крупных промышленных предприятий, и обсуждаются в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Это влияние включает, среди прочего, безопасность транспортировки, удаление строительного лома, в котором могут содержаться опасные материалы, и другие воздействия, связанные с физическими условиями и присутствием опасных материалов после ликвидации площадки. Инструкции для решения этих вопросов на химических предприятиях приведены в разделе 1.2 и в соответствующих разделах **Общего руководства по ОСЗТ**, включая "Общие вопросы проектирования и эксплуатации производственных объектов" и "Готовность к чрезвычайным ситуациям и аварийное реагирование".

## 2.0 Показатели эффективности и мониторинг

### 2.1 Охрана окружающей среды

#### Нормативы выбросов и сбросов

В таблицах 1 и 2 приведены нормативы выбросов и сбросов в данной отрасли. Рекомендованные нормативы

технологических выбросов и сбросов в данной отрасли соответствуют надлежащей международной отраслевой практике, которая зафиксирована в соответствующих стандартах стран с общепризнанной нормативно-правовой базой. Указанные уровни должны обеспечиваться без разбавления и соблюдаться в течение не менее 95% времени работы предприятия или установки, рассчитываемого как доля рабочих часов в год. Отклонения от данных уровней с учетом конкретных местных условий проекта необходимо обосновать при проведении экологической оценки.

Нормативы сбросов применимы к прямому сбросу очищенных стоков в поверхностные воды общего пользования. Возможно установление уровней сбросов с конкретных площадок в зависимости от наличия и условий использования систем сбора и очистки сточных вод общего пользования или, если сброс происходит непосредственно в поверхностные воды, в зависимости от вида водопользования водоприемников, как описано в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Нормативы выбросов применимы к технологическим выбросам. Нормативы выбросов от источников горения, связанных с производством пара и электроэнергии, с тепловой мощностью, равной или ниже 50 МВт тепл., рассматриваются в **Общем руководстве по ОСЗТ**, а от источников выбросов большей мощности – в **Руководстве по ОСЗТ для тепловых электростанций**. Указания в отношении фоновых параметров окружающей среды с учетом общей нагрузки выбросов приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

**Таблица 1. Уровни выбросов в атмосферу**

Загрязняющее вещество	Единицы	Нормативное значение
<b>Заводы по производству аммиака</b>		
$NH_3$	мг/Нм <sup>3</sup>	50
$NO_x$	мг/Нм <sup>3</sup>	300
Твердые частицы	мг/Нм <sup>3</sup>	50
<b>Заводы по производству азотной кислоты</b>		
$NO_x$	мг/Нм <sup>3</sup>	300
$N_2O$	мг/Нм <sup>3</sup>	800
$NH_3$	мг/Нм <sup>3</sup>	10
<b>Заводы по производству серной кислоты</b>		
$SO_2$	мг/Нм <sup>3</sup>	450 (2 кг/т кислоты)
$SO_3$	мг/Нм <sup>3</sup>	60 (0,075 кг/т кислоты)
$H_2S$	мг/Нм <sup>3</sup>	5
$NO_x$	мг/Нм <sup>3</sup>	200
<b>Заводы по производству фосфорной и плавиковой кислоты</b>		
Фториды (газообразные) в пересчете на HF	мг/Нм <sup>3</sup>	5
Твердые частицы и $CaF_2$	мг/Нм <sup>3</sup>	50 (0,10 кг/т фосфатной руды)
<b>Заводы по производству хлора и щелочи и соляной кислоты</b>		
$Cl_2$	мг/Нм <sup>3</sup>	1 (частичное сжижение) 3 (полное сжижение)
HCl	ppm по объёму	20
Hg	мг/Нм <sup>3</sup>	0,2 (среднегодовые выбросы в атмосферу в 1 г/т хлора)
<b>Заводы по производству кальцинированной соды</b>		
$NH_3$	мг/Нм <sup>3</sup>	50
$H_2S$	мг/Нм <sup>3</sup>	5
$NO_x$	мг/Нм <sup>3</sup>	200
Твердые частицы	мг/Нм <sup>3</sup>	50
<b>Газовая сажа</b>		
$SO_2$	мг/Нм <sup>3</sup>	850
$NO_x$	мг/Нм <sup>3</sup>	600
CO	мг/Нм <sup>3</sup>	500
Твердые частицы	мг/Нм <sup>3</sup>	30
Летучие органические соединения	мг/Нм <sup>3</sup>	50
<b>Перегонка каменноугольной смолы</b>		
Пары смолы	мг/Нм <sup>3</sup>	10
Летучие органические соединения	мг/Нм <sup>3</sup>	50
Твердые частицы	мг/Нм <sup>3</sup>	50

Таблица 2. . Рекомендуемые нормативы сбросов		
Загрязняющее вещество	Единицы	Нормативное значение
pH	pH	6–9
Повышение температуры	°C	не более, чем на 3
<b>Заводы по производству аммиака</b>		
NH <sub>3</sub>	мг/л	10 (0,1 кг/т) <sup>1</sup>
Общее содержание твердых взвешенных веществ	мг/л	30
<b>Заводы по производству азотной кислоты</b>		
NH <sub>3</sub>	мг/л	10
Нитраты	г/т	25
Общее содержание твердых взвешенных веществ	мг/л	30
<b>Заводы по производству серной кислоты</b>		
Фосфор	мг/л	5
Фториды	мг/л	20
Общее содержание твердых взвешенных веществ	мг/л	30
<b>Заводы по производству фосфорной кислоты</b>		
Фосфор	мг/л	5
Фториды	мг/л	20
Общее содержание твердых взвешенных веществ	мг/л	30
<b>Заводы по производству плавиковой кислоты</b>		
Фториды	кг/т HF	1
Общее содержание твердых взвешенных веществ	кг/т HF мг/л	1 30
<b>Заводы по производству хлора и щелочи и соляной кислоты</b>		
Общее содержание твердых взвешенных веществ	мг/л	20 <sup>2</sup>
ХПК	мг/л	150 <sup>2</sup>
Органические галогенпроизводные (поглощаемые)	мг/л	0,5 <sup>2</sup>
Сульфиды	мг/л	1
Хлор	мг/л	0,2 <sup>2</sup>
Ртуть	--	0,05 мг/л 0,1 г/т хлора
Токсичность для икры рыб	T <sub>F</sub>	2
<b>Заводы по производству кальцинированной соды</b>		

Таблица 2. . Рекомендуемые нормативы сбросов		
Загрязняющее вещество	Единицы	Нормативное значение
Взвешенные твердые вещества	кг/т	270
Фосфор	кг/т	0,2
Взвешенные твердые вещества	мг/л	30
Аммиак (в пересчете на N)	мг/л	10
<b>Заводы по производству газовой сажи</b>		
ХПК	мг/л	100
Взвешенные твердые вещества	мг/л	20
<b>Заводы по перегонке каменноугольной смолы</b>		
БПК <sub>5</sub>	мг/л	35 (среднемесячное) 90 (дневной максимум)
Взвешенные твердые вещества	мг/л	50 (среднемесячное) 160 (дневной максимум)
Антрацен, нафталин и фенантрен (для каждого вещества)	мкг/л	20 (среднемесячное) 60 (дневной максимум)
<b>Примечания:</b>		
1. Данные на основе нагрузки: 0,1 кг/т продукта.		
2. Установки с неасбестовыми диафрагмами.		

### Использование ресурсов, потребление энергии, выбросы в атмосферу и образование отходов

В таблицах 3 и 4 приведены примеры показателей потребления ресурсов и образования отходов в данной отрасли. Контрольные показатели по отрасли приведены только для сравнения, и в каждом отдельном проекте должна ставиться задача обеспечения постоянного совершенствования в данных областях.

**Таблица 3. Потребление ресурсов и энергии**

Продукт	Единицы	Контрольное значение для отрасли
Аммиак	низшая теплотворная способность (НТС) ГДж/т NH <sub>3</sub>	28,8–31,5 <sup>(1)</sup>
Фосфорная кислота	т фосфатной породы/т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,6–3,5 <sup>(1)</sup>
	кВт ч/т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	120–180 <sup>(1)</sup>
	м <sup>3</sup> охлаждающей воды/т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100–150 <sup>(1)</sup>
плавиковая кислота	т CaF <sub>2</sub> /т HF	2,1–2,2 <sup>(4)</sup>
	т H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /т HF	2,6–2,7 <sup>(4)</sup>
	кВт ч/т HF	150–300 <sup>(4)</sup>
Хлор и щелочь	кВт ч/т Cl <sub>2</sub>	3000 без сжигания Cl 3200 со сжиганием Cl и испарением <sup>(3)</sup>
	т NaCl/т Cl <sub>2</sub>	1,750 <sup>(3)</sup>
	г Hg/т емкости для хлора (установки с ртутными батареями)	0,2–0,5 <sup>(3)</sup>
Кальцинированная сода	ГДж/т кальцинированной соды	9,7–13,6 <sup>(2)</sup>
	т известняка/т кальцинированной соды	1,09–1,82 <sup>(2)</sup>
	т NaCl/т кальцинированной соды	1,53–1,80 <sup>(2)</sup>
	м <sup>3</sup> охлаждающей воды/т кальцинированной соды	50–100 <sup>(2)</sup>
Газовая сажа	кВт ч/т газовой сажи	430–550 <sup>(2)</sup>
	ГДж/т газовой сажи	1,55–2 <sup>(2)</sup>

**Примечания:**

1. Европейская ассоциация изготовителей минеральных удобрений (EFMA), 2000 год.
2. EU IPPC – Справочная документация по имеющимся наилучшим технологиям производства больших объемов неорганических веществ – Производство твердых и других продуктов, декабрь 2006 года.
3. EU IPPC – Справочная документация по имеющимся наилучшим технологиям промышленного производства хлора и щелочи, декабрь 2001 года.
4. EU IPPC – Справочная документация по имеющимся наилучшим технологиям производства больших объемов неорганических веществ – Производство аммиака, кислот и минеральных удобрений, октябрь 2006 года.

**Таблица 4. Выбросы в атмосферу, жидкие стоки и образование отходов**

Параметр	Единицы	Контрольное значение для отрасли
<b>Заводы по производству аммиака</b>		
CO <sub>2</sub> из технологического процесса	т/т NH <sub>3</sub>	1,15–1,3 <sup>(1)</sup>
NO <sub>x</sub> (традиционные процессы глубокого риформинга и процессы с сокращенным первичным риформингом)	кг/т NH <sub>3</sub>	0,29–0,32
NO <sub>x</sub> (теплообменный автотермальный риформинг)	кг/т NH <sub>3</sub>	0,175
<b>Заводы по производству азотной кислоты</b>		
N <sub>2</sub> O	кг/т 100% HNO <sub>3</sub>	0,15–0,6 <sup>(4)</sup>
NO <sub>x</sub>	ppm по объёму	5–75 <sup>(4)</sup>
<b>Заводы по производству серной кислоты</b>		
SO <sub>2</sub> (сжигание серы, двойной контакт и двойное поглощение)	мг/Нм <sup>3</sup>	30–350 <sup>(1)(4)</sup>
SO <sub>2</sub> (одинарный контакт и одинарное поглощение)	мг/Нм <sup>3</sup>	100–450 <sup>(4)</sup>
<b>Заводы по производству фосфорной и плавиковой кислоты</b>		
Фториды	мг/Нм <sup>3</sup>	0,6–5 <sup>(4)</sup>
SO <sub>2</sub>	кг/т HF	0,001–0,01 <sup>(4)</sup>
Твердые отходы (фосфогипс)	т/т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4–5 <sup>(1)</sup>
Ангидрит (CaSO <sub>4</sub> )	т/т HF	3,7 <sup>(4)</sup>
<b>Заводы по производству хлора и щелочи</b>		
Cl <sub>2</sub> (частичное сжигание)	мг/Нм <sup>3</sup>	<1 <sup>(3)</sup>
Cl <sub>2</sub> (полное сжигание)	мг/Нм <sup>3</sup>	<3 <sup>(3)</sup>
Хлораты (контур рассола)	г/л	1–5 <sup>(3)</sup>
Броматы (контур рассола)	мг/л	2–10 <sup>(3)</sup>
<b>Заводы по производству кальцинированной соды</b>		
CO <sub>2</sub>	кг/т кальцинированной соды	200–400 <sup>(2)</sup>
Cl	кг/т кальцинированной соды	850–1100 <sup>(2)</sup>
Ca	кг/т кальцинированной соды	340–400 <sup>(2)</sup>
Na	кг/т кальцинированной соды	160–220 <sup>(2)</sup>
Сточные воды и взвешенные твердые вещества	м <sup>3</sup> /т кальцинированной соды	8,5–10,7/0,09–0,24 <sup>(2)</sup>
<b>Заводы по производству газовой сажи</b>		
SO <sub>2</sub>	кг/т газовой сажи для резины	10–50 <sup>(2)</sup>
NO <sub>x</sub>	мг/Нм <sup>3</sup>	<600 <sup>(2)</sup>
Летучие органические соединения	мг/Нм <sup>3</sup>	<50 <sup>(2)</sup>

**Таблица 4. Выбросы в атмосферу, жидкие стоки и образование отходов**

Параметр	Единицы	Контрольное значение для отрасли
<b>Примечания к таблице 4:</b>		
1. Европейская ассоциация изготовителей минеральных удобрений (EFMA), 2000 год.		
2. EU IPPC – Справочная документация по имеющимся наилучшим технологиям производства больших объемов неорганических веществ – Производство твердых и других продуктов, декабрь 2006 года.		
3. EU IPPC – Справочная документация по имеющимся наилучшим технологиям промышленного производства хлора и щелочи, декабрь 2001 года.		
4. EU IPPC – Справочная документация по имеющимся наилучшим технологиям производства больших объемов неорганических веществ – Производство аммиака, кислот и минеральных удобрений, октябрь 2006 года.		

### Мониторинг состояния окружающей среды

Программы мониторинга состояния окружающей среды для данной отрасли следует выстраивать с учетом необходимости охвата всех видов деятельности, которые потенциально могут оказать существенное воздействие на состояние окружающей среды при их осуществлении, как в нормальном, так и во внештатном режиме. Мониторинг состояния окружающей среды следует вести по прямым или косвенным показателям выбросов, сбросов и используемых ресурсов, применимым к данному проекту.

Частота проведения мониторинга должна быть достаточной для получения репрезентативных данных по параметру, мониторинг которого проводится. Мониторинг должны осуществлять специально подготовленные лица в соответствии с процедурами мониторинга и учета данных и с использованием оборудования, прошедшего надлежащее тарирование и техническое обслуживание. Данные мониторинга необходимо регулярно анализировать и изучать, сравнивая их с действующими стандартами, в целях принятия любых необходимых мер по исправлению недостатков. Дополнительные указания по применимым

методам забора проб и анализа выбросов и стоков содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

## 2.2 Охрана труда и техника безопасности

### Указания по охране труда и технике безопасности

Соблюдение норм охраны труда и техники безопасности следует оценивать на основании опубликованных международных рекомендаций по показателям воздействия вредных производственных факторов, примерами которых являются, в частности, указания по предельным пороговым значениям (TLV®) воздействия на рабочем месте и показателям биологического воздействия (BEIs®), публикуемые Американской конференцией государственных специалистов по гигиене труда (ACGIH)<sup>26</sup>, Карманный справочник по источникам химической опасности, публикуемый Национальным институтом гигиены и охраны труда Соединенных Штатов Америки (NIOSH)<sup>27</sup>, показатели допустимых уровней воздействия (PELs), публикуемые Управлением охраны труда Соединенных Штатов Америки (OSHA)<sup>28</sup>, индикативные показатели предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны, публикуемые странами – членами Европейского союза<sup>29</sup>, или данные из иных аналогичных источников.

<sup>26</sup> См. <http://www.acgih.org/TLV/>.

<sup>27</sup> См. <http://www.cdc.gov/niosh/npg/>.

<sup>28</sup> См. [http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDAR DS&p\\_id=9992](http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDAR DS&p_id=9992).

<sup>29</sup> См. [http://europe.osha.eu.int/good\\_practice/risks/ds/oell/](http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oell/).

## **Показатели травматизма и частота несчастных случаев со смертельным исходом**

Исполнителям проектов следует стремиться к полному искоренению несчастных случаев на производстве с участием занятых в проекте работников (нанятых непосредственно исполнителями проекта либо субподрядчиками), особенно несчастных случаев, способных привести к потере рабочего времени, инвалидности различной степени тяжести или даже смертельному исходу. Показатели частоты несчастных случаев на объекте можно сопоставлять с опубликованными показателями предприятий данной отрасли в развитых странах, которые можно получить из таких источников, как, например, Бюро трудовой статистики США и Инспекция по промышленной гигиене и охране труда Соединенного Королевства<sup>30</sup>.

## **Мониторинг соблюдения норм охраны труда и техники безопасности**

Следует вести мониторинг рабочей среды на наличие вредных производственных факторов, характерных для конкретного проекта. Процесс мониторинга должны разрабатывать и осуществлять уполномоченные специалисты<sup>31</sup> в рамках программы мониторинга соблюдения норм охраны труда и техники безопасности. Предприятиям следует также вести журналы учета случаев производственного травматизма и профессиональных заболеваний, а также опасных происшествий и несчастных случаев. Дополнительные указания по программам мониторинга соблюдения норм охраны труда и техники безопасности содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

<sup>30</sup> См. <http://www.bls.gov/iif/> и <http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm>.

<sup>31</sup> К таким уполномоченным специалистам могут относиться сертифицированные специалисты по промышленной гигиене, дипломированные специалисты по гигиене труда, сертифицированные специалисты по охране труда или специалисты аналогичной квалификации.



### 3.0 Справочная литература и дополнительные источники информации

Australian Government, Department of the Environment and Heritage. 2004. Emission Estimation Technique Manual for Inorganic Chemicals Manufacturing. Version 2.0. Canberra, Australia

European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB). 2001. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry. December 2001. Sevilla, Spain

EIPPCB. 2006a. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others Industry. October 2006. Sevilla, Spain

EIPPCB. 2006b. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers. December 2006. Sevilla, Spain

European Fertilizer Manufacturers Association (EFMA). 2000a. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. "Production of Ammonia," Booklet No. 1. Brussels, Belgium

EFMA. 2000b. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. "Production of Nitric Acid," Booklet No. 2. Brussels, Belgium

EFMA. 2000c. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. "Production of Sulphuric Acid," Booklet No. 3. Brussels, Belgium

EFMA. 2000d. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. "Production of Phosphoric Acid," Booklet No. 4. Brussels, Belgium

German Federal Government. 2002. First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Immission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft). Berlin, Germany

German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety. 2004. Promulgation of the New Version of the Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters (Waste Water Ordinance – AbwV) of 17. June 2004. Berlin, Germany

Helsinki Commission. 2002. Helcom Recommendation 23/6. Reduction of Emissions and Discharges of Mercury from Chloralkali Industry. Helsinki, Finland.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2006. Special Report, Carbon Dioxide Capture and Storage, March 2006. Geneva, Switzerland

Kirk-Othmer, R.E. 2006. Encyclopedia of Chemical Technology. 5<sup>th</sup> Edition. John Wiley and Sons Ltd., New York, NY

National Fire Protection Association (NFPA). 2000. Standard 850: Recommended Practice for Fire Protection for Electric Generating Plants and High Voltage Direct Current Converter Stations. 2000 Edition. Quincy, Massachusetts

NFPA. 2004. Standard 120: Standard for Fire Prevention and Control in Coal Mines. 2004 Edition. Quincy, Massachusetts

Paris Commission. 1990. Parcom Decision 90/3 of 14 June 1990 on Reducing Atmospheric Emissions from Existing Chlor-Alkali Plants. Paris, France

UK Environmental Agency. 1999a. IPC Guidance Note Series 2 (S2) Chemical Industry Sector. S2 4.03: Inorganic Acids and Halogens. Bristol, UK

UK Environmental Agency. 1999b. IPC Guidance Note Series 2 (S2) Chemical Industry Sector. S2 4.04: Inorganic Chemicals. Bristol, UK

UK Environmental Agency. 2004a. Sector Guidance Note IPPC S4.03. Guidance for the Inorganic Chemicals Sector. Bristol, UK

UK Environmental Agency. 2004b. Process Guidance Note 6/42 (04). Secretary of State's Guidance for Bitumen and Tar Processes. Bristol, UK

US Environmental Protection Agency (EPA). Office of Compliance. 1995. Sector Notebook Project. Profile of the Inorganic Chemical Industry. Washington, DC

US EPA. 40 CFR Part 60, Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Subpart G—Standards of Performance for Nitric Acid Plants. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 60, Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Subpart H—Standards of Performance for Sulfuric Acid Plants. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 60, Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Subpart T—Standards of Performance for the Phosphate Fertilizer Industry: Wet-Process Phosphoric Acid Plants. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 63, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Subpart AA—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Phosphoric Acid Manufacturing Plants. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 63, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Subpart IIII—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Mercury Emissions From Mercury Cell Chlor-Alkali Plants. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 63. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Subpart NNNNN—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Hydrochloric Acid Production. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 414. Subpart G—Bulk Organic Chemicals. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 414. Subpart I—Direct Discharge Point Sources That Use End-of-Pipe Biological Treatment. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 414. Subpart J—Direct Discharge Point Sources That Do Not Use End-of-Pipe Biological Treatment. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 415. Subpart F—Chlor-alkali Subcategory (Chlorine and Sodium or Potassium Hydroxide Production). Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 415. Subpart H—Hydrofluoric Acid Production Subcategory. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 418. Subpart A—Phosphate Subcategory. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 418. Subpart B—Ammonia Subcategory. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 418. Subpart E—Nitric Acid Subcategory. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 422. Subpart D—Defluorinated Phosphate Rock Subcategory. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 422. Subpart E—Defluorinated Phosphoric Acid Subcategory. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

US EPA. 40 CFR Part 458. Subpart A—Carbon Black Furnace Process Subcategory. Washington, DC. Доступно по адресу: <http://www.gpoaccess.gov/cfr/index.html> (по состоянию на октябрь 2006 года)

## Приложение А. Общее описание видов деятельности, относящихся к данной отрасли

Руководство по ОСЗТ для производства больших объемов неорганических веществ (БОНВ) и перегонки каменноугольной смолы охватывает производство аммиака, хлор-щелочного производство (то есть производства хлора, каустической соды, кальцинированной соды и т. п.), кислот (азотной, соляной, серной, плавиковой, фосфорной), газовой сажи, а также перегонку каменноугольной смолы (нафталин, фенантрен, антрацен). Сюда входит производство основных промежуточных продуктов и конечных продуктов для последующей промышленной переработки во многих отраслях промышленности от производства химических удобрений до пластмасс. Для этой отрасли характерны большие объемы производства, которые могут достигать миллионов тонн в год и которые обеспечиваются крупными предприятиями.

### Аммиак <sup>32</sup>

Около 80% аммиака ( $\text{NH}_3$ ) в настоящее время используется в качестве источника азота для химических удобрений, а остальные 20% используются в ряде промышленных областей, таких как производство пластмасс, волокон, взрывчатых веществ, гидразина, аминов, амидов, нитрилов и других органических соединений азота, которые служат промежуточными продуктами в производстве красителей и фармацевтических препаратов. К важным неорганическим продуктам, получаемым из аммиака, относится азотная кислота, мочевины и цианид натрия. Жидкий аммиак является важным растворителем и используется также как хладагент.

Установки по производству аммиака строятся как автономные или объединенные с другими установками на площадке, обычно с установками для производства мочевины. Однако последние тенденции связаны с сочетанием производства аммиака и производства метанола. С установкой для получения аммиака может быть объединено также производство водорода и/или монооксида углерода. Обычно установка для получения аммиака производит около 2000 т/день, но уже построены установки с мощностью до 3400 т/день.

Самым простым способом получения синтез-газа аммиака служит риформинг природного газа с паром и воздухом, и в настоящее время этот метод используют чаще всего.

Аммиак получают с помощью экзотермической реакции водорода с азотом. Эта реакция происходит в присутствии катализатора из оксида металла при повышенном давлении. Используемый в этом процессе катализатор может содержать кобальт, молибден, никель и оксид железа или оксид хрома, оксид меди или оксид цинка и железо. Получаемый аммиак в сжиженном состоянии хранят в крупных резервуарах под атмосферным давлением при температуре  $-33^\circ\text{C}$  либо в крупных сферических резервуарах при наружной температуре и под давлением до 20 атм. Используемый в качестве сырья азот получают из атмосферного воздуха, при этом его подают в обычном состоянии в виде сжатого воздуха или в виде чистого азота с установки сжижения воздуха. Водород можно получать из разных источников, включая природный газ, сырую нефть или отходящие газы из коксовых печей или с нефтеперерабатывающих заводов.

<sup>32</sup> EIPPCB. 2006b; EFMA. 2000a.

Производство аммиака из природного газа включает следующие технологические стадии: удаление из сырья следовых количеств серы; первичный и вторичный риформинг, конверсия со сдвигом равновесия в сторону монооксида углерода, удаление диоксида углерода, метанирование, сжатие, синтез аммиака и охлаждение получаемого аммиака. Углерод удаляют в виде концентрированного CO<sub>2</sub>, который лучше использовать для производства мочевины или для других производственных целей, чтобы снизить его выбросы в атмосферу.

Две других, менее широко распространенных технологических последовательности включают: 1) добавление избытка технического воздуха во вторичный риформинг с криогенным удалением избытка азота, и 2) автотермальный риформинг с теплообменом. Второй вариант технологического процесса обладает некоторыми преимуществами с экологической точки зрения в связи с уменьшением потребности пламенного нагрева при первичном риформинге и возможностью снижения расхода энергии. Это современная технология, и в настоящее время установки на ее основе позволяют производить до 500 т NH<sub>3</sub> в день.

Сжиженный аммиак с производственных установок используют непосредственно в установках его последующей переработки или подают в резервуары-хранилища. Из хранилища аммиак может отгружаться потребителям автоцистернами, железнодорожными цистернами или судами. Обычно для хранения аммиака используют один из трех методов:

- хранение при полном охлаждении в крупных резервуарах с типовой емкостью от 10 000 до 30 000 т (до 50 000 т);

- сферические или цилиндрические резервуары для хранения под давлением с емкостью приблизительно до 1700 т;
- резервуары с частичным охлаждением.

Существует ряд способов хранения охлажденных сжиженных продуктов. Из них следует отметить следующие:

- одностенный теплоизолированный резервуар с одинарным ограждением обычно с обваловкой вокруг него;
- резервуары с двойным ограждением с двумя вертикальными стенками, причем обе стенки рассчитаны на удерживание хранящейся жидкости и выдерживают ее гидростатическое давление. Крыша расположена на внутренней стенке;
- закрытые резервуары-хранилища с полным ограждением с двумя стенками, как и при двойном ограждении, но с крышей, расположенной на наружной стенке, в которых используется достаточный запас между рабочим давлением и давлением предохранительных клапанов.

### **Азотная кислота**<sup>33</sup>

Технологические стадии получения азотной кислоты включают: испарение жидкого аммиака; смешивание паров с воздухом и сжигание смеси на катализаторе из платины и родия, охлаждение получаемого оксида азота (NO) и его окисление до диоксида азота (NO<sub>2</sub>) остаточным кислородом; а также поглощение диоксида азота водой в абсорбционной колонне для проведения реакции с образованием азотной кислоты. Крупные установки обычно спроектированы для

<sup>33</sup> EIPPCB. 2006b; EFMA. 2000b.

двух давлений (например, сжигание при среднем давлении и поглощение при высоком давлении), а на малых установках сжигание и поглощение может осуществляться при одинаковом давлении. Высокое давление в абсорбционной колонне снижает выбросы в атмосферу оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ). На установках для производства азотной кислоты в существенных количествах образуются  $\text{NO}_x$  и закись азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ), которая относится к парниковым газам, однако методика каталитической конверсии может уменьшить уровень выбросов в атмосферу более чем на 80%.

Для резервуаров, сосудов и приспособлений в качестве материала рекомендуется использовать низкоуглеродистую аустенитную нержавеющую сталь. Подачу в емкости для транспортировки обычно осуществляют с помощью перекачки или самотеком. Следует избегать повышения давления при разгрузке больших количеств продукта. Азотную кислоту перевозят в железнодорожных цистернах, автоцистернах и реже на судах.

Типовая мощность современных установок для производства азотной кислоты составляет около 1000 т/день.

### **Серная кислота**<sup>34</sup>

Самое важное применение серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) связано с производством фосфатных химических удобрений. Серную кислоту производят из диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ), получаемого с помощью сжигания элементарной серы. Жидкую серу получают при сероочистке природного газа или при очистке отходящих газов сжигания угля; другой

возможный способ состоит в плавлении встречающейся в природе твердой серы. Диоксид серы образуется также при производстве металлов в процессах обжига и плавления, в которых образуются отходящие газы с достаточно высокой концентрацией  $\text{SO}_2$ , чтобы их можно было непосредственно перерабатывать в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Другой способ получения  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  состоит в термическом окислении отработанных кислот, используемых в качестве сырья. Сегодня почти на всех заводах по производству серной кислоты используют процесс экзотермического окисления диоксида серы на нескольких слоях подходящего катализатора (например, пентоксида ванадия) для получения триоксида серы ( $\text{SO}_3$ ). Современные установки проектируют с очень высокой эффективностью конверсии диоксида серы (более 99%) и рекуперации энергии.

Серную кислоту получают с помощью поглощения  $\text{SO}_3$  в воде с образованием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (с концентрацией не менее 98%).  $\text{SO}_3$  поглощается на промежуточном абсорбере, установленном после второго или третьего слоя катализатора в двухконтактном технологическом процессе, откуда газы подаются на конечные слои катализатора, и образующийся здесь  $\text{SO}_3$  поглощается в окончательном абсорбере. Оконечный абсорбер с одноконтактным процессом устанавливают после последнего слоя катализатора. Полученную теплую кислоту разбрызгивают воздухом в колонне или башне, чтобы собрать оставшийся в кислоте  $\text{SO}_2$ , и обогащенный  $\text{SO}_2$  воздух возвращают в технологический процесс.

<sup>34</sup> EIPPCB. 2006b; EFMA. 2000c.

### Фосфорная кислота<sup>35</sup>

Фосфорную кислоту ( $H_3PO_4$ ) в первую очередь используют для производства фосфатных солей (химические удобрения и добавки к корму для животных). Для производства фосфорной кислоты можно использовать два разных процесса. В первом процессе, который называют термическим, из фосфатной руды, кокса и кремнезема получают элементный фосфор в электронагревательной печи и затем его окисляют и гидрируют для получения кислоты. Полученная термическим способом кислота весьма чистая, но дорогая, и поэтому ее производят в небольших количествах, главным образом для получения технических фосфатов.

Процессы второго типа, называемые мокрыми, включают обработку фосфатной руды кислотой (серной, азотной или соляной кислотой). Из соображений объема лучше использовать мокрую обработку фосфатной руды серной кислотой. Трикальцийфосфат из фосфатной руды реагирует с концентрированной серной кислотой с образованием фосфорной кислоты и сульфата кальция, который является нерастворимой солью. Рабочие условия обычно выбирают так, чтобы сульфат кальция осаждался в виде дигидрата или полугидрата.

Основные этапы производства включают: измельчение фосфатной руды, реакция с серной кислотой в последовательных отдельных реакторах с перемешиванием при температуре 70–80°C и фильтрование для отделения фосфорной кислоты от сульфата кальция.

<sup>35</sup> EIPPCB. 2006b; EFMA. 2000d.

Чаще всего фосфорную кислоту хранят в стальных резервуарах с резиновым покрытием, но используют также нержавеющую сталь или покрытый полиэфиром и полиэтиленом бетон. Резервуары-хранилища обычно оборудуют устройствами для поддержания твердых веществ во взвешенном состоянии, чтобы избежать дорогостоящей промывки резервуара.

### Плавиновая кислота<sup>36</sup>

Плавиновую кислоту (HF) производят в двух видах: как безводный фтористый водород и как водную плавиновую кислоту. Получают главным образом фтористый водород, который представляет собой бесцветную жидкость или газ, который выделяется в контакте с воздухом и растворим в воде. Фтористый водород также является побочным продуктом, образующимся при получении суперфосфатных химических удобрений. Плавиновую кислоту используют для травления и полировки стекла, алкилирования нефтепродуктов и травления нержавеющей стали. Плавиновую кислоту также используют для получения фторуглеводородов при производстве смол, растворителей, пятновыводителей, поверхностно-активных веществ и фармацевтических продуктов.

Плавиновую кислоту получают с помощью реакции плавинового шпата для производства кислоты ( $CaF_2$ ) с серной кислотой ( $H_2SO_4$ ). Эндотермическую реакцию проводят в горизонтальных ротационных обжиговых печах с внешним нагревом до 200–250°C. На вход предварительного стационарного реактора непрерывно подают сухой плавиновый шпат с небольшим избытком серной кислоты для смешивания или же их подают

<sup>36</sup> EIPPCB. 2006b.

непосредственно в обжиговую печь с помощью шнекового конвейера. Сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ ) удаляют через воздушный шлюз с противоположной стороны обжиговой печи.

Газообразные продукты реакции – фтористый водород и избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из первичной реакции, а также тетрафторид кремния ( $\text{SiF}_4$ ), диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ), диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ) и пары воды, образующиеся во вторичных реакциях, удаляют из передней части обжиговой печи вместе с захваченными твердыми частицами. После этого твердые частицы удаляют из газового потока и возвращают в обжиговую печь. Серную кислоту и воду удаляют в предварительном конденсаторе. Затем пары фтористого водорода конденсируют в охлаждаемых конденсаторах с образованием неочищенного HF, который подают в промежуточные резервуары-хранилища. Остальной поток газа проходит через колонну поглощения с серной кислотой или кислотный скруббер, в котором удаляют большую часть остаточного фтористого водорода и некоторые остатки серной кислоты, и также направляют их в промежуточный резервуар-хранилище. Выходящие из кислотного скруббера газы обрабатывают в водных скрубберах, в которых одновременно выделяют  $\text{SiF}_4$  и остатки HF в виде гексафторкремниевой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). Отходящие из водного скруббера газы пропускают через каустический скруббер перед их сбросом в атмосферу. Фтористый водород и серную кислоту из промежуточных резервуаров-хранилищ подают в перегонные колонны, в которых выделяют плавиковую кислоту с чистотой 99,98%. Для получения более слабой концентрации проводят конечное разведение водой (обычно 70–80%).

Безводный HF представляет собой жидкость с температурой кипения  $19,5^\circ\text{C}$ . Жидкий HF хранят при низкой температуре, предпочтительно ниже  $15^\circ\text{C}$ , создаваемой с помощью охлаждения или с помощью конденсаторов в трубопроводе вентиляции резервуара-хранилища, в которых конденсируется испаряющийся HF. Жидкий HF обычно хранят при атмосферном давлении в резервуарах из углеродистой стали, в которых образуется тонкий защитный слой  $\text{FeF}_2$ , предотвращающий дальнейшую коррозию стенок резервуара. Чтобы избежать эрозии слоя  $\text{FeF}_2$ , скорость жидкости в трубопроводе должна быть ниже 1 м/сек. Плавиковую кислоту с концентрацией не менее 70% также хранят в резервуарах из углеродистой стали, а кислоту концентрации ниже 70% хранят в облицованных стальных резервуарах либо в полиэтиленовых резервуарах.

### **Соляная кислота**<sup>37</sup>

Соляная кислота (HCl) является реактивом широкого применения, который используют во множестве химических процессов, включая гидрометаллургию, синтез диоксида хлора, производство водорода и различные операции чистки и травления. Она также служит обычной составляющей многих химических реакций, и эту кислоту широко используют для катализа органических процессов.

Эту кислоту получают несколькими методами, но обычно используемый процесс производства состоит в реакции хлорида натрия с серной кислотой, а в последнее время кислоту получают в качестве побочного продукта в рамках процессов с реакцией хлорирования (например, производство хлорированных растворителей и органических соединений).

<sup>37</sup> Правительство Австралии, Министерство окружающей среды и культурного наследия, 2004 год.

## Хлор и щелочь<sup>38</sup>

На установках для хлор-щелочного производства получают хлор ( $Cl_2$ ) и щелочь (то есть каустическую соду или гидроксид натрия ( $NaOH$ ) и гидроксид калия ( $KOH$ )) с помощью электролиза солевого раствора, главным образом хлорида натрия ( $NaCl$ ) в качестве сырья или хлорида калия ( $KCl$ ) для получения гидроксида калия. В процессе получения хлора и щелочи расходуется много электроэнергии.

Основные технологии получения хлора и щелочи включают использование ртути, мембран и ячеек электролиза. В хлорном процессе газообразный хлор, выходящий из электролизера, имеет температуру около  $80-90^{\circ}C$  и насыщен парами воды. Он также содержит такие примеси, как рассольный туман, азот, водород, кислород, диоксид углерода и следы хлорированных углеводородов. После прямого или косвенного охлаждения и удаления примесей хлор подают в сушильную колонну для сушки с концентрированной серной кислотой. Затем газ сжимают и сжижают при разных давлениях и температурах. Жидкий хлор хранят в наливных резервуарах при наружной или пониженной температуре.

Процесс в ячейке с мембраной с экологической точки зрения выгоднее двух более устаревших процессов, к тому же в настоящее время он является наиболее выгодным с экономической точки зрения. Катод и анод разделены водонепроницаемой мембраной с ионной проводимостью. Солевой раствор течет через анодную камеру, в которой ионы хлора окисляются до газообразного хлора. Ионы натрия проходят через мембрану в катодную камеру, в

которой находится раствор каустической соды. Деминерализованная вода, добавляемая в контур католита, гидролизуется и выделяет газообразный водород и гидроксильные ионы. Натрий соединяется с ионами гидроксила с образованием каустической соды, которую обычно доводят до концентрации в  $32-35\%$  с помощью рециркуляции раствора до сброса его из ячейки. Более высокие концентрации получают с помощью концентрирования жидкого каустика с помощью выпаривания. Выход каустической соды пропорционален выходу хлора (получают  $1,128$  т каустической соды ( $100$ -процентной) при электролизе тонны хлора). Вследствие наличия мембраны в раствор каустической соды попадает очень небольшое количество соли из-за миграции хлоридов, как и в процессе в ячейке с диафрагмой. Обедненный солевой раствор сбрасывают из анодной камеры и снова насыщают солью.

В ячейках с мембраной в качестве материала катода используют нержавеющую сталь или никель и применяют металлические аноды. Катод часто покрывают катализатором, который увеличивает площадь поверхности и снижает перенапряжение. Для покрытия используют  $Ni-S$ ,  $Ni-Al$  и смесь  $Ni-NiO$ , а также смеси никеля с металлами группы платины. При производстве хлора и щелочи обычно используют мембраны из перфторзамещенных полимеров.

Производство хлора нередко расположено вблизи места его использования. Хранение и транспортировка хлора требуют особых норм обращения и использования передовых методик, чтобы свести к минимуму всевозможные риски. Хлор транспортируют по трубопроводам, на автомобилях и по железной дороге.

<sup>38</sup> EIPPCB. 2001.



Водород побочно образуется при электролизе солевого раствора (28 кг на 1 т хлора) и обычно используется на месте в качестве топлива, направляется в качестве топлива на другие предприятия или продается и транспортируется как химический реактив. В связи с его высокой чистотой на комбинатах его можно использовать непосредственно на интегрированных площадках в разных целях, включая синтез аммиака, метанола, соляной кислоты, перекиси водорода и т. д.

В дополнение к электролизу в ячейке имеются технологические стадии, общие для всех технологий, которые включают разгрузку и хранение соли, очистку и повторное насыщение солевого раствора, переработку хлора, каустической соды и водорода.

Процесс очистки солевого раствора состоит из первичной системы для применения технологии с использованием ртути и диафрагмы и из дополнительной вторичной системы для мембранной технологии. Эта операция требуется для удаления примесей (сульфатных анионов, катионов кальция, магния, бария и металлов), которые могут влиять на электролитический процесс.

Для первичной очистки солевого раствора используют карбонат натрия и гидроксид натрия для осаждения ионов кальция и магния в виде карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и гидроксида магния ( $\text{Mg(OH)}_2$ ). Во время этой операции металлы также могут осаждаться в виде гидроксидов. Можно регулировать образование сульфата натрия с помощью добавления хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) или солей бария (которые, однако, могут представлять опасность ввиду их токсичности) для удаления сульфатных анионов с помощью осаждения сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4$ ) или сульфата бария ( $\text{BaSO}_4$ ). После осаждения примеси

удаляют отстаиванием, фильтрованием, или сочетая оба этих метода. Другими способами удаления сульфатов служит ультрафильтрация и продувка солевым раствором.

Вторичная очистка солевого раствора состоит в отделочной фильтрации и умягчении солевого раствора в ионообменном блоке, обычно вместе с фильтрами, чтобы в достаточной степени снизить содержание взвешенных веществ и защитить от повреждения ионообменную смолу. Обработка хелатной ионообменной смолой предназначена для снижения содержания щелочноземельных металлов до следовых количеств. Смолу периодически регенерируют с помощью соляной кислоты высокой чистоты и раствора гидроксида натрия.

Вместо разбавления остаточных газов после частичной конденсации газообразного хлора водород выделяют с помощью реакции в колонне с газообразным хлором. На этой стадии образуется соляная кислота, которую можно выделять в блоке соляной кислоты.

### **Кальцинированная сода**<sup>39</sup>

Карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или кальцинированная сода является основным сырьем для производства стекла, мыл и моющих средств, а также в различных отраслях химической промышленности. Выпускают два типа кальцинированной соды: легкая кальцинированная сода и плотная кальцинированная сода. Плотная кальцинированная сода главным образом используется в производстве стекла, а также для транспортировки на большие расстояния из соображений экономии. Легкая форма используется в

<sup>39</sup> EIPPCB. 2006a.

основном для моющих средств и в качестве определенных химических полупродуктов.

Кальцинированную соду обычно производят на крупных комбинатах, на установках производительностью от 150 до 1200 кт/год.

Метод Сольвея (аммиачный процесс получения соды) включает насыщение солевого раствора аммиаком и газообразным диоксидом углерода. В этом процессе в качестве сырья используют солевой раствор (NaCl) и известняк (CaCO<sub>3</sub>). Аммиак почти полностью регенерируют и возвращают в технологический процесс. Основное преимущество этого процесса связано с широким распространением относительно чистого сырья, что позволяет устанавливать производственные установки сравнительно близко к месту потребления.

Используя метод Сольвея, получают легкую кальцинированную соду с насыпной плотностью около 500 кг/м<sup>3</sup>. Легкую кальцинированную соду переводят с помощью перекристаллизации сначала в моногидрат карбоната натрия, а затем с помощью сушки в плотную кальцинированную соду (дегидрирование). Плотная кальцинированная сода имеет насыпную плотность около 1000 кг/м<sup>3</sup>. Плотную кальцинированную соду также можно получать прессованием.

### Газовая сажа<sup>40</sup>

Газовую сажу получают частичным окислением или тепловым разложением углеводородов. Около 65–70% производимой в мире газовой сажи используют для производства шин для автомобилей и других транспортных

средств. Приблизительно 25–30% идет на производство другой резиновой продукции, небольшое количество – на производство пластмасс, типографской краски, красок, бумаги и используется в других самых разнообразных целях.

Газовая сажа отличается от прочих материалов на основе углерода по многим характеристикам, в частности по насыпной плотности. Предпочтительным сырьем для промышленного производства служит смесь газообразных и жидких углеводородов, и для лучшего выхода желательно использовать ароматические углеводороды.

Технологические процессы делятся на две группы: процессы с неполным или частичным сжиганием и процессы на основе термического разложения. В процессах частичного сжигания для сжигания части сырья используют воздух, что позволяет получить энергию, требующуюся для пиролиза, а в процессах термического разложения используется внешний нагрев, и тепло подается в технологический процесс.

В настоящее время чаще всего используют процесс получения печной сажи. На него приходится более 95% всего мирового производства. Это непрерывный процесс, преимуществами которого являются его большая гибкость и большая экономичность в сравнении с другими процессами. Типовая производительность составляет около 2000 кг/ч для модульного реактора получения печной сажи. При производстве печной сажи тяжелое ароматическое сырье впрыскивают с помощью распыления в быстрый поток газов сгорания, где оно частично сгорает, но большей частью разлагается (45–65%) с образованием газовой сажи и водорода в интервале температур от 1200 до 1700°C. После быстрого охлаждения водой газовую сажу выделяют

<sup>40</sup> EIPPCB. 2006a.

с помощью циклонов и рукавных фильтров, гранулируют, сушат и направляют на хранение (в силосы) или на отгрузку.

### **Перегонка каменноугольной смолы**

В настоящее время каменноугольную смолу почти полностью перегоняют в кубах непрерывного действия емкостью 100–700 т. Она представляет собой продукт конденсации, образующийся при охлаждении газа, который выделяется при сухой перегонке каменной смолы (пиролиз или коксование каменного угля). Каменноугольная смола представляет собой черную вязкую жидкость с плотностью выше плотности воды. Каменноугольный пек представляет собой черный, очень вязкий, полужидкий или твердый остаток перегонки каменноугольной смолы.

Каменноугольная смола, которая перегоняется при температуре до 400°C при атмосферном давлении, состоит в первую очередь из сложной смеси моноциклических и полициклических ароматических углеводородов, часть из которых замещена алкильными, гидроксильными, аминными и/или гидросульфидными группами, и в меньшей степени их серосодержащими, азотсодержащими и кислородсодержащими аналогами. Смола, получаемая при низкотемпературном коксовании каменного угля, содержит также гидроароматические соединения, алканы и алкены. Остаток перегонки не менее чем на 50% представляет собой каменноугольную смолу, получаемую при высокотемпературном коксовании, и содержит более тяжелые члены последовательности полиядерных ароматических, ароматических и гетероциклических соединений вплоть до молекул с 20–30 кольцами.

При планировании установки обычно сталкиваются с проблемой коррозии металлов при непрерывной перегонке

каменноугольной смолы. Соли аммония (в основном, хлорид аммония), которые содержатся в захваченной жидкости, остающейся в дегте после дегидрирования, стремятся диссоциировать с образованием соляной кислоты. Кислота может повредить любые детали оборудования, в которых температура этих паров и водяного пара превышает 240°C, включая конденсаторы дегидрирования и перегонные колонны. С коррозией борются путем добавления к дегтю щелочи (раствора карбоната натрия или каустической соды).

В результате первичной перегонки на установки по переработке смолы можно получить только одну фракцию нафталинового масла, отбираемого в интервале температур от 180 до 240°C, или две фракции – легкий креозот или среднее масло (230–300°C) и тяжелый креозот или тяжелое масло (выше 300°C) между нафталиновым маслом и пеком.

Крезилловые кислоты с высокой температурой кипения представляют собой смеси крезолов и ксиленолов с фенолами с высокой температурой кипения. Их используют главным образом для фенолформальдегидных смол, растворителей эмалей, применяемых для покрытия проводов, в средствах для обезжиривания металлов, средствах для пенной флотации и в синтетических дубильных веществах.

Нафталин является основным компонентом смолы коксовых печей и единственным компонентом, который удается концентрировать до достаточно высокого содержания при первичной перегонке<sup>41</sup>. Нафталиновые масла можно далее улучшать рядом способов, основанных,

<sup>41</sup> Нафталиновые масла из смолы коксовых печей обычно содержат 60–65% нафталина.

главным образом, на кристаллизации первичного нафталинового масла для повышения его качества до фталевого продукта или для перевода последнего в более химически чистое антраценовое масло. Нафталин традиционно используют для получения фталевого ангидрида,  $\beta$ -нафтола или промежуточных продуктов красителей. В последнее время нафталин стали применять для производства продуктов конденсации нафталинсульфоновых кислот, которые вместе с добавками формальдегида используют для повышения текучести бетона. Другое применение связано с получением диизопропилнафталинов.

Неочищенный антрацен выделяют из антраценового масла коксовой печи. Если антраценовое масло дает лишь небольшой остаток при  $360^{\circ}\text{C}$ , масло разбавляют нафталиновым дренажным маслом или легким промывочным маслом, и эту смесь охлаждают до  $35^{\circ}\text{C}$ . Получающийся шлам твердых веществ в жидкости фильтруют или центрифугируют для получения неочищенного антраценового масла с содержанием антрацена 40–45%.

После выделения из смолы химических веществ остаются остаточные масла, включая тяжелую нефту, дефенолированное среднее каменноугольное масло, нафталиновое дренажное масло, промывочное масло, отфильтрованное через сетчатый фильтр антраценовое масло и тяжелое масло. Их смешивают для получения креозотового масла, которое используют для консервации древесины. Креозот из каменноугольной смолы служит также сырьем для получения газовой сажи. В меньших объемах креозот используют в качестве флюса для каменноугольной смолы, пека и битума.