

# Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для крупномасштабного производства органических веществ на основе нефти

## 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 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

<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.

Руководств для отраслей промышленности можно ознакомиться по адресу:

[www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines](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

Руководство по ОСЗТ для крупномасштабного производства органических веществ на основе нефти содержит информацию по проектам и сооружениям крупномасштабного производства органических веществ на основе нефти (LVOC).

- **Низшие олефины** из нефти прямой перегонки, природного газа и газойля с особым упором на этилен и пропилен, и общая информация о сопутствующих продуктах [фракции C4, C5, пиролизический бензин] в качестве ценного сырья для производства органических веществ.
- **Ароматические соединения** с особым упором на следующие соединения: бензол, толуол и ксилолы с помощью экстракции или экстракционной перегонки из пиролизического бензина, этиленбензол и стирол с помощью дегидрогенизации или окисления с сопутствующими пропиленоксиду веществами, а также кумол и его окисление в фенол и ацетон.

- **Кислородсодержащие соединения** с особым упором на следующие соединения: формальдегид с помощью окисления метанола, МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир) из метанола и изобутена; этиленоксид с помощью окисления этилена; этиленгликоль с помощью гидрирования этиленоксида; терефталевая кислота с помощью окисления п-ксилола; акриловые эфиры с помощью окисления пропилена до акролеина и акриловой кислоты с последующей этерификацией акриловой кислоты.
- **Азотсодержащие соединения** с особым упором на следующие соединения: акрилонитрил с помощью окислительного аминирования пропилена с одновременным производством цианистого водорода, капролактам из циклогексанона, нитробензол с помощью прямого нитрования бензола и толуолдиизоцианат (ТДИ) из толуола.
- **Галогенсодержащие** с особым упором на следующие соединения: дихлорид этилена (ДХЭ) с помощью хлорирования этилена и производство винилхлорида (ВХМ) с помощью дегидрохлорирования ДХЭ, а также оксихлорирования этилена.

Настоящий документ состоит из следующих разделов:

- |              |   |   |
|--------------|---|---|
| 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 этом разделе приведена сводка вопросов по ОСЗТ, связанных с LVOC, которые возникают в процессе работы, вместе с рекомендациями по их решению. Рекомендации для решения проблем ОСЗТ, общих для большинства крупных промышленных проектов на стадии их строительства, приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### 1.1. Охрана окружающей среды

Возможные экологические проблемы, связанные с LVOC, включают следующее:

- Выбросы в атмосферу
- Сточные воды
- Опасные материалы
- Отходы
- Шум

#### Выбросы в атмосферу

Источниками выбросов в атмосферу из химических процессов служат отходящие газы, нагреватели и котлы, клапаны, фланцы, насосы и компрессоры; хранение и транспортировка продуктов и промежуточных продуктов, очистка сточных вод и аварийные выбросы в атмосферу и сжигание в факеле.

Специфические для отрасли загрязнители, которые могут выбрасываться из точечных источников и вне системы дымовых труб при обычной работе, состоят из множества органических и неорганических соединений, включая

оксиды серы (SO<sub>x</sub>), аммиак (NH<sub>3</sub>), этилен, пропилен, ароматические соединения, спирты, оксиды, кислоты, хлор, ДХЭ, ВХМ, диоксины и фураны, формальдегид, акрилонитрил, цианистый водород, капролактамы и другие летучие органические соединения (ЛОС) и полуметучие органические соединения (ПЛОС).

Влияние на качество воздуха следует оценивать с помощью проведенных оценок фоновое качество воздуха и моделей рассеивания в атмосфере, чтобы установить возможную концентрацию в окружающем воздухе на уровне земли в процессе проектирования и планирования работы сооружений, как описано в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Эти исследования должны показать, что не возникает вредного воздействия на здоровье людей и на окружающую среду.

В этой отрасли производства для производства энергии обычно используют сжигание, являющееся источником выбросов. Нормативы выбросов распространяются на промышленные выбросы в атмосферу. Нормативы выбросов от малых источников сгорания с мощностью 50 МВтч тепл. и ниже, включая стандарты для выбросов в атмосферу выхлопных газов, рассмотрены в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Нормативы выбросов от источников мощностью более 50 МВтч тепл. рассмотрены в **Руководстве по ОСЗТ для тепловых электростанций**.

#### *Технологические выбросы в атмосферу при производстве низших олефинов*

Обычно установки производства олефинов входят в объединенный нефтехимический и/или нефтеперерабатывающий комплекс, и их часто используют для выделения соединений из потоков вентиляции и продувки других установок (например, установок по

производству полимеров). Выбросы, производимые технологическим процессом, в основном состоят в следующем:

- Периодическое удаление кокса из печей крекинга для удаления отложений углерода с излучающего змеевика. При удалении кокса возникает значительный выброс частиц и монооксида углерода.
- Системы факельного сжигания газов для безопасного удаления любых углеводородов и водорода, которые не удается выделить в технологическом процессе (то есть, при внеплановых отключениях и при пусках). Установки крекинга обычно имеют, по крайней мере, один поднятый факел, а также несколько наземных факелов.
- Выбросы ЛОС из предохранительных устройств, при сбросе в атмосферу некондиционных продуктов и сбросе давления и продувке оборудования для проведения технического обслуживания. Возможными источниками кратковременного, но интенсивного выброса ЛОС может служить отказ компрессора газов крекинга и компрессора охлаждения. При обычной работе выбросы ЛОС, производимые процессом крекинга, обычно снижаются, поскольку их отправляют обратно в процесс, используют в качестве топлива или направляют в сопутствующие процессы в комплексной установке. Повышенные выбросы ЛОС с установки по производству этилена носят перемежающийся характер и могут происходить во время пуска и отключения установки, сбоев технологического процесса и в аварийных ситуациях.

Рекомендуемые меры для предотвращения и контроля выбросов в атмосферу включают следующее:

- Введение расширенного многопараметрического контроля и оперативной оптимизации, включая работающие в реальном масштабе времени анализаторы, устройства управления эксплуатационными показателями и контроль ограничений.
- Вторичная переработка или вторичное использование потоков отходов углеводородов для производства тепла и пара.
- Сведение к минимуму образования кокса за счет оптимизации процесса.
- Для устранения выброса частиц – использование циклонов или мокрой очистки газов.
- Введение управления процессом, осмотр точек выбросов и тщательное отслеживание параметров процесса (например, температуры) при удалении кокса.
- Направление продуктов процесса удаления кокса в топку печи, где достаточное время пребывания обеспечивает полное сгорание всех частиц кокса.
- Следует максимально избегать сжигания в факеле при пуске (пуск без факела).
- Сведение к минимуму сжигания в факеле в процессе эксплуатации<sup>2</sup>.
- Сбор вентиляционных выбросов, производимых процессом и другими точечными источниками в замкнутой системе и подача в соответствующую систему газа продувки для смешивания с топливным газом или подачи на факел.
- Использование для отбора проб систем с замкнутым контуром.

<sup>2</sup> При хороших эксплуатационных характеристиках обычно приемлемые потери вещества составляют около 0,3–0,5% от подачи углеводородов на установку (5–15 кг углеводородов/т этилена).

- Сероводород, образующийся при обработке кислого газа, должен сжигаться до диоксида серы или переводиться в серу в установке Клауса.
- Установка устройств постоянного контроля газа, видео контроль и контроль оборудования (например, оперативный контроль вибрации) для обеспечения раннего распознавания аномальных условий и их предупреждения.
- Проведение регулярных проверок и инструментального контроля для обнаружения утечек и неорганизованных выбросов в атмосферу (программы определения утечек и ремонта (LDAR)).

#### *Выбросы в атмосферу при производстве ароматических соединений*

Выбросы с установок производства ароматических соединений в большой степени связаны с использованием инженерных установок (например, производством тепла, энергии, пара, охлаждающей воды), требующихся для процесса разделения ароматических соединений. Выбросы, связанные с основным процессом и с удалением примесей, включают следующее:

- Выбросы в атмосферу с гидрогенизации (гидростабилизация пиролизического бензина, реакция образования циклогексана) могут содержать сероводород (в результате обессеривания сырья), метан и водород.
- Деалкилирование отходящих газов.
- Выделение ЛОС (например, ароматических соединений (бензол, толуол), насыщенных алифатических соединений (C1–C4) и других алифатических соединений (C2–C10)) из вакуумных систем, из неорганизованных источников (например, утечки уплотнений клапанов, фланцев и насосов) и при

нештатных операциях (техническое обслуживание, осмотр). В связи с низкой рабочей температурой и давлением неорганизованные выбросы, образующиеся при производстве ароматических соединений, часто оказываются меньше, чем в других процессах производства LVOС, для которых требуется высокая температура и давление.

- Выбросы ЛОС в результате утечки блока охлаждения, когда в качестве охлаждающей жидкости в блоке кристаллизации п-ксилола используют этилен, пропилен и/или пропан.
- Выбросы ЛОС в виде потерь за счет дыхания резервуара-хранилища и вытеснения содержимого резервуара для сырья, промежуточных продуктов и конечного продукта.

Рекомендуемые меры для предотвращения и контроля выбросов включают следующее:

- Выбросы в штатном режиме из вентиляции и предохранительных клапанов технологического процесса лучше проводить в системы утилизации газа для сведения к минимуму сжигания в факеле.
- Отходящие газы из блока деалкилирования следует сбрасывать в сеть топливного газа и сжигать в печи для рекуперации теплотворной способности.
- Отходящие газы деалкилирования следует разделять в блоке очистки водорода для получения водорода (для рециркуляции) и метана (для использования в качестве топливного газа).
- Введение системы отбора проб с замкнутым контуром для сведения к минимуму воздействия на операторов и выбросов в процессе продувки перед отбором образца.
- Введение систем управления, прекращающих подачу тепла и быстро и безопасно отключающих установки

для сведения к минимуму выделения в атмосферу при сбоях установок.

- Если технологический поток содержит более 1 масс. процента бензола или более 25 масс. процента ароматических соединений, необходимо использовать замкнутую систему трубопровода для слива и вентиляции содержащего углеводороды оборудования перед техническим обслуживанием и использовать герметически закрытые насосы, либо, если это невозможно, насосы с одинарным уплотнением продувкой газом или с двойным механическим уплотнением, или насосы с магнитным приводом.
- Сведение к минимуму неорганизованных утечек из арматуры ручного или автоматического клапана с выдвижным шпинделем путем оснащения сальниками, и сальниками или с помощью высоконадежных набивочных материалов (например, угольных волокон).
- Использование компрессоров с двойным механическим уплотнением либо совместимой с технологическим процессом уплотняющей жидкости или газового уплотнения.
- Использование резервуаров с плавающей крышей и двойным уплотнением или резервуаров с неподвижной крышей, имеющей внутренний понтон с уплотнением высокой надежности.
- Загрузка и выгрузка ароматических соединений (или обогащенного ароматическими соединениями потока) должны производиться из автоцистерн, железнодорожных цистерн, судов и барж, снабженных замкнутой системой вентиляции, соединенной с блоком рекуперации паров, в горелку или в факельную систему.

### *Выбросы в атмосферу при производстве кислородсодержащих соединений*

#### **Формальдегид**

Основными источниками выбросов в атмосферу, производимых процессом производства формальдегида, служат следующие:

- Газы продувки из вторичного адсорбера и колонны разделения продукта в процессе на серебре.
- Газы вентиляции из адсорбера продукта в процессе на оксиде.
- Непрерывный поток отходящих газов для процесса на серебре и на оксиде из колонны поглощения формальдегида.
- неорганизованные выбросы и выбросы за счет дыхания резервуара-хранилища.

Обычно отходящие газы процесса на серебре подвергают термической обработке. Отходящие газы процесса на оксиде и от перевозки материалов и дыхания резервуара-хранилища следует обрабатывать на катализаторе<sup>3</sup>. Специальные рекомендации для предотвращения и контроля выбросов в атмосферу включают следующее:

- Соединение отходящих потоков из адсорбера, систем хранения и погрузки и разгрузки с системой рекуперации (например, конденсация, мокрый скруббер) и/или обработка отходящих газов (например, термическое или каталитическое окисление, централизованная установка с котлом).
- Уменьшение отходящих газов адсорбера в процессе на серебре с помощью газовых двигателей и

<sup>3</sup> EIPPCB BREF (2003).

специализированного термического окисления, совмещенного с производством пара..

- Обработка отходящих газов реакции процесса на оксиде с помощью специальной системы каталитического окисления.
- Сведение к минимуму отходящих потоков из резервуара-хранилища с помощью обратной продувки при загрузке и разгрузке и обработки загрязненных потоков с помощью термического или каталитического окисления, поглощения активированным углем (только для вентиляции хранилища метанола), поглощения водой, возвращаемой в технологический процесс, или подключения на всасывание воздуходувки технологического процесса (только для вентиляции хранилища формальдегида).

#### МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир)

МТБЭ имеет давление паров 61 кПа при 40°C и порог запаха в 0,19 мг/м<sup>3</sup>.

Неорганизованные выбросы из сооружений хранения необходимо контролировать и предотвращать, принимая необходимые меры при проектировании резервуаров-хранилищ.

#### Этиленоксид и этиленгликоль

Основные выбросы в атмосферу с установок производства этиленоксида (ЭО) и этиленгликоля (ЭГ) следующие<sup>4</sup>:

- Диоксид углерода в качестве побочного продукта производства ЭО удаляют с помощью поглощения в горячем растворе карбоната и затем отгоняют и

сбрасывают в атмосферу с небольшими количествами этилена и метана.

- Из газа продувки для рециркуляции для уменьшения скопления инертного газа и сброса в воздух после обработки. В процессе на основе кислорода газ продувки состоит в основном из углеводородов (например, этилена, метана и т. п.) и инертного газа (главным образом, примесей азота и аргона, присутствующего в подаваемом сырье этилена и кислорода). После обработки остаточные газы (в основном азот и диоксид углерода) сбрасываются в атмосферу.
- ЛОС и некоторые соединения меньшей летучести (за счет механического захвата) из открытых градирен, где раствор ЭО отгоняют, охлаждают и снова направляют в адсорбер.
- неконденсируемые газы, содержащие ЭО, такие как аргон, этан, этилен, метан, диоксид углерода, кислорода и/или вентиляционные газы с азотом из разных источников в технологическом процессе (например, стадии промывки в секции выделения ЭО, секции очистки ЭО, анализаторов процесса, предохранительных клапанов, хранилищ или буферных резервуаров для ЭО и операций загрузки и разгрузки ЭО).
- неорганизованные выбросы ЛОС, ЭО, этилена и метана (из которых метан используется в качестве разбавителя в контуре рециркуляции газов).

Рекомендуемые меры предотвращения и контроля выбросов включают следующее:

- Предпочтение прямому окислению этилена чистым кислородом в связи с более низким расходом этилена и меньшим образованием отходящих газов.

<sup>4</sup> Ibid.

- Оптимизация реакции гидролиза ЭО в гликоли, чтобы добиться максимального производства гликолей и снизить потребление энергии (пара).
- Рекуперация адсорбированных этилена и метана из карбонатного раствора перед удалением диоксида углерода и возврат обратно в процесс. Либо их необходимо удалять из отходящего потока диоксида углерода с помощью термического или каталитического окисления.
- Выпускаемые инертные газы должны использоваться, если это возможно, в качестве топливного газа. При низкой теплотворной способности их следует направлять в общую систему факела для обработки выбросов ЭО.
- Введение высоконадежных систем уплотнения для насосов, компрессоров и клапанов и использование подходящих материалов для кольцевых уплотнений и прокладок.
- Введение системы возврата паров для загрузки ЭО для сведения к минимуму потоков газа, требующих дальнейшей обработки. Вытесненные пары при загрузке резервуаров и из резервуаров-хранилищ должны возвращаться в процесс или в скруббер перед сжиганием или подачей в факел. При мокрой очистке паров (например, паров с низким содержанием метана и этилена) жидкий сток из скруббера должен направляться в адсорбер для выделения ЭО.
- Сведение к минимуму числа фланцевых соединений и установка металлических лент вокруг фланцев с вентиляционными трубами, выступающими из теплоизоляции, чтобы можно было следить за выпуском ЭО.
- Введение систем обнаружения ЭО и этилена для постоянного контроля качества окружающего воздуха.

#### Терефталевая кислота (ТФК) и диметилтерефталат (ДМТ)

Выбросы газа включают отходящие газы со стадии окисления и другие вентиляционные выбросы из процесса. Поскольку объемы возможных выбросов в атмосферу обычно велики и содержат такие соединения как п-ксилол, уксусная кислота, ТФК, метанол, метил-п-толуоловый эфир и ДМТ, отходящие газы необходимо эффективно рекуперировать, при необходимости проводить их предварительную обработку (например, мокрая очистка, фильтрование) в зависимости от потока газа и сжигать.

#### *Выбросы в атмосферу с производства азотсодержащих соединений*

##### Акрилонитрил<sup>5</sup>

Источниками выбросов в атмосферу служат газовые потоки вентиляции с установки основного процесса, потоки из адсорбера реакторов для отходящих газов (насыщенные водой и содержащие в основном азот, непрореагировавший пропилен, пропан, СО, СО<sub>2</sub>, аргон и небольшие количества продуктов реакции), потоки неочищенного акрилонитрила и резервуары-хранилища для продукта, а также неорганизованные выбросы при погрузочно-разгрузочных операциях.

Рекомендуемые меры предотвращения и контроля выбросов включают следующее:

- Отходящие газовые потоки с установки основного процесса необходимо сжигать в факеле, окислять (термически или каталитически), подвергать мокрой очистке или направлять в котлы либо установки для производства электроэнергии (если можно обеспечить

<sup>5</sup> EIPPCB BREF (2003).



эффективное сжигание). Эти отходящие потоки часто объединяют с другими газовыми потоками.

- Потоки отходящих газов адсорбера реактора после удаления аммиака необходимо обрабатывать с помощью термического или каталитического окисления в специальной установке или на централизованных сооружениях.
- Выбросы в атмосферу акрилонитрила, производимые при хранении, загрузке и разгрузке, необходимо предотвращать с помощью внутренних плавающих укрытий резервуаров вместо резервуаров с неподвижной крышей, а также скрубберов.

#### Капролактамы

Основные выбросы в атмосферу при производстве капролактама включают следующее:

- Поток газа вентиляции, получаемого при экстракции неочищенного капролактама и содержащего следы органических растворителей.
- Циклогексанон, циклогексанол и бензол с установки получения циклогексанона.
- Циклогексан из вентиляции резервуаров и вакуумных систем с установки гидроксилламинфосфат оксима (НРО).
- Циклогексанон и бензол из вентиляции резервуаров и вакуумных систем с установки гидроксилламинсульфат оксима (НСО).
- Вентиляция резервуаров-хранилищ ароматических растворителей, фенола, аммиака и олеума (то есть дымящей серной кислоты, раствора триоксида серы в серной кислоте).
- Оксиды азота и оксиды серы (последние с установки НСО) с установок каталитической обработки NO<sub>x</sub>.

Рекомендуемые меры предотвращения и контроля выбросов включают следующее:

- Обработка потоков с органическими растворителями с помощью адсорбции на угле.
- Рециркуляция отходящих газов с установок НРО и НСО в качестве топлива при одновременном сведении к минимуму сжигания в факеле.
- Отходящие газы с азотной кислотой и аммиаком необходимо обрабатывать каталитически.
- Резервуары с ароматическими растворителями необходимо соединить с установкой разложения паров.
- Вентиляция из резервуаров-хранилищ олеума, фенола и аммиака должна иметь водный скруббер.
- Необходимо использовать уравнильные линии, чтобы уменьшать потери от операций загрузки и разгрузки.

#### Нитробензол

Основные выбросы в атмосферу с производства нитробензола включают вентиляцию колонны перегонки и вакуумные насосы, вентиляцию резервуаров-хранилищ и аварийную вентиляцию из предохранительных устройств. Все выбросы из процесса и неорганизованные выбросы необходимо предотвращать и контролировать, как описано в предыдущих разделах.

#### Толуолдиизоцианат<sup>6</sup>

Вредность толуолдиизоцианата (ТДИ) и других сопутствующих промежуточных продуктов, основного производства и побочных продуктов требует пристального внимания и высокой степени профилактики.

<sup>6</sup> EIPPCB BREF (2003).

Обычно потоки отходящих газов, образуемых во всех процессах (производство динитротолуола (ДНТ), толуолдиамин (ТДА) и ТДИ) обрабатывают для удаления органических и кислотных соединений. Большая часть органической составляющей удаляется с помощью сжигания. Мокрая очистка используется для удаления кислотных соединений или органических соединений в низких концентрациях. Рекомендуемые меры предотвращения и контроля выбросов включают следующее:

- Выбросы в атмосферу от вентиляции резервуарохранилища для азотной кислоты необходимо рекуперировать с помощью мокрой очистки и направлять обратно в процесс.
- Выбросы в атмосферу от вентиляции резервуарохранилища для органических жидкостей необходимо рекуперировать или сжигать.
- Выбросы в атмосферу от вентиляции реактора нитрования необходимо подвергать мокрой очистке или уничтожать в термических или каталитических печах.
- Выбросы в атмосферу оксидов азота и ЛОС с установки производства ДНТ необходимо обрабатывать с помощью селективного каталитического восстановления.
- Изопропиламин и/или другие легкие соединения, образующиеся при побочных реакциях при использовании изопропанола, необходимо сжигать.
- Отходящие газы с фосгенирования, содержащие фосген, хлористый водород, пары растворителя о-дихлорбензола и следы ТДИ, необходимо, по возможности, направлять обратно в процесс. Если это невозможно, о-дихлорбензол и фосген необходимо выделять в охлаждаемых конденсаторах. Фосген следует направлять на рециркуляцию, остатки необходимо уничтожать каустической содой, а отходящие газы следует сжигать.
- Хлористый водород, выделяющийся со стадии горячего фосгенирования, необходимо выделять в скрубберах с эффективностью >99.9%.
- Фосген в неочищенном продукте горячего фосгенирования необходимо выделять с помощью перегонки.
- Отходящие газы с низкой концентрацией диизоцианатов следует обрабатывать мокрой очисткой.
- Невыделенный фосген необходимо разлагать с помощью мокрой очистки со щелочью в колоннах с насадкой или в колоннах с активированным углем. Остаточные газы следует сжигать с переводом фосгена в CO<sub>2</sub> и HCl. Необходимо постоянно контролировать остаточное содержание фосгена в отходящих газах.
- Выбор устойчивых, высококачественных материалов для оборудования и линий, их тщательные испытания, испытания на утечку, использование герметизированных насосов (насосы в герметичном корпусе с приводом, магнитные насосы) и регулярные проверки оборудования и линий.
- Установка непрерывно действующей системы аварийной сигнализации для контроля воздуха, систем борьбы со случайными выпусками фосгена с помощью химических реакций (например, завеса пара с аммиаком при выбросах газа), трубы с рубашкой и полное ограждение установок производства фосгена.

### *Выбросы в атмосферу с производства галогенсодержащих соединений*

Основные выбросы в атмосферу с производства галогенсодержащих соединений включают следующее:

- Отходящие газы от термического или каталитического окисления технологических газов и от сжигания жидких хлорированных отходов.
- Выбросы ЛОС из неорганизованных источников типа клапанов, фланцев, вакуумных насосов и систем сбора и очистки сточных вод, а также в процессе технического обслуживания.
- Технологические отходящие газы реакторов и колонн перегонки.
- Предохранительные клапаны и системы отбора образцов.
- Хранение сырья, промежуточных и конечных продуктов.

Рекомендуемые меры предотвращения и контроля выбросов включают следующее <sup>7, 8</sup>:

- Рассмотрение возможности использования прямого хлорирования при высокой температуре, чтобы ограничивать выбросы в атмосферу и образование отходов.

<sup>7</sup> Осло-Парижская Комиссия (OSPAR) издала решение 98/4 о рекомендуемых уровнях выброса в атмосферу с производства 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) и мономеров винилхлорида (ВХМ). Решение основано на техническом документе ВАР (PARCOM, 1996) и рекомендациях ВАР (PARCOM, 1996).

<sup>8</sup> Европейский совет производителей винила (ECVM) выпустил в 1994 г. промышленный устав для улучшения экологических показателей и введения уровней выброса в атмосферу, которые считаются достижимыми для установок производства ДХЭ и ВХМ. Устав ECVM устанавливает методы, которые отвечают установившейся практике обработки, погрузки/разгрузки, хранения и транспортировки исходного сырья и готового продукта при производстве ВХМ.

- Рассмотрение возможности использования реакторов оксихлорирования в псевдоожиженном слое, чтобы снижать образование побочных продуктов.
- Применение кислорода, избирательной гидрогенизации сырья-ацетилена, улучшенных катализаторов и оптимизации реакций.
- Введение программы LDAR (обнаружения и устранения утечек).
- Предотвращение течей из вентиляционных отверстий предохранительных устройств с помощью использования разрывных дисков в сочетании с предохранительными клапанами с контролем давления между разрывным диском и предохранительным клапаном, чтобы можно было определять любые утечки.
- Установка систем возврата паров (с замкнутым контуром) для снижения выбросов в атмосферу этилендихлорида (1,2-дихлорэтана; ДХЭ) / винилхлорида (ВХМ) при загрузке и полной откачке трубных соединений для загрузки и разгрузки и продувки перед разъединением. Система должна обеспечивать выделение газа или его подачу на термическое или каталитическое окисление с системой поглощения хлористого водорода (HCl). Если возможно, органические остатки следует использовать вторично в качестве сырья для процессов с хлорированными растворителями (установки триперхлорирования и тетраперхлорирования).
- Резервуары-хранилища при атмосферном давлении для ДХЭ, ВХМ и хлорированных побочных продуктов необходимо оборудовать охлаждаемыми конденсаторами с противотоком или соединить вентиляцию с рекуперацией и вторичным использованием газа и/или с термическим либо

каталитическим окислением с системой поглощения HCl.

- Установка конденсаторов и адсорберов вентиляции с рециркуляцией промежуточных и конечных продуктов.

### *Вентиляция и сжигание в факеле*

Вентиляция и сжигание в факеле представляют собой важные меры управления и защиты, используемые на сооружениях для LVOC, чтобы обеспечивать безопасное удаление паров и газов. Обычно избыток газа не сбрасывают в атмосферу, а вместо этого направляют для удаления в систему эффективного сжигания в факеле. Аварийный выпуск может возникать в особых условиях, когда невозможно сжигать поток газа в факеле, на основе тщательного анализа рисков, и обязательного обеспечения **механической целостности системы**. Обоснование отказа от сжигания в факеле должно быть полностью задокументировано перед рассмотрением возможности применения сооружений для аварийной вентиляции газов.

Перед принятием решения о применении сжигания в факеле необходимо оценить осуществимые варианты использования газа и ввести их в проект производства в максимально возможной степени. Объемы сжигания в факеле для новых сооружений необходимо оценивать в процессе начального ввода в эксплуатацию, чтобы можно было установить конкретные плановые цифры объема сжигания в факеле. Необходимо регистрировать и включать в отчет объемы сжигания газа в факеле для каждого случая такого сжигания. Необходимо постоянно улучшать процесс сжигания в факеле с помощью использования лучших практических приемов и новых технологий.

Для сжигания газа в факеле необходимо учитывать возможность использования следующих мер предотвращения и контроля:

- Введение мер по максимально возможному сокращению числа источников газа.
- Использование эффективных оголовков факела и оптимизация числа и размера сопел для сжигания.
- Максимальная эффективность сжигания в факеле с помощью регулирования и оптимизации расхода в факеле топлива, воздуха и пара, чтобы получить нужное соотношение вспомогательного потока и потока факела.
- Сведение к минимуму факельного сжигания газов от продувки и запальников без ущерба для безопасности с помощью мер, включающих установку редуцирующих устройств для газа продувки, блоков выделения газа факела, использования инертного газа для продувки, технологии клапанов с мягким седлом, где это возможно, и установки экономичных запальников.
- Сведение к минимуму риска срыва запальника обеспечением достаточной скорости на выходе и установки ограждений от ветра.
- Использование надежной системы поджигания запальника.
- Установка комплексной системы инструментальной защиты от давления, где это возможно, чтобы снизить вероятность превышения давления и избежать или снизить вероятность возникновения ситуаций, в которых требуется сжигание в факеле.
- Установка отбойных барабанов для предотвращения выброса конденсата, где это требуется.

- Сведение к минимуму уноса и захвата жидкости потоком газа в факел с помощью подходящей системы отделения жидкости.
- Сведение к минимуму подъема языков пламени и отрыва пламени.
- Работа факела в режиме контроля запаха и видимого выделения дыма (отсутствие видимого черного дыма).
- Установка факела на безопасном расстоянии от мест проживания и от персонала, включая места расселения персонала.
- Введение программы технического обслуживания и замены горелок для максимального обеспечения непрерывной эффективной работы факела.
- Учет факельного газа.
- Использование сооружений для сжигания в соответствии с международно признанными техническими стандартами<sup>9</sup>.
- Поддержание необходимых рабочих условий, включая достаточно высокую температуру сжигания и отходящих газов, для предотвращения образования диоксинов и фуранов.
- Обеспечение уровней выброса в атмосферу, отвечающих рекомендованным значениям, которые приведены в таблице 1.

Для сведения к минимуму случаев сжигания в факеле при поломке оборудования и нештатных условиях на установке, надежность установки должна быть высокой (>95%); должны быть приняты меры по обеспечению запасным оборудованием и предусмотрены протоколы отключения установки.

### *Диоксины и фураны*

Установки сжигания отходов обычно служат вспомогательными сооружениями на установках с LVOC. Сжигание хлорированных органических соединений (например, хлорфенолов) может приводить к образованию диоксинов и фуранов. Некоторые катализаторы на основе соединений переходных металлов (например, меди) также способствуют образованию диоксинов и фуранов. Рекомендуемая стратегия предотвращения и контроля включает следующее:

### **Сточные воды**

#### *Сточные воды производственного процесса*

Жидкие стоки обычно включают технологическую и охлаждающую воду, ливневые стоки и другие специальные сбросы (например, от гидростатических испытаний; промывки и очистки, в основном, при пуске сооружений после планового ремонта). Технологические сточные воды включают следующие компоненты:

#### *Стоки производства низших олефинов*

Меры по предотвращению и контролю стоков с установок крекинга паром и других подобных установок состоят в следующем:

- Потоки продувки паров (обычно 10% от общего расхода пара на разведение для предотвращения накопления загрязнителей) следует нейтрализовать путём регулировки pH и направить на очистку в сепаратор воды и масла с последующей флотацией воздухом перед сбросом в системы очистки сточных вод предприятия.

<sup>9</sup> Например, директива 2000/76/ЕС.

- Отработанный раствор каустика, если вторично не используется содержащийся в нем сульфид натрия или не выделяется крезол, необходимо обрабатывать с помощью сочетания приведенных ниже операций:
  - Промывка растворителем или жидкостная экстракция полимеров и веществ, участвующих в синтезе полимеров.
  - Жидкостное осаждение и/или коалесценция для удаления фазы свободного жидкого бензина с целью возврата в технологический процесс.
  - Отгонка с паром или метаном для удаления углеводородов.
  - Нейтрализация сильной кислотой (которая приводит к образованию газового потока  $H_2S$  и  $CO_2$ , который затем сжигают в факеле кислого газа или в печи).
  - Нейтрализация кислым газом или отходящими газами (при которой фенолы с целью дальнейшей переработки выделяются во всплывающей масляной фракции).
  - Обработка (влажным воздухом, каталитическое окисление влажным воздухом или озоном) для окисления углерода, сульфидов и меркаптанов перед нейтрализацией (чтобы уменьшить или исключить образование  $H_2S$ ).
- Чтобы уменьшить требуемое количество раствора каустика для окончательной обработки технологического газа, для удаления сероводорода из тяжелого сырья используется отработанный раствор аминов. Отработанный раствор аминов следует регенерировать с помощью отгонки с паром, чтобы удалить сероводород. Часть раствора аминов после промывки сливается для регулирования концентрации накапливающихся солей.
- Поток продукта полимеризации  $C_2$ , называемого зеленым маслом и образующегося при каталитическом гидрогенировании ацетилена до этилена и этана, содержит полициклические ароматические соединения (например, антрацен, хризен, карбазол). Его необходимо вернуть в процесс (например, в колонну первичной перегонки для выделения в качестве компонента жидкого топлива) или сжигать для рекуперации тепла.

#### *Стоки с производства ароматических соединений*

Технологическая вода с установки производства ароматических соединений обычно рециркулирует в замкнутом контуре. Основным источником сточных вод оказывается технологическая вода, выделяющаяся из конденсата паровых струйных вакуумных насосов и аккумуляторов верхнего погона некоторых колонн перегонки. Эти потоки содержат небольшие количества растворенных углеводородов. Содержащие сульфиды и ХПК сточные воды могут также возникать в скрубберах воздухоочистки с каустиком. К другим возможным источникам относятся непредвиденные разливы, продувка охлаждающей воды, ливневые стоки, вода промывки оборудования, которая может содержать экстрагирующие растворители и ароматические соединения, и вода, образующаяся при сливе резервуаров и сбросе технологического процесса.

Перед биологической очисткой на общезаводских сооружениях для сточных вод, содержащих углеводороды, необходимо обеспечить отдельный сбор, с последующей локальной очисткой осаждением и отгонкой летучих примесей паром.

## *Стоки с производства кислородсодержащих соединений*

### **Формальдегид**

В обычных условиях эксплуатации процессы с использованием серебра и оксидов не являются источниками непрерывных потоков сточных вод в существенных объемах. Стоки могут возникать при разливах промывной воды резервуаров, а также загрязненного конденсата (например, при продувке котлов и сбросе охлаждающей воды, загрязненной в результате нештатных условий типа отказа оборудования). Эти потоки можно вернуть в процесс для снижения концентрации формальдегида за счёт разбавления.

### **Этиленоксид и этиленгликоль**

Выходные потоки, образующиеся в этом процессе, обогащены органическими соединениями, в основном моноэтиленгликолем (МЭГ), диэтиленгликолем (ДЭГ) и высшими этиленгликолями, и содержат также небольшие количества органических солей. Стоки следует направлять на установку производства гликоля (если имеется) или на специальный блок выделения гликоля с частичной рециркуляцией воды в технологический процесс. Этот вид стоков необходимо направлять на установку биологической очистки, поскольку этиленоксид легко разлагается биологически.

### **Терефталевая кислота и диметилтерефталат**

Стоки с процесса производства терефталевой кислоты включают воду, получающуюся во время окисления, и воду, используемую в качестве растворителя для очистки. Стоки обычно направляют на аэробную очистку сточных вод, где растворенные вещества, в основном, терефталевая кислота, уксусная кислота и примеси типа п-толуоловой

кислоты окисляются до диоксида углерода и воды. Также можно использовать анаэробную очистку с метаном. Потоки сточных вод от перегонки в процессе получения диметилтерефталата можно сжигать для получения энергии.

### **Акриловые эфиры**

Жидкие отходы возникают на разных стадиях производства. При очистке акриловой кислоты небольшое количество водной фазы образуется при продувке на стадии перегонки после экстракции. Этот водный раствор следует отогнать перед удалением с целью выделения растворителя экстрагента, а также для уменьшения нагрузки при удалении органических отходов.

Донные фракции из колонны производства акриловой кислоты необходимо отогнать для выделения акриловой кислоты, а органические соединения с высокой точкой кипения сжигают.

Органические и серосодержащие отходы образуются в реакторе этерификации. Источником загрязнённой воды является отгонка спирта в процессе получения разбавленного спирта. Тяжелые органические отходы образуются при конечной перегонке эфира. Содержащие воду донные фракции колонны следует сжигать или направлять на биологическую очистку. Тяжелые органические отходы необходимо сжигать.

## Стоки с производства азотсодержащих соединений

### Акрилонитрил<sup>10</sup>

В этой установке образуются различные виды загрязнённых вод, не менее 90% которых обычно должны направляться на заводскую установку биологической очистки. Загрязнённые стоки образуются в следующих операциях:

- Продувка выходящего потока быстрого охлаждения, содержащего сочетание сульфата аммония и ряда органических соединений с высокой точкой кипения в водном растворе. Сульфат аммония можно выделять в виде кристаллического сопутствующего продукта или обрабатывать для получения серной кислоты. Оставшийся объем потока, содержащий тяжелые компоненты, необходимо направлять на обработку с целью удаления серы, а затем сжигать или подвергать биологической очистке. Поток, содержащий легкие компоненты, следует подвергать биологической очистке или возвращать на установку.
- Донные фракции колонны отгонки содержат тяжелые компоненты и избыток воды, образующийся в реакторе. Водный поток следует подвергать концентрированию (методом испарения); при этом дистиллят следует направлять на биологическую очистку, а концентрат тяжелых соединений следует сжигать (с рекуперацией энергии) или направлять на рециркуляцию.

### Капролактамы

Жидкие стоки установки включают следующие компоненты:

- Тяжелая донная фракция экстракции неочищенного капролактама, образующаяся в любых процессах с

перегруппировкой Бекмана и содержащая сульфат аммония и другие соединения серы, которые следует перерабатывать в серную кислоту.

- Остатки конечной перегонки капролактама, который необходимо сжигать.

### Нитробензол<sup>11</sup>

Процесс нитрования связан с удалением сточных вод, образующихся на стадиях нейтрализации, промывки и вторичного концентрирования серной кислоты. Эта вода может содержать нитробензол, моно- и полиазотзамещенные фенолы, карбоновые кислоты, другие органические побочные продукты, остатки оснований и неорганические соли, образующиеся при нейтрализации отработанной кислоты, которая присутствует в продукте.

Рекомендуемые меры предотвращения и контроля загрязнений включают следующее:

- Нейтрализация органической фазы щелочью.
- Извлечение из органической фазы производных кислот с помощью расплава соли (например, смеси нитрата цинка и нитрата магния). Соли затем регенерируют путём промывки азотной кислотой. При необходимости для органической фазы можно провести обычную нейтрализацию.
- Кислоты можно удалить также с помощью системы, использующей селективную экстракцию (например, бензолом), осаждение, перегонку и другие типы обработки. Остаток азотной кислоты можно удалить многоступенчатой жидкостной экстракцией в противотоке, а затем снова концентрировать с помощью перегонки для дальнейшего использования.

<sup>10</sup> EIPPCB BREF (2003).

<sup>11</sup> Kirk-Othmer (2006).



- Многоступенчатая селективная экстракция в противотоке обычно сочетается с отгонкой паром. Этот метод позволяет выделять до 99,5% нитробензола из сточных вод, но оставляет в воде любые нитрофенолы и пикриновую кислоту. Концентрированные экстракты обрабатывают для выделения продукта или направляют на сжигание.
- Термическое разложение под давлением для удаления нитрофенолов и пикриновой кислоты из потока сточных вод, поступающих со стадии щелочной промывки. После отгонки остатков нитробензола и бензола сточные воды необходимо нагреть до 300°C при давлении 100 бар.

#### Толуолдиизоцианат<sup>12</sup>

Сточные воды образуются при нитровании толуола с неорганическими компонентами (сульфат и нитрат или нитрит), а также органическими продуктами и побочными продуктами, а именно, ди- и тринитрокрезолами.

Рекомендуемые меры предотвращения и контроля загрязнений включают следующее:

- Оптимизация процесса может обеспечить снижение выбросов в атмосферу до <10 кг нитрата /т ДНТ и существенно меньшее содержание нитрита перед дальнейшим удалением с помощью биологической очистки. Другим методом снижения содержания органических веществ в стоках процесса нитрования может служить поглощение, экстракция или отгонка, термическое разложение, а также гидролиз или окисление. Экстракция (например, толуолом), которая относится к шире всего используемым методам,

обеспечивает практически полное удаление ДНТ и снижение содержания нитрокрезолов до уровня <0,5 кг/т.

- В препарате диаминотолуола аммиак можно отделить отгонкой. Компоненты с низкой точкой кипения можно отделять перегонкой или отгонкой с паром и уничтожать сжиганием. Предварительно очищенная технологическая вода может использоваться вторично в процессе производства. Изопропанол, если он применяется, можно выделять для вторичного использования. Стоки скруббера для удаления всего содержащегося изопропанола можно направлять на биологическую очистку..
- При фосгенировании диаминов толуола слабокислые стоки из колонн разложения отходящих газов, содержащие следовые количества растворителя о-дихлорбензола, можно направлять на биологическую очистку либо в печь с рекуперацией тепла и нейтрализацией галогенированных стоков.
- Процесс получения толуолдиизоцианата приводит к возникновению сточных вод на стадии нитрования и гидрогенизации. Основные стадии очистки обычно включают концентрирование загрязнения с помощью выпаривания растворов (в однокорпусной или многокорпусной установке), рециркуляции или сжигания. Поток очищенной воды, получающийся от такой обработки концентрированием, необходимо перед сбросом направлять в систему биологической очистки сточных вод предприятия.

<sup>12</sup> EIPPCB BREF (2003).

### Стоки с производства галогенсодержащих соединений<sup>13</sup>

На установке производства ДХЭ/ВХМ образуются специфические стоки. Объем этих стоков может формироваться за счёт промывных вод, конденсата очистки ДХЭ (содержащего ВХМ, ДХЭ, другие летучие и нелетучие хлорированные углеводороды типа хлораля или хлорэтанола), сбросной воды со стадии оксихлорирования, воды после промывки уплотнений насосов, вакуумных насосов и газгольдеров, сбросной воды, образующейся в операциях технического обслуживания и промежуточной водной фазы, поступающей из мест хранения неочищенного (влажного) ДХЭ и легких хвостов. В этих стоках присутствуют следующие основные соединения:

- 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) и другие летучие хлорированные органические соединения.
- Нелетучие хлорированные органические соединения.
- Другие органические соединения типа гликоля и формиата натрия.
- Медный катализатор (при осуществлении оксихлорирования по технологии псевдооживленного слоя).
- Родственные диоксину компоненты (с сильным сродством к частицам катализатора).

Рекомендуемые меры предотвращения и контроля загрязнения включают следующее:

- Использование кипящих реакторов прямого хлорирования для производства паров ДХЭ, что уменьшает необходимость удаления катализатора из стоков и получаемого ДХЭ.

- Отгонка с паром или воздухом летучих хлорированных органических соединений типа ДХЭ, ВХМ, хлороформа или четыреххлористого углерода. Отгонные соединения могут быть направлены обратно в процесс. Отгонку можно проводить при атмосферном давлении, под давлением или под вакуумом.
- Щелочная обработка для перевода нелетучих оксихлорированных побочных продуктов (например, хлораля или 2-хлорэтанола) в соединения, которые можно отогнать (например, хлороформ) или в разлагающиеся соединения (например, этиленгликоль, формиат натрия).
- Удаление медного катализатора, выносимого из процесса оксихлорирования с помощью щелочного осаждения с последующим выделением шлама катализатора с помощью осаждения и флокуляции,
- Диоксин и родственные соединения (ПХДД/ПХДФ), образующиеся при оксихлорировании по технологии псевдооживленного слоя, частично удаляются при осаждении меди вместе с остатками катализатора (и переходят в металлический шлам). Дальнейшее удаление родственных ПХДД/ПХДФ соединений можно осуществить флокуляцией и осаждением или осаждением и фильтрованием с последующей биологической очисткой. В качестве дополнительной обработки можно использовать и поглощение активированным углем.

### Вода для гидростатических испытаний

Гидростатические испытания оборудования и трубопроводов включают испытания под давлением с помощью воды (обычно отфильтрованной неочищенной воды) для проверки целостности системы и определения возможной утечке. Часто к воде добавляют химические

<sup>13</sup> EIPPCB BREF (2003).

присадки (например, ингибитор коррозии, поглотитель кислорода и краситель) для предотвращения внутренней коррозии. При обращении с водой для гидростатических испытаний следует вводить описанные ниже мероприятия по предотвращению загрязнений и осуществлению контроля над ними:

- Повторное использование воды в нескольких гидростатических испытаниях.
- Снижение потребности в химикатах путём сведения к минимуму времени нахождения воды для испытаний в оборудовании и трубопроводе;

Если необходимо использовать химикаты, следует тщательно отбирать химические присадки с учётом вводимой концентрации, токсичности, биологического разложения, биологической доступности и возможности биологического накопления

Если единственный возможный вариант отведения воды после гидростатических испытаний состоит в её сбросе в море или поверхностные воды, то необходимо подготовить план отведения этой воды с учетом точки сброса, скорости сброса, использования и диспергирования химикатов, риска для окружающей среды и требуемого контроля. Следует избегать сброса воды после гидростатических испытаний в мелкие прибрежные воды.

### *Очистка производственных сточных вод*

Методы очистки производственных сточных вод в этой отрасли включают разделение источников и предварительную обработку концентрированных потоков сточных вод. Типовые стадии очистки сточных вод включают нефтеловушки, средства сбора поверхностной пленки, флотацию воздухом или применение сепараторов масла и воды с целью разделения масел и пригодных для

флотации твердых веществ, фильтрацию для удаления фильтруемых твердых веществ, управление объемами загрязнённых стоков путём регулирования расхода, отстаивание в осветлителях с целью уменьшения содержания взвешенных веществ, биологическую очистку, типовую аэробную обработку для снижения уровня растворимых органических веществ (БПК), химическое или биологическое удаление питательных веществ для снижения содержания азота и фосфора, хлорирование стоков, если требуется дезинфекция, обезвоживание и удаление остатков на специальные полигоны для опасных отходов. Может потребоваться дополнительный технический контроль для i) сбора и очистки летучих органических соединений, отогнанных при работе различных установок в системе очистки сточных вод, ii) дополнительного удаления металлов с помощью мембранной фильтрации или других физико-химических методов очистки, iii) удаления стойких органических веществ и не подверженных биологическому разложению ингредиентов, повышающих ХПК, с помощью активированного угля или дополнительного химического окисления, iv) снижения токсичности стоков специальными методами (типа обратного осмоса, ионного обмена, активированного угля и т. п.) и v) удерживания и нейтрализации неприятных запахов.

Способы отведения и снижения токсичности промышленных сточных вод, а также примеры подхода к их очистке приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**. За счет использования этих методов и полезных практических приемов предприятия должны обеспечивать рекомендованные значения для сброса сточных вод, приведенные в соответствующих таблицах раздела 2 документа для данной отрасли.

### *Другие потоки сточных вод и потребление воды*

Инструкции по отведению незагрязненных сточных вод от работы инженерных сетей, незагрязненных ливневых стоков и хозяйственно-бытовых сточных вод приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Загрязненные потоки следует направлять в систему очистки для промышленных технологических сточных вод. Рекомендации по снижению потребления воды, особенно когда она оказывается ограниченным природным ресурсом, приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### **Опасные материалы**

Производственные сооружения LVOC используют и производят значительные количества опасных материалов, включая сырье и промежуточные продукты. Практические рекомендации для борьбы с опасными материалами, включая погрузку/разгрузку, хранение и транспортировку, а также вопросы, связанные с истощающими озоновый слой веществами (ODS), приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### **Отходы и сопутствующие продукты**

Хорошо управляемый процесс производства LVOC не создает существенных количеств твердых отходов при обычной эксплуатации. Самыми существенными твердыми отходами служат отработанный катализатор при его замене в процессе планового предупредительного ремонта установок и побочные продукты.

Рекомендуемая стратегия обращения с отработанными катализаторами включает следующее:

- Правильное обращение на площадке, включая погружение отработанного пиррофорного катализатора в воду при временном хранении и транспортировке,

чтобы избежать неконтролируемых экзотермических реакций.

- Обработка другой перерабатывающей компанией вне площадки с выделением тяжелых (или драгоценных) металлов с помощью извлечения и вторичного использования, если это возможно, или удаления отработанного катализатора в соответствии с рекомендациями для промышленных отходов, приведенными в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Рекомендуемая тактика удаления некондиционных продуктов включает вторичную переработку на специальных производственных установках для их вторичного использования или удаления. Инструкции для хранения, транспортировки и удаления опасных и безопасных отходов приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### *Производство низших олефинов*

Ограниченные количества твердых отходов образуются в процессе крекинга паром, которые включают, в основном, органический шлам, отработанный катализатор, отработанные осушители и кокс. Каждый тип отходов необходимо обрабатывать особо в каждом отдельном случае, и их можно направлять на вторичную переработку, восстанавливать или вторично использовать после обработки. Либо их можно сжигать и направлять на полигон. Осушители из молекулярных сит и катализаторы гидрогенизации ацетилена можно регенерировать и использовать вторично.

### *Производство ароматических соединений*

В данном производстве не возникает никаких опасных отходов во время нормальной эксплуатации, и практически все сырье превращается в ценные продукты или в

топливный газ. Ниже указаны наиболее существенные из получаемых твердых отходов и способы их удаления:

- Отработанный катализатор гидрогенизации олефинов и диолефинов, а также серы в жидкой или газовой фазе обычно обрабатывают для выделения ценного металла с целью его повторного использования.
- Глины с удаления олефинов удаляют на полигоны твердых отходов или сжигают.
- Адсорбенты выделения ксилолов, состоящие из глинозема или молекулярных сит, направляют на полигоны твердых отходов.
- Шлам и твердые полимеризованные вещества, извлеченные из технологического оборудования при проведении технического обслуживания, сжигают или используют на площадке в качестве топлива.
- Загрязненные нефтью материалы и нефтяной шлам (из растворителей, биологической очистки и фильтрования воды) сжигают с рекуперацией тепла.

### *Производство кислородсодержащих соединений*

#### **Формальдегид**

При нормальных условиях эксплуатации в процессах на основе серебра и оксидов образуются пренебрежимо малые количества твердых отходов. Почти все отработанные катализаторы из реакторов и окисления отходящих газов можно регенерировать. Может происходить ограниченное накопление твердого параформальдегида (в основном, в холодных точках оборудования и трубопроводов), который удаляют при техническом обслуживании. Могут также возникать отработанные фильтры с очистки готового формальдегида. В процессе на основе оксидов отработанный жидкий

теплоноситель чаще всего направляют на утилизационное предприятие (для переработки) или на сжигание.

#### **Этиленоксид и этиленгликоль**

Отработанный катализатор ЭО, состоящий из тонкого слоя металлического серебра на твердом носителе (например, глиноземе), направляют на восстановление за пределы установки с целью выделения ценного серебра. После восстановления серебра инертный носитель удаляют.

Тяжелые остатки жидкого гликоля можно вторично использовать в неизменном виде или разделять с получением товарных гликолей для сведения к минимуму объемов удаляемых отходов.

Жидкие остатки из секции восстановления ЭО можно перегонять для получения ценных гликолей и тяжелых остатков, содержащих соли (для продажи или сжигания). Этот поток можно вторично использовать и без перегонки.

#### **Терефталевая кислота и диметилтерефталат**

Ограниченные количества неочищенной ТФК и ДМТ образуются при пуске и отключении установки и при операциях технического обслуживания. Кроме того, могут возникать полужидкие продукты в качестве донных фракций при перегонке. Эти отходы можно сжигать.

#### **Акриловые эфиры**

Технологические твердые отходы производства акриловых эфиров представляют собой отработанные катализаторы окисления, которые заменяют при регламентном профилактическом ремонте и которые содержат висмут, молибден, ванадий и, возможно, небольшие количества вольфрама, меди, теллура и мышьяка на подложке из кремнезема и полимерной корке. Их собирают во время

технического обслуживания колонн, устройств отгонки, емкостей и труб.

### *Производство азотсодержащих соединений*

#### **Акрилонитрил<sup>14</sup>**

Сопутствующий продукт, цианистый водород, образуется в реакторе для получения акрилонитрила, и его можно выделять в верхнем погоне линии очистки. Цианистый водород используют вторично или переводят на месте в другие продукты.

Сопутствующий продукт, ацетонитрил, образующийся в реакторе для получения акрилонитрила, выделяется в виде верхнего погона в колонне отгонки. В этом потоке присутствует и цианистый водород. На участке быстрого охлаждения в этом процессе образуется в качестве сопутствующего продукта сульфат аммония. Реакция окисления в аммиачной среде происходит в реакторах с псевдоожиженным слоем, и катализатор удерживается в реакторе с помощью сочетания циклоном, но часть катализатора теряется и уходит из процесса через систему быстрого охлаждения.

Рекомендуемая стратегия обращения с этими отходами состоит в следующем:

- Максимальное повторное использование побочно образующихся цианистого водорода, ацетонитрила и сульфата аммония.
- Сжигание цианистого водорода, если его невозможно выделить, в факеле или печи.
- Выделение неочищенного ацетонитрила из основной установки для дальнейшей очистки. Если выделение

не экономично, сжигание потока жидкого неочищенного ацетонитрила или смешивание неочищенного ацетонитрила с потоком вентиляции адсорбера для сжигания (с рекуперацией энергии).

- Выделение сульфата аммония в кристаллической форме, а если выделение невозможно, перевод в серную кислоту.
- Выделение тонкой фракции катализатора с помощью осаждения или фильтрования и переработки с помощью сжигания либо направления на полигон твердых отходов.
- Сведение к минимуму тяжелых остатков с помощью сокращения образования тонкой фракции потерь катализатора, исключая разложение продукта с помощью использования мягких рабочих условий и добавления стабилизаторов.
- Сбор тяжелых остатков из донной фракции колонны отгонки и/или системы быстрого охлаждения (базовое быстрое охлаждение) вместе с тонкой фракцией катализатора с последующим сжиганием на площадке или за ее пределами.

#### **Капролактам**

Побочный продукт, сульфат аммония, получается одновременно в процессе окисления и в процессе нейтрализации. Его обычно используют в качестве удобрения.

#### **Толуолдиизоцианат**

Выделенный катализатор гидрогенизации подается на рециркуляцию после центрифугирования. Его часть выдувается из процесса, и ее можно регенерировать на специализированном предприятии либо сжечь или провести подготовку к окончательному удалению. Органические

<sup>14</sup> EIPPCB BREF (2003).

отходы производства ДНТ, ТДА и ТДИ обычно сжигают в специализированных установках.

#### *Производство галогенсодержащих соединений<sup>15</sup>*

В процессе получения ДХЭ/ВХМ образуются жидкие остатки (побочные продукты), экстрагируемые из линии перегонки ДХЭ. Эти остатки представляют собой смесь хлорированных углеводородов, включающих соединения тяжелее ДХЭ (типа хлорированных циклических и ароматических соединений) и легкие соединения (хлорированные углеводороды С1 и С2 с точками кипения ниже ДХЭ).

Остатки с содержанием хлора более 60 масс. процента можно разделить следующим образом:

- Сырье для хлорированных растворителей типа четыреххлористого углерода и тетрахлорэтилена.
- Газообразный хлористый водород для вторичного использования в оксихлорировании.
- Товарный раствор соляной кислоты.

Основными твердыми отходами с установок получения ДХЭ/ВХМ служат отработанный катализатор оксихлорирования, остатки прямого оксихлорирования и кокс. Типовые отходы также возникают из шлама очистки сточных вод, шлама резервуаров и сосудов и в результате технического обслуживания. Рекомендуемые меры борьбы включают следующее:

- Отработанный катализатор оксихлорирования удаляют непрерывно (с помощью захвата тонкой фракции в реакторе с псевдоожиженным слоем) или периодически (при замене истощенного катализатора в реакторах с

неподвижным слоем). В зависимости от процесса катализатор выделяют в сухом или влажном виде после осаждения и/или фильтрования сточных вод. На отработанном катализаторе адсорбируется ограниченное или следовое количество тяжелых хлорированных соединений (например, диоксинов), и концентрация такого загрязнения определяет метод удаления (обычно сжигание или направление на полигон твердых отходов).

- Остатки прямого хлорирования обычно представляют собой отдельные неорганические соли железа или их смеси. При высокотемпературном хлорировании остатки выделяются вместе с тяжелыми органическими соединениями в виде взвешенного твердого вещества. При низкотемпературном хлорировании остатки выделяются со сточными водами, и требуется щелочное осаждение перед их выделением с помощью отстаивания и фильтрования, возможно, вместе с отработанным катализатором оксихлорирования.
- Кокс образуется при термическом крекинге ДХЭ, и он содержит остаточные хлорированные углеводороды, хотя он не содержит ПХДД/ПХДФ. Кокс удаляют из ВХМ с помощью фильтрования. Он также образуется при удалении кокса из секции крекинга.
- Конечная очистка ВХМ может включать нейтрализацию кислотности с помощью извести. При этом образуются отходы отработанной извести, которые необходимо удалять.

#### **Шум**

Типичные источники шума включают крупные ротационные машины типа компрессоров и турбин, насосы, электродвигатели, воздушные холодильники, пламенные нагреватели, факелы и аварийный выпуск в атмосферу.

<sup>15</sup> EIPPCB BREF (2003).

Общие рекомендации для борьбы с шумом приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

## 1.2. Охрана труда и техника безопасности

Вопросы охраны труда и безопасности, возникающие при строительстве и выводе из эксплуатации сооружений для LVOC, подобны возникающим на других промышленных сооружениях, и их решение обсуждается в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Конкретные проблемы охраны труда и техники безопасности для предприятия должны определяться в процессе анализа безопасности на рабочем месте или комплексной оценки опасности либо риска с помощью принятых методов типа исследования с целью определения опасности [HAZID], изучения факторов опасности и работоспособности [HAZOP], либо количественной оценки рисков [QRA]. В качестве общего подхода планирование охраны труда и техники безопасности должно включать принятие систематического и структурного подхода для предотвращения и управления физическими, химическими, биологическими и радиологическими рисками для здоровья и безопасности, описанных в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Наиболее важные риски в отношении профессиональной заболеваемости и техники безопасности, возникающие в процессе эксплуатации LVOC, в первую очередь включают следующее:

- Безопасность технологического процесса
- Химическая опасность

Управление главными рисками должно осуществляться в соответствии с международными нормами и передовыми

практиками (например, рекомендации OECD<sup>16</sup>, директива EU Seveso II<sup>17</sup> и правила программы управления рисками USA EPA<sup>18</sup>).

### Безопасность технологического процесса

Должна быть внедрена программа обеспечения безопасности технологического процесса в соответствии с конкретными характеристиками для отрасли, включая сложные химические реакции, использование опасных материалов (например, токсичных, химически активных, горючих и взрывоопасных веществ) и многоступенчатые реакции. Обеспечение безопасности процесса включает следующие меры:

- Испытание материалов и реакций на предмет физических опасных факторов.
- Исследования по анализу опасных факторов для проверки химических основ и инженерно-технических методов осуществления технологического процесса, включая термодинамику и кинетику.
- Проверка профилактического технического обслуживания и поддержания механической целостности технологического оборудования и инженерных сетей.
- Обучение работников.
- Разработка рабочих инструкций и порядка аварийного реагирования.

<sup>16</sup> OECD, Руководящие принципы профилактики химических аварий, готовности и реагирования, Второе издание (2003).

<sup>17</sup> Директива совета EU 96/82/EC, так называемая, директива Seveso II, с приложением директивы 2003/105/EC.

<sup>18</sup> EPA, 40 CFR часть 68, 1996 — Положения о предотвращении химических аварий.



### *Пожароопасность и взрывоопасность*

Наиболее существенное воздействие на безопасность связано с погрузкой/разгрузкой и хранением больших объемов огнеопасных и крайне огнеопасных продуктов LVOC (например, низших олефинов, ароматических соединений, МТБЭ, этиленоксида, акриловых эфиров и акриловой кислоты) при высоких температурах и давлениях, горючих газов и технологических реактивов. Взрывы и пожары в результате случайного выпуска продукта относятся к основным фиксируемым авариям на производственных предприятиях LVOC. Эти события могут приводить к существенному острому воздействию на работников и, возможно, на местное население в зависимости от количеств и типов случайно выпущенных опасных, летучих и горючих веществ.

Риск взрыва газового облака необходимо минимизировать с помощью следующих мер:

- Раннее обнаружение выпуска путем установки устройств обнаружения утечек, а также других устройств.
- Разделение рабочих участков, участков хранения, участков инженерных сетей и охранных зон, а также установления минимального безопасного расстояния<sup>19</sup>.
- Удаление возможных источников возгорания.
- Операции и процедуры по осуществлению контроля и предупреждению образования опасных газовых смесей.
- Удаление или разведение выпуска и ограничение площади, подвергаемой воздействию вследствие разгерметизации / невозможности локализовать распространение.

<sup>19</sup> Эти расстояния можно получить из анализа безопасности специально для сооружения с учетом возникновения опасности или по действующим стандартам и инструкциям (например, API, NFPA).

- Разработка, введение и поддержание специального плана ликвидации аварийных ситуаций, указывающего чрезвычайные меры, которые требуется предпринять для одновременной защиты операторов и местного населения от возможного выпуска токсичных продуктов.

Риск пожара и взрыва также связан с реакциями окисления (например, реакцией окисления пропилена) и обращением с продуктами. Реакторы должны быть установлены в соответствии с принятыми проектными требованиями, которые используют<sup>20</sup>, например, для борьбы с взрывоопасными смесями получаемых порошков (например, терефталевой кислоты и диметилтерефталата) с воздухом.

### *Этиленоксид*

Этиленоксид токсичен и является канцерогеном для человека, а газообразный ЭО является горючим даже без смешивания с воздухом и может самопроизвольно разлагаться со взрывом. Химические свойства ЭО требуют использования различных методов для предотвращения любых типов потерь. В частности, проектирование хранения и погрузки ЭО/ЭГ должно учитывать меры по предотвращению утечек, препятствующие проникновению воздуха и примесей, которые могут вступать в опасную реакцию с ЭО, а также должно включать систему возврата паров для загрузки ЭО для сведения к минимуму потоков газа, требующих обработки.

### *Акриловые эфиры*

Процесс окисления пропилена представляет собой опасную стадию, в первую очередь в связи с опасностью возгорания,

<sup>20</sup> NFPA 654: Стандарт предотвращения пожара и взрыва пыли при производстве, переработке и погрузке/разгрузке горючих твердых частиц.

поэтому этот процесс надлежит тщательно контролировать<sup>21</sup>. Необходимо также тщательно проектировать и регулировать хранение и транспортировку акриловой кислоты и эфиров в связи с опасностью взрыва, который может быть вызван неконтролируемой полимеризацией<sup>22, 23</sup>.

Акриловая кислота ингибируется монометилловым эфиром гидрохинона, который активен в присутствии воздуха. При перегреве она легко воспламеняется. Ее необходимо хранить в резервуарах из нержавеющей стали в атмосфере с 5–21% кислорода при температуре 15–25°C, избегая перегрева и замерзания. Оттаивание замерзшей акриловой кислоты приводит к неконтрольной полимеризации; поэтому оттаивание необходимо проводить в регулируемых условиях с использованием системы мягкого нагрева.

#### *Акрилонитрил и цианистый водород<sup>24</sup>*

Опасные свойства этих двух соединений требуют особых правил техники безопасности при их производстве, хранении и погрузке/разгрузке. В связи с его химической активностью и токсичностью цианистый водород нельзя хранить дольше нескольких дней. Если вещество не продано или не использовано, его необходимо сжечь. Поэтому необходимо предусмотреть возможность уничтожения всего производимого цианистого водорода. В присутствии инициаторов акрилонитрил может

самопроизвольно полимеризоваться, к тому же он является горючим. Поэтому необходимо добавлять к продукту стабилизаторы и принимать меры для предотвращения случайного попадания примесей, которые могут бурно реагировать или катализировать неуправляемую реакцию.

#### *Нитробензол<sup>25</sup>*

Нитробензол является очень токсичным соединением и в процессе его получения возникают очень токсичные побочные продукты (например, нитрофенолы и пикриновая кислота). На участках с высокой концентрацией паров (>1 млн<sup>-1</sup>) необходимо носить маску с защитой всего лица и фильтром для органических паров или респираторы с подачей воздуха.

Производство нитробензола связано с большим риском пожара и взрыва, связанного с возможностью неконтролируемой реакции нитрования<sup>26</sup> и с взрывоопасностью продуктов нитрования типа ди- и тринитробензола, нитрофенолов и пикриновой кислоты. Необходимо тщательно проектировать и регулировать реактор нитрования. В процессе перегонки и очистки необходимо предотвращать возникновение высоких температур, высоких концентраций побочных продуктов и загрязнение сильными кислотами и основаниями, а также продуктами коррозии, для сведения к минимуму риска взрыва<sup>27</sup>.

<sup>21</sup> J. R. Phimister, V. M. Bier, H. C. Kunreuther, Editors, National Academy of Engineering. Accident Precursor Analysis and Management: Reducing Technological Risk Through Diligence (2004).

<sup>22</sup> Акриловая кислота – сводка данных по технике безопасности и правилам обращения, 3 издание (2002); Межкорпоративный комитет по технике безопасности и правилам обращения с акриловыми мономерами, ICSHAM.

<sup>23</sup> Акриловые эфиры – сводка данных по технике безопасности и правилам обращения, 3 издание, 2002; Межкорпоративный комитет по технике безопасности и правилам обращения с акриловыми мономерами, ICSHAM.

<sup>24</sup> EIPPCB BREF (2003).

<sup>25</sup> IPCS (Международная программа по химической безопасности), Требования к охране окружающей среды 230, Нитробензол. См. по адресу <http://www.inchem.org/>.

<sup>26</sup> R.V.C. Carr, Thermal hazards evaluation of aromatic nitration with nitric acid, Nitration Conference (1983).

<sup>27</sup> Японское управление науки и технологии (JST), База данных по отказам, Взрывы в колоннах перегонки нитробензола за счет снижения пониженного давления при отключении питания. См. по адресу <http://shippai.jst.go.jp/en/Search>

### Толуолдиизоцианат (ТДИ)<sup>28</sup>

Производство ТДИ связано с большим количеством опасных веществ, некоторые из которых образуются в больших количествах, в том числе, хлор, ТДА, монооксид углерода, фосген, водород, азотная кислота, оксиды азота, ДНТ, толуол и т. п.

Необходимо избегать контакта с водой и щелочными соединениями типа каустической соды, аминов и других подобных веществ, поскольку их реакция с ТДИ приводит к выделению тепла и образованию CO<sub>2</sub>. Выделение CO<sub>2</sub> в плотно закрытых или создающих ограниченное пространство сосудах и линиях транспортировки может привести к сильному разрыву. Меры для предотвращения такого риска включают следующее:

- Хранение ТДИ в сухой среде при использовании одеяла из сухого азота или сухого воздуха.
- Установка пробок и колпачков на всех линиях ведущих в резервуар-хранилище и от него.
- Хранение и поддержание сухой среды для всей арматуры и соединений линий.
- Избегать слишком плотного закрытия любых контейнеров для ТДИ, которые загрязнены или в отношении которых есть подозрение, что они загрязнены водой.
- Обеспечить, чтобы чистый и промытый ДНТ не нагревался выше 200°C, дабы исключить риск разложения.
- Очень аккуратно обращаться с фосгеном, соблюдая приведенные ниже положения:
  - Проводить все операции с фосгеном в закрытом помещении.

- Установить датчики фосгена, чтобы отслеживать его концентрацию в помещении.
- При обнаружении следов фосгена собрать и очистить весь загрязненный воздух в помещении (например, с помощью щелочной мокрой очистки).
- Установить завесу из аммиака с паром вокруг установки для фосгена. Аммиак добавляют к пару, чтобы он реагировал с фосгеном при его выпуске. Вместо такого подхода можно ограждать помещение.

### Химическая опасность

При выпусках на LVOC на персонал могут воздействовать опасные для здоровья и жизни концентрации. В технологическом процессе присутствуют и хранятся на площадке токсичные и канцерогенные вещества (например, ароматические соединения, формальдегид, этиленоксид, акрилонитрил, цианистый водород, нитробензол, толуолдиизоцианат, винилхлорид, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод и родственные диоксину соединения, в основном октохлордибензофуран, образующиеся при реакции оксихлорирования).

Необходимо принять следующие меры:

- На опасных участках необходимо установить детекторы газа всюду, где это возможно.
- Необходимо предотвращать любые разливы и принимать меры, чтобы минимизировать и контролировать их.
- Необходимо обеспечить соответствующую вентиляцию на всех участках, на которых работают с опасными и токсичными продуктами.

<sup>28</sup> EIPPCB BREF (2003).

- Необходимо обеспечить вытяжку и фильтрацию воздуха во всех помещениях, в которых могут происходить выбросы и образовываться пыль.

Необходимо свести к минимуму возможность выпуска токсичных веществ при погрузке/разгрузке и хранении находящихся под давлением, охлажденных и сжиженных опасных веществ, приняв следующие меры:

- Резервуары-хранилища не должны находиться вблизи сооружений, для которых существует риск пожара и взрыва.
- Следует отдавать предпочтение хранению при охлаждении для больших количеств продуктов, поскольку начальный выпуск при отказе линии или резервуара будет медленнее, чем в системе хранения под давлением.
- Другие меры для хранения, конкретно применимые к жидкому ВХМ, включают хранение при охлаждении и подземное хранение. Для подземного хранения требуется специальная конструкция резервуара и мониторинг окружающей среды, чтобы следить за возможным загрязнением почв и подземных вод.

Необходимо регулировать возможность воздействия этих соединений и химикатов в процессе нормальной работы установки и технического обслуживания, основываясь на результатах анализа безопасности работы и обследований по промышленной гигиене, а также в соответствии с инструкциями по охране труда и технике безопасности в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### 1.3. Охрана здоровья и обеспечение безопасности местного населения

Наиболее существенная опасность для здоровья и безопасности местного населения в связи с предприятиями по производству LVOC возникает на стадии эксплуатации и включает угрозу крупных аварий с пожарами и взрывами в процессе производства и во время погрузки/разгрузки и транспортировки продуктов за пределами производственного предприятия. Инструкции по борьбе с этими проблемами приведены ниже и в соответствующих разделах **Общего руководства по ОСЗТ**, включая безопасность дорожного движения, транспортировку опасных материалов и готовность к аварийным ситуациям и реагирование на них.

При проектировании всех сооружений необходимо включать меры защиты для сведения к минимуму и управления факторами риска для местного населения с помощью следующего:

- Определение проектных причин возникновения аварий.
- Оценка воздействия возможных аварий на прилегающую территорию.
- Соответствующий выбор места для установки с учетом местных объектов воздействия, метеорологических условий (например, преобладающего направления ветров) и водных ресурсов (например, уязвимости подземных вод) и определение безопасного расстояния между сооружениями и жилыми, торговыми районами и другими промышленными зонами.
- Определение мер для предотвращения и смягчения последствий, требующихся для исключения или сведения к минимуму факторов риска.

- Предоставление информации и обеспечение участия местного населения в подготовке планов готовности и реагирования на чрезвычайные ситуации и в соответствующих учениях для случая крупных аварий.

Воздействие на здоровье и безопасность местного населения при выводе из эксплуатации производственных установок LVOC сходно с аналогичным воздействием на большинстве крупных промышленных сооружений и обсуждается в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Это воздействие включает, среди прочего, безопасность транспортировки, удаление отходов, возникающих при сносе сооружений, которые могут содержать опасные материалы, и другие воздействия, связанные с физическими условиями и присутствием опасных материалов после освобождения площадки.

## 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 этой отрасли. Рекомендованные значения соответствуют установившейся международной практике в отрасли, которая отражена в соответствующих стандартах стран с признанной нормативной системой. Эти нормативы выполнимы при обычных условиях эксплуатации на соответствующим образом спроектированных и эксплуатируемых сооружениях за счет применения методов предотвращения загрязнений и контроля над ними, описанных в предыдущих разделах этого документа.

Нормативы выбросов от источников горения, связанных с производством электроэнергии и пара, от источников с мощностью 50 МВтч тепл. и ниже рассмотрены в **Общем руководстве по ОСЗТ**, а источники выбросов большей мощности рассмотрены в **Руководстве по ОСЗТ для тепловых электростанций**. Инструкции для учета внешних условий на основе общей нагрузки выбросов приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Нормативы сбросов относятся к сбросу очищенных стоков непосредственно в поверхностные воды общего пользования. Можно устанавливать конкретные уровни для сброса с площадки в зависимости от доступности и состояния систем сбора и очистки канализации общего пользования или, если сброс происходит непосредственно в поверхностные воды, от вида водопользования, как описано в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Достижение данных уровней без разбавления необходимо в течение по крайней мере 95% времени работы установки или завода, рассчитываемого как доля рабочих часов за год. Отклонение от этих уровней при учете специальных местных условий для проекта должно быть обосновано при экологической экспертизе.

**Таблица 1. Уровни выбросов в атмосферу<sup>а</sup>**

Загрязнитель	Единицы	Рекомендуемое значение
Твердые частицы	мг/Нм <sup>3</sup>	20
Оксиды азота	мг/Нм <sup>3</sup>	300
Хлористый водород	мг/Нм <sup>3</sup>	10
Оксиды серы	мг/Нм <sup>3</sup>	100
Бензол	мг/Нм <sup>3</sup>	5
1,2-Дихлорэтан	мг/Нм <sup>3</sup>	5
Винилхлорид (ВХМ)	мг/Нм <sup>3</sup>	5
Акрилонитрил	мг/Нм <sup>3</sup>	0,5 (сжигание) 2 (мокрая очистка)
Аммиак	мг/Нм <sup>3</sup>	15
ЛОС	мг/Нм <sup>3</sup>	20
Тяжелые металлы (всего)	мг/Нм <sup>3</sup>	1,5
Ртуть и ее соединения	мг/Нм <sup>3</sup>	0,2
Формальдегид	мг/Нм <sup>3</sup>	0,15
Этилен	мг/Нм <sup>3</sup>	150
Этиленоксид	мг/Нм <sup>3</sup>	2
Цианистый водород	мг/Нм <sup>3</sup>	2
Сероводород	мг/Нм <sup>3</sup>	5
Нитробензол	мг/Нм <sup>3</sup>	5
Органические сульфиды и меркаптаны	мг/Нм <sup>3</sup>	2
Фенолы, крезолы и ксилолы (в пересчете на фенол)	мг/Нм <sup>3</sup>	10
Капролактамы	мг/Нм <sup>3</sup>	0,1
Диоксины и фураны	нг ТЕQ/Нм <sup>3</sup>	0,1

а. Сухой, 273 К (0°C), 101,3 кПа (1 атм.), 6% O<sub>2</sub> для твердых топлив; 3% O<sub>2</sub> для жидких и газообразных топлив.

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

В таблице 3 приведены примеры показателей потребления ресурсов и энергии для основных продуктов, а в таблице 4 приведены примеры показателей для выбросов и отходов. Контрольные показатели для отрасли приведены только для сравнения, и каждый отдельный проект должен стремиться к постоянному улучшению в этой области.

**Таблица 2. Уровни сбросов**

Загрязнитель	Единицы	Рекомендуемое значение
pH	отн. ед.	6 – 9
Повышение температуры	°C	≤3
БПК <sub>5</sub>	мг/л	25
ХПК	мг/л	150
Азот, всего	мг/л	10
Фосфор, всего	мг/л	2
Сульфиды	мг/л	1
Нефтепродукты	мг/л	10
Взвешенные твердые вещества, всего	мг/л	30
Кадмий	мг/л	0,1
Хром (всего)	мг/л	0,5
Хром (шестивалентный)	мг/л	0,1
Медь	мг/л	0,5
Цинк	мг/л	2
Свинец	мг/л	0,5
Никель	мг/л	0,5
Ртуть	мг/л	0,01
Фенол	мг/л	0,5
Бензол	мг/л	0,05
Винилхлорид (ВХМ)	мг/л	0,05
1,2-Дихлорэтан (ДХЭ)	мг/л	1
Адсорбируемые органические галогенпроизводные (АОГ)	мг/л	1
Токсичность	Определяется для каждого конкретного случая	

## Мониторинг состояния окружающей среды

Необходимо ввести программы мониторинга состояния окружающей среды для этой отрасли, направленные на всю деятельность, для которой показана возможность существенного воздействия на окружающую среду при обычной работе и при нештатных ситуациях. Проведение экологического контроля должно основываться на прямых и косвенных показателях выбросов, стоков и использовании ресурсов для конкретного проекта.

Частота контроля должна быть достаточной для получения репрезентативных данных для контролируемого параметра. Контроль должен проводиться подготовленными людьми в соответствии с процедурами контроля и регистрации и с использованием должным образом поверенного и обслуживаемого оборудования. Данные контроля необходимо анализировать и рассматривать с регулярными интервалами и сравнивать с рабочими стандартами, чтобы можно было принять любые необходимые меры. Дополнительные указания по отбору образцов и использованию аналитических методов для выбросов и стоков приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Таблица 3. Потребление ресурсов и энергии			
Продукт	Параметр	Единицы	Контрольный показатель для отрасли
Низшие олефины	Потребление энергии Этановое сырье	ГДж/т этилена	15–25
	Потребление энергии Сырье нефтяное	ГДж/т этилена	25–40
	Потребление энергии Сырье газойль	ГДж/т этилена	40–50
Ароматические соединения	Пар	кг/т сырья	0,5–1
Формальдегид Процесс на оксиде серебра	Электроэнергия	кВт-час/т формальдегида	100/200–225
ВХМ	Питание	МВт-час/т ВХМ	1,2–1,3
Источник: Справочные документы по наилучшим доступным технологиям (BREF) Европейского бюро по интегрированному контролю и предотвращению загрязнений.(EIPPCB) 2003.			

## 2.2. Охрана труда и техника безопасности

### Указания по охране труда и технике безопасности

Результаты деятельности по охране труда и технике безопасности следует оценивать на основании опубликованных международных рекомендаций по показателям воздействия факторов опасности, примерами которых являются, в частности, указания по Предельным пороговым значениям (TLV®) воздействия на рабочем месте и Показателям биологического воздействия (BEIs®), публикуемые Американской конференцией государственных

Таблица 4. Выбросы в атмосферу, сбросы сточных вод и производство сопутствующих продуктов			
Продукт	Параметр	Единицы	Контрольный показатель для отрасли
Низшие олефины	Алкены	т/год	2500
	CO, NOx	"	200
	SOx	"	600
	ЛОС	кг/т этилена	0,6–10
	Расход сточных вод	м³/час	15
	Общие потери углеводородов	% сырья/кг/т этилена	0,3–0,5/5–15
Ароматические соединения	NOx	кг/т сырья	0–0,123
	SO₂	кг/т сырья	0–0,146
Акрилонитрил	Цианистый водород	кг/т акрилонитрила	90–120
	Ацетонитрил	кг/т акрилонитрила	5–32
	Сульфат аммония	кг/т акрилонитрила	115–200
Капролактамы Процесс Basf Rashig	Сульфат аммония	т/т капролактама	2,5–4,5
Толуолизоцианат (ТДИ)	ХПК / ООУ (общий орг.углерод)	кг/т ТДИ	6/2
	Нитраты, нитриты и сульфаты	кг/т ТДИ	15,10/24
ВХМ	Жидкие остатки	кг/т ВХМ	25–40
	Оксикатализатор	кг/т ВХМ	10–20
	Соли железа	кг/т ВХМ	10–50

	Кокс	кг/т ВХМ	0,1–0,2
Источник: EIPPCB BREF (2003)			

специалистов по гигиене труда (ACGIH)<sup>29</sup>, Карманный справочник по источникам химической опасности, публикуемый Национальным институтом гигиены и охраны труда США (NIOSH)<sup>30</sup>, показатели Допустимых уровней воздействия (PELs), публикуемые Управлением охраны труда США (OSHA)<sup>31</sup>, Индикативные показатели пределов воздействия на производстве, опубликованные странами – участницами Европейского союза<sup>32</sup>, и другие подобные источники.

### Показатели травматизма и смертности на производстве

При реализации проектов следует стремиться к снижению числа несчастных случаев среди работников проекта (как штатных, так и работающих по субподряду) до нулевого уровня, особенно несчастных случаев, которые могут привести к потере рабочего времени, инвалидности различной степени тяжести или даже к смертельному исходу. Показатели частоты несчастных случаев на предприятии можно сопоставлять с контрольными значениями показателей деятельности предприятий данной отрасли в развитых странах, опираясь на данные опубликованных источников (например, Бюро статистики

труда США и Управление гигиены и охраны труда Соединенного Королевства)<sup>33</sup>.

### Мониторинг соблюдения норм охраны труда и техники безопасности

Следует вести мониторинг рабочей среды на наличие вредных производственных факторов, характерных для данного проекта. Процесс мониторинга должны разрабатывать и осуществлять уполномоченные специалисты<sup>34</sup> в рамках программы мониторинга соблюдения норм охраны труда и техники безопасности. Предприятия обязаны также вести журналы учета случаев производственного травматизма профессиональных заболеваний, а также опасных ситуаций и несчастных случаев. Дополнительные указания по программам мониторинга соблюдения норм охраны труда и техники безопасности содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

<sup>29</sup> См. <http://www.acgih.org/TLVI> и <http://www.acgih.org/store/>.

<sup>30</sup> Доступно по адресу: <http://www.cdc.gov/niosh/npg/>.

<sup>31</sup> Доступно по адресу: [http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDARDS&p\\_id=9992](http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992).

<sup>32</sup> Доступно по адресу: [http://europe.osha.eu.int/good\\_practice/risks/ds/oel/](http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oel/).

<sup>33</sup> Доступно по адресу: <http://www.bls.gov/iif/andhttp://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm>.

<sup>34</sup> К таким уполномоченным специалистам могут относиться сертифицированные специалисты по промышленной гигиене, дипломированные специалисты по охране труда, сертифицированные специалисты по охране труда или специалисты аналогичной квалификации.



### 3.0. Справочная литература и дополнительные источники информации

Carr, R.V.C. 1983. Thermal Hazards Evaluation of Aromatic Nitration with Nitric Acid. Nitration Conference, Menlo Park, California, 27-29 July 1983.

European Commission. 2003. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) Reference Document on Best Available Techniques (BREF) for Large Volume Organic Chemicals. February 2003. Seville: EIPPCB. Доступно по адресу: <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>

European Commission. 2000. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the Incineration of Waste. Доступно по адресу: <http://europa.eu/scadplus/leg/en/lvb/l28072.htm>

European Commission. 1996. Directive 96/82/EC on the control of chemical accidents (Seveso II) – Prevention, Preparedness and Response. Extended by Directive 2003/105/EC. Доступно по адресу: <http://ec.europa.eu/environment/seveso/index.htm>

European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). 1994. Industry Charter for the Production of VCM and PVC (Suspension Process). Brussels: ECVM. Доступно по адресу: <http://www.ecvm.org/img/db/SPVCCharter.pdf>

German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU). 2004. Waste Water Ordinance – AbwV. (Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters). Promulgation of the New Version of the Waste Water Ordinance of 17 June 2004. Berlin: BMU. Доступно по адресу: [http://www.bmu.de/english/water\\_management/downloads/doc/3381.php](http://www.bmu.de/english/water_management/downloads/doc/3381.php)

German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU). 2002. First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Emission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft). Berlin: BMU. Доступно по адресу: [http://www.bmu.de/english/air\\_pollution\\_control/ta\\_luft/doc/36958.php](http://www.bmu.de/english/air_pollution_control/ta_luft/doc/36958.php)

Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers (ICSHAM). 2002. Acrylate Esters – A Summary of Safety and Handling, 3rd Edition.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2006. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Geneva: IPCC. Доступно по адресу: <http://www.ipcc.ch/activity/srcs/index.htm>

International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental Health Criteria 230. Nitrobenzene. Prepared by L. Davies. Joint Publication of United Nations Environment Programme (UNEP), International Labour Organization (ILO) and World Health Organization (WHO). Geneva: WHO. Доступно по адресу: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc230.htm>

Japan Science and Technology Agency (JST). Failure knowledge database. Доступно по адресу: <http://shippai.jst.go.jp/en/Search>

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

National Academy of Engineering. 2004. Eds. J.R. Phimister, V. M. Bier, H. C. Kunreuther. Accident Precursor Analysis and Management: Reducing Technological Risk Through Diligence. Washington, DC: National Academies Press.

Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). 2003. Guiding Principles for Chemical Accident Prevention, Preparedness and Response. Second Edition. Paris: OECD. Доступно по адресу: <http://www2.oecd.org/guidingprinciples/>

Oslo and Paris Commission (OSPAR) for the Protection of the Marine Environment of the North Atlantic. OSPAR Decision 98/4 on Emission and Discharge Limit Values for the Manufacture of Vinyl Chloride Monomer (VCM) including the Manufacture of 1,2-dichloroethane (EDC). London: OSPAR. Доступно по адресу: [http://www.ospar.org/eng/html/dra/list\\_of\\_decrecs.htm#decisions](http://www.ospar.org/eng/html/dra/list_of_decrecs.htm#decisions)

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002. 6th edition. New York, NY: John Wiley and Sons Ltd. Доступно по адресу: <http://www.wiley-vch.de/vch/software/ullmann>

United Kingdom (UK) Environmental Agency. 2003. Sector Guidance Note IPPC S4.01- Guidance for the Large Volume Organic Chemical Sector. Bristol: Environmental Agency. Доступно по адресу: <http://www.environment-agency.gov.uk/business/444304/1290036/1290086/1290209/1308462/1245952/?lang=e#>

United Nations (UN). 2003. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. Thirteenth revised edition. New York, NY: United Nations Publications. Доступно по адресу: <https://unp.un.org/>

United States (US) Environment Protection Agency (EPA). 40 CFR Part 63 — National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Subpart F—National Emission Standard for Vinyl Chloride. Washington, DC: US EPA. Доступно по адресу: <http://www.epa.gov/epacr40/chapt-I.info/>

US EPA. 40 CFR Part 63 — National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Subpart FFFF—National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Miscellaneous Organic Chemical Manufacturing. Washington, DC: US EPA. Доступно по адресу: <http://www.epa.gov/epacr40/chapt-I.info/>

US EPA. 40 CFR Part 68— Chemical accident prevention and provisions. Washington, DC: US EPA. Доступно по адресу: <http://www.epa.gov/epacr40/chapt-I.info/>

US National Fire Protection Association (NFPA). 2006. NFPA 654: Standard for the Prevention of Fire and Dust Explosions from the Manufacturing, Processing, and Handling of Combustible Particulate Solids. Quincy, MA: NFPA. Доступно по адресу: <http://www.nfpa.org/aboutthecodes/AboutTheCodes>

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

Крупномасштабное производство органических веществ на основе нефти (LVOC) является первой стадией нефтехимического производства. При производстве LVOC продукты перегонки за счет сочетания физических и химических методов переводятся в разнообразные товарные и сырьевые химикаты обычно на комплексных предприятиях с непрерывным циклом. Большие количества LVOC используют в качестве сырья для дальнейшего синтеза ценных химикатов (например, растворителей, пластиков и лекарственных препаратов). Большинство процессов производства LVOC обычно состоит из подачи сырья, синтеза, разделения и очистки и стадий погрузки/разгрузки и хранения.

### Низшие олефины<sup>35</sup>

Низшие олефины относятся к самой крупной группе товарных химикатов в производственном секторе LVOC и используются для получения широкого спектра производных. Сырье для них варьируется от легких газов (например, этан и СНГ) до жидких продуктов перегонки (например, нефтя, газойль). Использование более тяжелого сырья обычно требует более сложных установок и создает большее количество побочных продуктов (например, пропилен, бутадиен, бензол). Самым обычным процессом производства служит крекинг с паром одновременно для этилена и пропилена. Крекинг с паром в высокой степени эндотермический процесс и реакция крекинга происходит в печах пиролиза при температуре выше 800 °С. Осуществляется сжатие газа и очистка каустической содой и аминами для удаления кислых газов и диоксида углерода. Выделение и очистка олефиновых продуктов включает

низкотемпературное разделение. Этилен дополнительно очищают с удалением этана с помощью экстракционной перегонки и ацетилена с помощью каталитической гидрогенизации. Комплексные установки позволяют рекуперировать энергию. Операции, непосредственно связанные с производством низших олефинов, включают предварительную обработку сырья, выделение или гидрогенизацию бутадиена, термовыдержку или гидроочистку бензина, концентрирование или экстракцию бензола и выгрузку смол. Для установок производства олефинов необходима возможность сжигания в факеле отходящих газов при нештатных условиях и некоторых промежуточных операциях. Высокая летучесть и горючесть сырья и продуктов требует высокого уровня безопасности с низкими потерями углеводородов из установки крекинга.

### Ароматические соединения<sup>36</sup>

Бензол, толуол и ксилолы (БТК) получают из трех основных типов сырья, а именно, продуктов риформинга перегонки, бензина пиролиза, крекинга с паром и бензола переработки каменноугольной смолы. Отделение ароматических от неароматических соединений и выделение чистых продуктов требует использования процессов физического разделения (например, азеотропной перегонки, экстракционной перегонки, жидкостной экстракции, кристаллизации замораживанием, адсорбции, получения комплексов с  $BF_3/HF$ ) и химического перевода в продукт (например, толуола в бензол с помощью гидродеалкилирования, в бензол и ксилол с помощью реакции диспропорционирования толуола и ксилола и/или м-ксилола в п-ксилол с помощью изомеризации).

<sup>35</sup> EIPPCB BREF (2003).

<sup>36</sup> Ibid.

Этилбензол можно выделять с помощью сверхчеткой ректификации перед обработкой ксилола. Этилбензол получают алкилированием бензола с помощью этилена на катализаторе из хлорида алюминия или цеолита. Примеси типа метана, водорода и этана обычно сжигают. Цеолитовый катализатор регенерируют с помощью рециркуляции азота, содержащего кислород, с образованием диоксида углерода. Стирол обычно производят с помощью двухступенчатого процесса, состоящего из каталитического алкилирования бензола этиленом с образованием этилбензола и последующей каталитической дегидрогенизации этилбензола с образованием стирола. Обычно используют катализатор на основе оксида железа с включением хрома и калия. Другой промышленный процесс состоит в окислении этилбензола в гидроперекись этилбензола с последующей реакцией с пропиленом с образованием альфа-фенилэтанола и пропиленоксида. После этого спирт дегидрируют в стирол. Неочищенный жидкий стирол, состоящий в основном из стирола и этилбензола, очищают с помощью низкотемпературной перегонки с откачкой с ингибиторами на основе серы или азота для сведения к минимуму полимеризацию винилароматических соединений.

В двухступенчатом процессе с кумолом сначала получают кумол с помощью алкилирования бензола и пропилена на неподвижном слое цеолита. Затем кумол окисляют до гидропероксида кумола и разлагают кислотным катализатором (обычно серной кислотой) для получения фенола, ацетона и других сопутствующих продуктов (например, ацетофенона). После этого фенол и ацетон очищают перегонкой. Еще два процесса производства фенола включают толуольный процесс (Tolox) (с одновременным получением бензоата натрия) и монохлорбензолный процесс. Вновь появляющиеся

способы производства фенола включают вакуумный пиролиз древесных отходов; реакционную перегонку при производстве кумола и прямое окисление бензола.

### Кислородсодержащие соединения

Кислородсодержащие соединения включают разнообразные LVOC с различными характеристиками. Ниже рассмотрены репрезентативные примеры этой категории веществ: формальдегид, получаемый окислением метанола; МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир) из метанола и изобутена; этиленоксид с помощью окисления этилена, этиленгликоль с помощью гидратации этиленоксида, терефталевая кислота с помощью окисления п-ксилола, акриловые эфиры с помощью окисления пропилена в акролеин и акриловую кислоту с последующей этерификацией акриловой кислоты.

#### *Формальдегид<sup>37</sup>*

Формальдегид получают из метанола с помощью каталитического окисления при недостатке воздуха (процесс с серебром) или при избытке воздуха (процесс с оксидами). Процесс с серебром представляет собой окислительную дегидрогенизацию метанола воздухом на кристаллическом серебряном катализаторе. В процессе с оксидами ('Formox') формальдегид образуется за счет прямого окисления метанола избытком воздуха на катализаторе из оксидов металлов. Окисление метанола является экзотермической реакцией.

#### *МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир)*

МТБЭ получают с помощью реакции метанола с изобутиеном, получаемым из разных источников. Чаще всего

<sup>37</sup> EIPPCB BREF (2003).

применяемые в промышленности процессы сходны друг с другом и состоят из реакции и очистки.

### *Этиленоксид и этиленгликоли*<sup>38</sup>

Этиленоксид (ЭО) служит ключевым промежуточным продуктом в производстве многих важных веществ (например, этиленгликолей, этоксилатов, гликолевых эфиров и этаноламинов).

Этиленоксид получают из этилена и кислорода в газовой фазе с помощью реакции, проводимой в многотрубчатом реакторе с неподвижным слоем с катализатором из оксида серебра в трубках и хладагентом во внутривальной зоне. Часть подаваемого этилена переходит в CO<sub>2</sub> и воду. Продукты реакции (ЭО, диоксид углерода и вода) выделяют из циркулирующего газа, а непрореагировавший кислород и этилен направляют обратно в реактор. Газ рециркуляции содержит разбавитель (например, метан), который позволяет работать с избытком кислорода, не создавая горючей смеси. ЭО выделяют с помощью поглощения водой с последующей концентрацией в колонне отгонки.

Этиленгликоли получают с помощью реакции ЭО с водой при повышенной температуре (обычно при 150 – 250°C). Основным продуктом оказывается моноэтиленгликоль (МЭГ), но получаются и ценные сопутствующие продукты диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ). Этиленоксид токсичен и канцерогенен для человека. В газообразном состоянии он может разлагаться с взрывом даже без смешивания с воздухом или инертным газом. Жидкая фаза легко полимеризуется в присутствии щелочей, минеральных кислот, хлоридов металлов, оксидов металлов, железа, алюминия и олова. Эти свойства

<sup>38</sup> Ibid.

заставляют использовать специальные условия для хранения и погрузки/разгрузки.

### *Терефталевая кислота (ТФК)*

Терефталевую кислоту обычно получают окислением п-ксилола воздухом в жидкой фазе в присутствии растворимого марганца и катализатора из ацетата кобальта, а также инициатора из бромиды натрия для получения неочищенной терефталевой кислоты. Растворителем служит уксусная кислота, а окислителем является кислород в сжатом воздухе. В связи с сильным коррозионным действием брома с уксусной кислотой обычно необходимо использовать оборудование с титановой футеровкой. Кристаллическую неочищенную терефталевую кислоту собирают в виде влажной лепешки и сушат. Затем выделяют твердую терефталевую кислоту с помощью центрифугирования или фильтрования и лепешку сушат и хранят перед очисткой (у неочищенной терефталевой кислоты чистота >99%). Стадия очистки включает растворение под давлением в горячей воде и каталитическое удаление гидрогенированного загрязнения. Реакция сильно экзотермическая и при этом также выделяется вода. Неочищенную терефталевую кислоту переводят в суспензию в воде и нагревают до полного растворения. Затем ТФК гидрогенизируют в жидкой фазе на Pd катализаторе с углеродной подложкой. После реакции ТФК кристаллизуют, центрифугируют и/или фильтруют и затем сушат до состояния свободно текущего порошка.

### *Диметилтерефталат (ДМТ)*

Большую часть диметилтерефталата (ДМТ) получают ступенчатым окислением и этерификацией. П-ксилол вместе с рециркулирующим метил-п-толуатом пропускают через реактор окисления вместе с катализатором, где образуется п-толуоловая кислота и монометилтерефталат.

Затем он подается в реактор этерификации, где п-толуоловая кислота и монометилтерефталат некаталитически превращаются в метил-п-толуат, который возвращают в реактор окисления, и ДМТ. Другой процесс производства ДМТ состоит в прямой этерификации ТФК.

### *Акриловые эфиры*

Акриловые эфиры представляют собой широкий класс соединений от метилакрилата до гексадецилакрилата. Акриловые эфиры получают этерификацией акриловой кислоты, которую, в свою очередь, получают с помощью каталитической реакции в паровой фазе пропилена с воздухом или кислородом. По предназначению установки этерификации делятся на производящие низшие и высшие сложные эфиры в соответствии с их точками кипения (эфиры от метилового до бутилового либо от этилгексилового до гексадецилового).

### **Азотсодержащие соединения**

Азотсодержащие соединения включают большое число веществ. Ниже рассматриваются подробно: акрилонитрил, капролактамы, нитробензол и толуолдиизоцианат (ТДИ).

### *Акрилонитрил<sup>39</sup>*

Акрилонитрил является промежуточным мономером, который используют для ряда целей по всему миру. На процесс BP/SOHIO приходится 95% мощностей производства акрилонитрила в мире. Процесс проводится в паровой фазе и представляет собой экзотермическое окислительное аминирование пропилена в реакторе с псевдоожиженным слоем с использованием избытка аммиака в ожиженном воздухом слое катализатора. В этом процессе получается три основных сопутствующих

продукта, а именно, цианистый водород, ацетонитрил и сульфат аммония. Катализатор удерживают в реакторе с помощью группы циклонов, хотя некоторая часть все же теряется и выходит из процесса через систему быстрого охлаждения.

На стадии реакции образуется вода, и удаление воды из процесса является важной частью проектирования установки. Концентрированный загрязненный поток можно сжигать или направлять на рециркуляцию в другие части процесса, чтобы добиться максимального выделения товарного продукта (до сжигания загрязненного потока). Отходящие газы из адсорбера после реакции содержат неконденсируемые вещества (например, азот, кислород, монооксид углерода, диоксид углерода, пропилен, пропан), а также пары воды и следы органических загрязнителей. Установка производства акрилонитрила может также иметь блок для сжигания остатков процесса и для сжигания цианистого водорода.

### *Капролактамы<sup>40</sup>*

Капролактамы (гексаметилендиамин) служат главным сырьем для производства полиамида-6 (нейлона). Капролактамы получают главным образом через промежуточный циклогексанон (кетогексаметилен). Установка для производства капролактама обычно состоит из установок для четырех стадий. 1) Установка производства циклогексанона (ANON), на которой каталитически получают циклогексанон из фенола и водорода. Побочными продуктами являются циклогексанол и остатки (смола). 2) Установка получения оксима гидроксиламинофосфата (НРО), на которой оксим получают через фосфат. 3) Установка получения оксима

<sup>39</sup> EIPPCB BREF (2003).

<sup>40</sup> Ibid.

гидроксиламиносульфата (НСО) и очистки капролактама, на которой оксим, получаемый через НСО, и оксим, получаемый через фосфат, переводят в капролактамы через сульфат. 4) Установка конечной стадии получения капролактама с экстракцией капролактама с помощью бензола и промывкой водой для удаления сульфата аммония и органических примесей.

#### *Нитробензол*<sup>41</sup>

Моно-, ди- и симметричный тринитробензол легко получается с помощью последовательного нитрования бензола. Непрерывный процесс с постоянными рабочими условиями вытеснил традиционный процесс периодического нитрования, в котором добавляли смесь кислот (азотной и серной кислоты) к небольшому избытку бензола. Современные производственные сооружения представляют собой модульные блоки с атмосферой азота для обеспечения дополнительной безопасности. Каждый выходящий поток проходит стадии очистки. Отработанные кислоты экстрагируются подаваемым бензолом для удаления остатков нитробензола и азотной кислоты, а остаточные отходящие газы проходят мокрую очистку в контуре смеси кислот. Другой процесс состоит в нитровании накачкой, в котором нитрование фактически происходит в самом насосе.

#### *Толуолдиизоцианат (ТДИ)*<sup>42</sup>

Ароматические изоцианаты получают на комплексных производственных предприятиях, на которых обычно производят и фосген. Весь ТДИ получают из толуола через фосген. Этот непрерывный процесс состоит из трех стадий. 1) Нитрование толуола, при котором образуется нитрующая

кислота. Отработанная кислота очищается и концентрируется для вторичного использования, а смесь динитротолуолов обрабатывается в щелочном скруббере с водой или раствором карбоната натрия и затем пресной водой, а затем очищается кристаллизацией. 2) Гидрогенизация динитротолуола в толуолдиамин представляет собой экзотермическую реакцию в газовой, жидкой и твердой фазе. Динитротолуол восстанавливается до толуолдиамина (ТДА) с помощью непрерывного одно- или многоступенчатого процесса гидрогенизации на металлическом катализаторе. Продукты реакции разделяют в обогащенном ТДА потоке продуктов, остатки катализатора удаляют с помощью фильтрования или центрифугирования, а затем проводят перегонку для вторичного использования растворителя (если он применяется). 4) Фосгенирование толуолдиамина в толуолдиизоцианат, которое представляет собой комплексный процесс, включающий производство фосгена. Толуолдиизоцианат (ТДИ) всегда получают с помощью реакции фосгена с ТДА в последовательных реакторах. ТДИ можно получать непосредственно из динитротолуола с помощью карбонилирования в жидкой фазе о-дихлорбензола.

#### **Галогенсодержащие соединения**<sup>43</sup>

##### *Этилендихлорид (ДХЭ) и мономер винилхлорида (ВХМ)*

Процесс получения ДХЭ/ВХМ часто объединяют с производством хлора и этилена в связи с проблемами транспортировки хлора и этилена, и поскольку этот производственный процесс является самым крупным потребителем хлора. ДХЭ (или 1,2-дихлорэтан) синтезируют хлорированием этилена (прямое хлорирование) или хлорированием этилена с HCl и кислородом

<sup>41</sup> Kirk-Othmer (2006) и Ullman (2002).

<sup>42</sup> EIPPCB BREF (2003)

<sup>43</sup> Ibid.

(оксихлорирование). Термический крекинг сухого и чистого ДХЭ дает ВХМ и HCl. С помощью прямого хлорирования и оксихлорирования ДХЭ удается добиться высокого уровня объединения и использования побочных продуктов на сбалансированной установке. При прямом хлорировании ДХЭ синтезируется в экзотермической реакции этилена и хлора, катализируемой хлоридами металлов.

При оксихлорировании ДХЭ и вода образуется при газофазной реакции HCl, этилена и кислорода на катализаторе из солей меди в неподвижном или псевдооживленном слое катализатора. Реакция является сильно экзотермической, и необходимо регулировать температуру для сведения к минимуму образования нежелательных побочных продуктов. HCl обычно возвращается с помощью рециркуляции из установки крекинга ДХЭ и с очистки ВХМ. Использование воздуха увеличивает образование хлорированных побочных продуктов и дает большой поток отходящих газов, а кислород заметно сокращает образование побочных продуктов и объем газов вентиляции. Оксихлорирование дает ряд потоков отходящих газов с примесями (например, монохлорэтан и 1,1,2-трихлорэтан) в качестве побочных продуктов из секции перегонки ДХЭ, которые необходимо перерабатывать перед сбросом в атмосферу, жидкие стоки с быстрого охлаждения на выходе реактора, конденсации и разделения фаз с небольшими количествами растворенных хлорированных органических соединений (хлораль или хлорэтанол) и, возможно, меди (в растворенном или взвешенном виде), попадающей из линии для тонкой фракции катализатора (только для реакторов с псевдооживленным слоем) и периодически отработанный катализатор (только для реакторов с неподвижным слоем). Очистка ДХЭ для удаления примесей, которые могут мешать крекингу ДХЭ, может включать различные стадии, в

том числе, промывку водой и каустиком для удаления следов HCl, хлора, захваченного катализатора и некоторых водорастворимых органических веществ; азеотропную сушку и перегонку легких фракций, перегонку тяжелых фракций, дальнейшую переработку легких и тяжелых хвостов и реакцию хлорирования. Крекинг ДХЭ проводится в печи при температуре около 500°C, где ДХЭ расщепляется на ВХМ и HCl с последующим быстрым охлаждением обычно с помощью холодного рециркулирующего конденсата ДХЭ для снижения образования смол и тяжелых побочных продуктов. Подаваемый ДХЭ должен иметь чистоту более 99,5%, чтобы снизить образование кокса и засорение реактора пиролиза, и быть сухим, чтобы избежать коррозии оборудования под действием хлористого водорода. Накапливающийся кокс периодически снимается и удаляется.

Очистка ВХМ проводится с помощью двухступенчатой перегонки. Жидкий ВХМ направляют на хранение после дополнительной стадии удаления последних следов HCl. В этой секции не происходит никакого выделения газов, и образуется лишь небольшое количество отходов (например, отработанный катализатор гидрогенизации и отработанный щелочной реагент для нейтрализации ВХМ). Предприятия по производству ДХЭ/ВХМ обычно имеют большие сооружения для хранения. ДХЭ и побочные продукты хранят в резервуарах при атмосферном давлении и наружной температуре в атмосфере азота. ВХМ хранят в сферических резервуарах или танках под давлением при наружной температуре или при охлаждении и давлении около атмосферного. Жидкий сухой HCl обычно держат в сосудах под давлением в замкнутой системе при низкой температуре. Сосуды хранения при атмосферном давлении и погрузка/разгрузка продуктов являются основными

источниками газов, выбрасываемых в результате дыхания резервуаров, вытеснения паров при их заполнении и поддержании давления в азотной подушке<sup>44</sup>.

---

<sup>44</sup> Окто-хлордифенилбензофуран и другие соединения на основе диоксинов образуются при реакциях оксихлорирования, поскольку кислород, хлор и органический прекурсор присутствуют при высоких температурах и наличии катализатора. Данные OSPAR, относящиеся к двум разным заводам, свидетельствуют о том, что в целом образование диоксинов при внутреннем процессе составляет 6 г в год для реактора с псевдооживленным слоем и 40 г в год для реактора с неподвижным слоем. Однако эти количества не попадают в атмосферу, поскольку принимаются должные дополнительные меры контроля.