

إرشادات بشأن البيئة والصحة والسلامة الخاصة بصناعة الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم

مقدمة

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

وتتضمن الإرشادات بشأن البيئة والصحة والسلامة مستويات الأداء والإجراءات التي يمكن للتكنولوجيا الحالية أن تحققها في المنشآت الجديدة بتكلفة معقولة. وقد يشمل تطبيق هذه الإرشادات في المنشآت القائمة وضع أهداف وغايات خاصة بكل موقع على حدة، مع اعتماد جدول زمني مناسب لتحقيقها.

وينبغي أن يكون تطبيق الإرشادات بشأن البيئة والصحة والسلامة بما يتناسب مع المخاطر والتهديدات المحددة في كل مشروع، استناداً إلى نتائج التقييم البيئي الذي يأخذ في الاعتبار متغيرات كل موقع على حدة ومنها: الوضع في البلد المضيف، والطاقة الاستيعابية في البيئة المعنية، والعوامل الأخرى الخاصة بالمشروع. كما يجب أن تستند تطبيق التوصيات الفنية المحددة إلى الرأي المهني المتخصص الذي يصدر عن أشخاص مؤهلين من ذوي الخبرة العملية.

وحيث تختلف اللوائح التنظيمية المعتمدة في البلد المضيف عن المستويات والإجراءات التي تنص عليها هذه الإرشادات بشأن البيئة والصحة والسلامة، فمن المتوقع من المشروعات تطبيق أيهما أكثر صرامة. وإذا كانت المستويات أو الإجراءات الأقل صرامة من المنصوص عليه في هذه الإرشادات هي الملائمة – في ضوء أوضاع المشروع المعني – يحتاج الأمر إلى

الإرشادات بشأن البيئة والصحة والسلامة (EHS) هي وثائق مرجعية فنية تتضمن أمثلة عامة وأمثلة من صناعات محددة على الممارسات الدولية الجيدة في قطاع الصناعة (GIIP).¹ وحين تشارك مؤسسة واحدة أو أكثر من المؤسسات الأعضاء في مجموعة البنك الدولي في أحد المشروعات ينبغي تطبيق الإرشادات بشأن البيئة والصحة والسلامة هذه حسب مقتضيات السياسات والمعايير التي تعتمدها تلك المؤسسة. وتستهدف هذه الإرشادات بشأن قطاع الصناعة أن يتم استخدامها جنباً إلى جنب مع وثيقة الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة، التي تتيح الإرشادات لمن يستخدمونها فيما يتعلق بالقضايا المشتركة في هذا المجال والممكن تطبيقها في جميع قطاعات الصناعة. وبالنسبة للمشروعات المعقدة، قد يلزم استخدام إرشادات متعددة حسب تعدد قطاعات الصناعة المعنية. ويمكن الاطلاع على القائمة الكاملة للإرشادات الخاصة بالقطاعات الصناعية على شبكة الإنترنت على الموقع:

¹ هي من حيث تعريفها ممارسة المهارات والاجتهاد والحصافة والتبصر المتوقع على نحو معقول من المهنيين ذوي المهارات والخبرة العملية في النوع نفسه من العمل وفي الأوضاع نفسها أو المماثلة بشكل عام. وقد تشمل الأوضاع التي يمكن أن يجدها المهنيون من ذوي المهارات والخبرة العملية عند قيامهم بتقييم مجموعة أساليب منع ومكافحة التلوث المتاحة لأحد المشروعات – على سبيل المثال لا الحصر – مستويات مختلفة من تدهور البيئة ومن الطاقة الاستيعابية البيئية، مع مستويات مختلفة من الجدوى المالية والفنية.

إلى أكرولين وحمض أكريليك إضافة إلى أسترة حمض الأكريليك.

• **المركبات المنتجة مع الإشارة بصفة خاصة إلى**

المركبات التالية: الأكريلونيتريل الناتج عن الأكسدة

النشادرية للبروبيلين، مع إنتاج سيانيد الهيدروجين كمنتج مصاحب؛ كابرولاكتام من السيكلوهكسانون؛ ونيتروبنزين الناتج عن النيترة المباشرة للبنزين؛ وثنائي أيزوسيانات التولوين من التولوين.

• **المركبات المهلجنة مع الإشارة بصفة خاصة إلى**

المركبات التالية: ثنائي كلوريد الإيثيلين الناتج عن كلورة الإيثيلين وإنتاج كلوريد الفينيل عن طريق الكلورة بنزع الماء من ثنائي كلوريد الإيثيلين بالإضافة إلى الكلورة الأكسجينية للإيثيلين.

وقد رتبنا تلك الوثيقة وفقاً للتقسيم التالي:

- القسم 1.0 - الآثار المرتبطة تحديداً بالصناعة وكيفية التعامل معها
القسم 2.0 - رصد الأداء ومؤشراته
القسم 3.0 - ثبت المراجع والمصادر الإضافية الملحق (أ) - وصف عام لأنشطة الصناعة

**1.0 الآثار المرتبطة تحديداً بالصناعة
وكيفية التعامل معها**

يتيح القسم التالي ملخصاً للقضايا ذات الصلة بالبيئة والصحة والسلامة المرتبطة بمنشآت صناعة الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم والتي تبرز أثناء مرحلة التشغيل، هذا فضلاً عن التوصيات المتعلقة بكيفية التعامل معها. وتجدر الإشارة إلى أن التوصيات المتعلقة بالتعامل مع قضايا البيئة والصحة والسلامة المشتركة في غالبية المنشآت الصناعية الكبرى خلال مرحلة الإنشاء وإيقاف التشغيل واردة في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة.

تبرير كامل ومُفصل بشأن أية بدائل مُقترحة في إطار التقييم البيئي للموقع المحدد. وينبغي أن يُبين ذلك التبرير أن اختيار أي من مستويات الأداء البديلة يؤمّن حماية صحة البشر والبيئة.

التطبيق

تتضمن الإرشادات بشأن البيئة والصحة والسلامة صناعة الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم معلومات تتصل بالمشاريع والمنشآت الخاصة بالكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم. وهي تغطي إنتاج ما يلي من منتجات:

- **الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي** من الناقتا البكر، والغاز الطبيعي، وزيت الغاز مع الإشارة بصفة خاصة إلى الإيثيلين والبروبيلين، ومعلومات عامة عن المنتجات المصاحبة الرئيسية [كربون رباعي، وتيارات كربون خماسي، وغازولين التحلل الحراري]، باعتبارها خامات تغذية هامة في تصنيع الكيماويات العضوية.
- **العطريات مع الإشارة بصفة خاصة إلى المركبات التالية:** البنزين، والتولوين، والزاييلينات المنتجة بالاستخلاص أو التقطير الاستخراجي من غازولين التحلل الحراري؛ وإيثيل بنزين وستيرين عن طريق نزع الهيدروجين أو الأكسدة مع إنتاج أكسيد البروبيلين كمنتج مصاحب؛ والكيومين وأكسده إلى فينول وأستون.
- **المركبات المؤكسجة مع الإشارة بصفة خاصة إلى المركبات التالية:** الفورمالدهايد الناتج عن أكسدة الميثانول؛ وميثيل ثلاثي بيوتيل الإيثير (MTBE) الناتج من الميثانول والأيزوبوتين؛ وأكسيد الإيثيلين عن طريق أكسدة الإيثيلين؛ وجليكول الإيثيلين الناتج عن تميّه أكسيد الإيثيلين؛ وحمض التيريفثاليك الناتج من أكسدة البارازيلين؛ وإسترات الأكريليك الناتجة من أكسدة البروبيلين

1.1 القضايا البيئية

تشمل القضايا البيئية المحتملة المرتبطة بالصناعات التحويلية للكيماويات العضوية البترولية ما يلي:

- الانبعاثات الهوائية
- المياه المستعملة (مياه الصرف)
- المواد الخطرة
- النفايات
- الضوضاء

الانبعاثات الهوائية

تشمل مصادر الانبعاث من العمليات الكيماوية غازات الانفلات الناتجة من عملية التصنيع والمسخنات والغلايات؛ والصمامات والفلانشات والمضخات والمكابس؛ وتخزين ونقل المنتجات النهائية والمنتجات الوسيطة؛ ومناولة المياه المستعملة (مياه الصرف)؛ وفتحات الطوارئ والشعلات.

الملوثات الخاصة بتلك الصناعة تحديداً التي تنبعث إما من مصدر نقطي محدد أو مصدر منتشر غير محدد أثناء العمليات الروتينية تتألف من العديد من المركبات العضوية وغير العضوية، بما في ذلك أكاسيد الكبريت (SO_x) والأمونيا أو النشادر (NH₃) والإيثيلين والبروبيلين والعطريات والكحولات والأكاسيد والأحماض والكلور وثنائي كلوريد الإيثيلين وكلوريد الفينيل والديوكسين والفيوران والفورمالدهايد وأكريلونيتريل وسيانيد الهيدروجين وكابرولاكتام وغيرها من المركبات العضوية المتطايرة والمركبات العضوية شبة المتطايرة.

ولابد من تقويم الآثار على نوعية الهواء باستخدام تقييمات نوعية الهواء ونماذج التشتت الجوي عند نقطة البدء (خط الأساس) لتعيين التركيزات المحتملة للهواء المحيط عند مستوى سطح الأرض خلال تصميم المنشأة الصناعية

والتخطيط للعمليات كما هو مبين في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة. وينبغي لتلك الدراسات أن تضمن عدم وقوع آثار عكسية على صحة الإنسان والبيئة.

يشيع في ذلك القطاع الصناعي استخدام مصادر الاحتراق في توليد الطاقة. وتقدم الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة إرشاداً حول إدارة الانبعاثات الناتجة عن مصدر صغير للاحتراق ذي طاقة تصل إلى 50 ميغاوات حراري في الساعة بما في ذلك معايير الانبعاث في الهواء المعنوية بانبعاث العوادم. أما الإرشادات المنطبقة على مصادر الانبعاثات الأكبر من 50 ميغاوات حراري في الساعة فتتناولها الإرشادات بشأن البيئة والصحة والسلامة من أجل الطاقة الحرارية.

الانبعاثات التصنيعية الصادرة من إنتاج الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي

تشكل وحدات تصنيع الأوليفينات عادة جزءاً من المجمع المتكامل للبتر وكيماويات و/أو التكرير، وكثيراً ما تستخدم في استعادة تيارات التنفيس والتصريف الصادرة من وحدات أخرى (مثل وحدات تصنيع البوليمر). وتشمل الانبعاثات من عمليات التصنيع بصورة أساسية ما يلي:

- إزالة الدورية للكوك من أفران التكسير بغرض التخلص من الكربون المتراكم على ملفات المشع. وتنتج عن عملية إزالة الكوك انبعاثات كثيرة من الدقائق وأول أكسيد الكربون؛
- أنظمة حرق الغاز التي تسمح بالتخلص الآمن من أي هيدروكربونات أو هيدروجين غير قابل لإعادة في عملية التصنيع (أي أثناء إيقاف التشغيل غير المخطط له، أو أثناء عمليات بدء التشغيل). ويوجد للكسارات مشعلة عالية واحدة على الأقل إلى جانب بعض المشاعل الأرضية؛

- إعادة تدوير تيار نفايات إزالة الكوك السائلة إلى موقد الفرن حيث يسمح بقاءها لفترة كافية بالحرق الكلي لأي جزيئات من الكوك.
 - تجنب الإشعال عند بدء التشغيل قدر الإمكان (بدء بدون إشعال)؛
 - التقليل من الإشعال أثناء التشغيل² ؛
 - جمع الانبعاثات الصادرة من فتحات تصريف عادم العمليات وغيرها من المصادر المحددة في نظام مغلق وتوجيهها إلى نظام غاز التصريف لاستعادتها كغاز الوقود أو إشعالها.
 - اعتماد نظام دائرة مغلقة لأخذ العينات؛
 - يجب حرق كبريتيد الهيدروجين المتولد من معالجة الغاز الحامض لتحويله إلى ديوكسيد الكبريت أو تحويله إلى كبريت بواسطة وحدة كلاوس؛
 - تركيب أجهزة رصد دائمة للغاز، كاميرات فيديو للمراقبة وأجهزة رصد للمعدات (مثل رصد أني للاهتزازات) للاكتشاف والإنذار المبكرين للأحوال غير الطبيعية؛
 - تطبيق المعاينة الدورية ورصد الأدوات لاكتشاف حالات التسرب والانبعاثات المنفلتة إلى الجو (برامج اكتشاف التسرب وإصلاحه).
- الانبعاثات الناتجة من إنتاج العطريات أثناء عمليات التصنيع**
- ترجع الانبعاثات المنطلقة من وحدات تصنيع العطريات بدرجة كبيرة إلى استخدام المرافق (مثل الحرارة والكهرباء والبخار ومياه التبريد) اللازمة لعمليات فصل العطريات. وتشمل الانبعاثات المرتبطة بعملية التصنيع الأساسية والتخلص من الشوائب ما يلي:
- انبعاث المركبات العضوية المتطايرة من أجهزة تخفيف الضغط، أو تنفيس المواد غير المطابقة للمواصفات، أو خفض ضغط المعدات وتفرغها قبل صيانتها. وتعد الأعطال التي تحدث في مكبس غاز التكسير ومكبس المبرد من المصادر المحتملة لإصدار انبعاثات قصيرة المدى ذات معدلات مرتفعة من المركبات العضوية الطيارة. وأثناء التشغيل العادي، يقل انبعاث المركبات العضوية المتطايرة من عملية التكسير نظراً لإعادة تدويرها، أو استخدامها كوقود أو توجيهها إلى عمليات أخرى ملحقه في موقع متكامل. وتعد الانبعاثات العالية للمركبات العضوية المتطايرة من مصانع الإيثيلين منقطعة، وقد تحدث أثناء بدء تشغيل المصنع أو إيقاف تشغيله، والاضطرابات التي تحدث في العمليات، وحالات الطوارئ.
 - وتتضمن التدابير الموصى بها لمنع ومكافحة الانبعاثات ما يلي:
 - تطبيق ضوابط متقدمة متعددة المتغيرات، وتحسين فوري مباشر يتضمن أجهزة تحليل أنية، وضوابط أداء، وعناصر تحكم في المقيدات.
 - إعادة تدوير و/أو استخدام تيارات نفايات الهيدروكربون لتوليد الحرارة والبخار؛
 - التقليل من تكون الكوك عن طريق تحسين عملية التصنيع؛
 - استخدام أجهزة الفصل (الفرز) الدوامية أو الغسل الرطب للقضاء على انبعاثات الدقائق؛
 - تطبيق الرقابة على العمليات، والمعاينة البصرية لمصادر الانبعاثات المحددة، والإشراف الدقيق على بارامترات العمليات (مثل درجات الحرارة) أثناء مرحلة إزالة الكوك؛

² يبلغ فقد المواد المقبول قياسياً في الأداء التشغيلي الجيد ما يقرب من 0.3 - 0.5 في المائة من تغذية وحدة التصنيع من الهيدروكربون (5 إلى 15 كجم من الهيدروكربون/طن إيثيلين).

- يجب تصريف الغاز المنبعث من عمليات الهدرجة إلى شبكة لغاز الوقود وحرقتها في فرن لاستعادة القيمة (الطاقة) الحرارية؛
 - الغازات المنبعثة من عملية نزع الزمرة الألكيلية يجب فصلها في وحدة لتنقية الهيدروجين بغرض إنتاج الهيدروجين (لإعادة تدويره) والميثان (لاستخدامه كغاز وقود)؛
 - اعتماد أنظمة دوائر مغلقة لجمع العينات لتقليل تعرض عامل التشغيل وتقليل الانبعاثات أثناء خطوة التصريف قبل أخذ العينة؛
 - اعتماد أنظمة تحكم لإغلاق الحرارة بغرض إيقاف الحرارة الداخلة وإغلاق وحدات التصنيع بسرعة وسلامة لتقليل التنفيس في حالات حدوث اضطرابات في وحدات التصنيع؛
 - إذا كان التيار الناتج عن العملية يحتوي على أكثر من 1 المائة من الوزن بنزين أو أكثر من 25 في المائة من وزنه عطريات، يجب استخدام نظام أنابيب مغلقة لصرف وتنفيس المعدات المحتوية على الهيدروكربونات قبل الصيانة؛ واستخدام مضخات محكمة السد أو، في حالة عدم إمكانية تطبيق ذلك، استخدام مانعات تسرب مفردة مع تصريف غازي أو مانعات تسرب ميكانيكية مزدوجة أو مضخات مدارة مغناطيسياً؛
 - تقليل التسربات المنفلتة من توصيلات الصمام اليدوي أو صمام التحكم الخاص بالعمود الصاعد بواسطة حشيات وصندوق حشو، أو استخدام مواد تغليف عالية التكامل (مثل ألياف الكربون)؛
 - استخدام مكابس مزودة بمانعات تسرب ميكانيكية مزدوجة، أو سائل مانع للتسرب متوافق مع العملية، أو مانع تسرب غازي؛
 - الانفلاتات المنبعثة من عمليات الهدرجة (التثبيت المائي لغاز التحلل الحراري، وتفاعل السيكلوهكسان) قد تحتوي على كبريتيد الهيدروجين (الناتج من إزالة الكبريت من خام التغذية)، والميثان، والهيدروجين؛
 - الغازات المنبعثة من عملية نزع الزمرة الألكيلية؛
 - انبعاثات المركبات العضوية المتطايرة (مثل العطريات (البنزين، والتولوين)، المركبات الأليفاتية المتشعبة (C1-C4) أو المواد الأليفاتية الأخرى (C2-C10)) من الأنظمة الخوائية، من المصادر الانفلاتية (مثل الصمام، والتسرب من مانعات التسرب من الفلانشة والمضخة)، ومن العمليات غير الروتينية (الصيانة، المعاينة). ونظراً لأن درجات الحرارة والضغط اللازمة لعمليات تصنيع المركبات العطرية أقل من تلك اللازمة لعمليات تصنيع الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم الأخرى التي تحتاج إلى درجات حرارة وضغط أعلى، فإن الانبعاثات الصادرة منها تكون أقل في الغالب.
 - انبعاث المركبات العضوية المتطايرة نتيجة التسرب في وحدة التبريد عند استخدام الإيثيلين، و/أو البروبيلين، و/أو البروبان كسوائل تبريد في وحدة بلورة البارازيلين؛
 - انبعاث المركبات العضوية المتطايرة نتيجة فواید التنفس من صهريج التخزين ونقل صهاريج المواد الخام، والمنتجات الوسيطة والنهائية.
- وتتضمن التدابير الموصى بها لمنع ومكافحة الانبعاثات ما يلي:
- الانفلاتات الصادرة من العمليات الروتينية وتصريفات صمام الأمان يفضل تحويلها إلى أنظمة استعادة الغازات لتقليل الحاجة إلى إشعالها؛

التخزين.³ وتتضمن التدابير المحددة الموصى بها لمنع ومكافحة الانبعاثات ما يلي:

- توصيل تيارات التنفيس الصادرة من جهاز الامتصاص، وأنظمة التخزين والتحميل/التفريغ بنظام استعادة (مثل التكتيف، جهاز غسل مائي) و/أو معالج لغاز التنفيس (مثل مؤكسد حراري/حفزي، وحدة غلي مركزية)؛
- التقليل من الغازات المنبعثة من جهاز الامتصاص في عملية الفضة بواسطة محركات غاز والأكسدة الحرارية الخاصة بواسطة توليد البخار؛
- معالجة الغاز المنبعث من التفاعل الصادر من عملية الأكسيد بواسطة نظام أكسدة حفزية خاص؛
- تقليل تيارات التنفيس من صهاريج التخزين عن طريق التهوية الخلفية عند التحميل/التفريغ ومعالجة التيارات الملوثة بواسطة الأكسدة الحرارية أو الحفزية، الامتزاز على الكربون المنشط (لمنفسات تخزين الميثانول فقط)، الامتزاز في الماء المعاد تدويره إلى عملية التصنيع، أو التوصيل بماسورة المص الخاصة بمنفاخ الهواء الخاص بعملية التصنيع (لمنفسات تخزين الفورمالدهايد فقط).

ميثيل ثلاثي بيوتيل الإيثير (MTBE)

يبلغ ضغط بخار ميثيل ثلاثي بيوتيل الإيثير 61 كيلو باسكال عند 40 درجة مئوية، وعتبة شم الرائحة تبلغ 0.19 ملغم/م³. ويجب مكافحة الانبعاثات المنفلتة من مرافق التخزين ومنعها مع اعتماد تدابير تصميمية مناسبة لصهاريج التخزين.

أكسيد الإيثيلين/غليكول الإيثيلين

فيما يلي أهم الانبعاثات الهوائية الصادرة من وحدات تصنيع أكسيد الإيثيلين/غليكول الإيثيلين⁴ :

- استخدام صهاريج مزودة بسقف عائم بمانع تسرب مزدوج أو صهاريج ثابتة السقف تتضمن سقفاً داخلياً عائماً مزوداً بمانعات تسرب عالية التكامل؛
- عند تحميل أو تفريغ العطريات (أو التيارات الغنية بالعطريات) من شاحنات الصهريج، وصهاريج السكك الحديدية، والسفن ومراكب النقل، فيجب تزويدها بأنظمة تنفيس مغلقة موصلة بوحدة استعادة بخار، أو وحدة حرق، أو نظام إشعال.

الانبعاثات الناتجة من إنتاج المركبات المؤكسجة أثناء عمليات التصنيع

الفورمالدهايد

تتمثل المصادر الأساسية للانبعاثات الصادرة من عمليات تصنيع الفورمالدهايد فيما يلي:

- الغازات المصروفة من جهاز الامتصاص الثانوي ومجزئ المنتج في عملية الفضة؛
- الغازات المنفسة من جهاز امتصاص المنتج في عملية الأكسيد؛
- تيار مستمر من غازات العادم في كل من عمليتي الفضة والأكسيد من عمود امتصاص الفورمالدهايد؛
- الانبعاثات المنفلتة والانبعاثات الصادرة من تنفس صهاريج التخزين.

يفترض في العادة أن يتم معالجة الغازات العادمة من عملية الفضة حرارياً. بينما ينبغي إجراء معالجة حفزية للغازات العادمة من عملية الأكسيد ومن نقل المواد وتنفس صهاريج

³ EIPPCB BREF (2003)

- يتم إزالة ثاني أكسيد الكربون، بوصفه منتجاً ثانوياً ينتج خلال تصنيع أكسيد الإيثيلين، عن طريق الامتصاص في محلول كربونات ساخن، بعدها يتم إنصاله وتنفيسه في الهواء مع كميات ضئيلة من الإيثيلين والميثان؛
- غاز التصريف من الغاز المعاد تدويره لتقليل تراكم الغازات الخاملة وتنفيسه في الهواء بعد المعالجة. وفي عملية التصنيع القائمة على الأكسجين، يتكون غاز التصريف بصفة أساسية من الهيدروكربونات (مثل الإيثيلين والميثان، وما إلى ذلك) وغازات خاملة (بالدرجة الأولى، شوائب النيتروجين والأرغون الموجودة في الإيثيلين وخام تغذية الأكسجين). وبعد المعالجة، يتم تنفيس الغازات المتبقية (النيتروجين وثاني أكسيد الكربون بالدرجة الأولى) في الجو؛
- المركبات العضوية المتطايرة وبعض المركبات ذات القابلية للتطايرية المنخفضة (بسبب الحبس الميكانيكي) من أبراج التبريد المفتوحة حيث يتم إنصال محلول أكسيد الإيثيلين، وتبريده، وإعادة توجيهه إلى جهاز الامتصاص؛
- أكسيد الإيثيلين الذي يحتوي على غازات غير قابلة للتكثيف مثل الأرغون أو الإيثان أو الإيثيلين أو الميثان أو ثاني أكسيد الكربون أو الأكسجين أو غازات التنفيس النيتروجينية أو كل هذه الغازات الصادرة من مصادر مختلفة في عملية التصنيع (مثل خطوات التوميض في قسم استعادة أكسيد الإيثيلين أو قسم تنقية أكسيد الإيثيلين أو أجهزة تحليل عملية التصنيع أو صمامات الأمان أو أوعية التخزين أو التخزين المؤقت لأكسيد الإيثيلين، وعمليات تحميل/تفريغ أكسيد الإيثيلين)؛
- الانبعاثات المنفلتة من المركبات العضوية المتطايرة المنطلقة من أكسيد الإيثيلين والإيثيلين والميثان (حيث يستخدم الميثان كمخفف في دائرة الغاز معاد التدوير). وتتضمن التدابير الموصى بها لمكافحة الانبعاثات والسيطرة عليها ما يلي:
- تفضيل الأكسدة المباشرة للإيثيلين بواسطة الأكسجين الخالص نظراً للاستهلاك الأقل للإيثيلين والإنتاج الأقل من الغازات المنبعثة؛
- تحسين تفاعل التحليل المائي لأكسيد الإيثيلين إلى الغليكولات من أجل تحقيق أقصى إنتاج من الغليكولات وتقليل استهلاك الطاقة (البخار)؛
- استعادة الإيثيلين والميثان الممتصين من محلول الكربونات، قبل إزالة ثاني أكسيد الكربون، وإعادة تدويره مرة أخرى إلى عملية التصنيع. ويجب، بدلاً من ذلك، إزالته من ثاني أكسيد الكربون المنفس بواسطة المؤكسدات الحرارية أو الحفزية؛
- يجب استخدام الغاز الخامل المنفس كغاز وقود، حيثما كان ممكناً. وإذا كانت قيمته الحرارية (طاقته الحرارية) منخفضة، يجب توجيهه إلى نظام إشعال مشترك لمعالجة انبعاثات أكسيد الإيثيلين؛
- اعتماد أنظمة ممانعة للتسرب عالية التكامل للمضخات، والمكابس، والصمامات، واستخدام الأنواع المناسبة من مانعات التسرب الحلقية ومواد الحشيات؛
- اعتماد نظام لإعادة البخار لتحميل أكسيد الإيثيلين التيارات التدفقات الغازية التي تتطلب معالجة إضافية. وفيما يتعلق بالأبخرة المزاحة نتيجة تعبئة الناقلات الصهرجية وصهاريج التخزين فيجب إعادة تدويرها إما إلى عملية التصنيع أو غسلها (تنقيتها) قبل حرقها أو إشعالها

⁴ المصدر السابق.

التخزين لخاصة بالأكريلونيتريل الخام وصهاريح تخزين المنتج، والانبعثات المنفلتة من عمليات التحميل والتفريغ. وتتضمن التدابير الموصى بها لمكافحة الانبعثات والسيطرة عليها ما يلي:

- تيارات التنفيس الغازية من وحدة عمليات التصنيع الرئيسية يجب إشعالها، أو أكسبتها (حرارياً أو حفزياً)، أو غسلها، أو إرسالها إلى الغلايات أو محطات توليد الطاقة (بشرط ضمان كفاءة الحرق). وغالباً ما يجمع بين تيارات التنفيس تلك وبين التيارات الغازية الأخرى؛
- يجب معالجة تيارات جهاز امتصاص الغازات المنبعثة من المفاعل - بعد إزالة الأمونيا - بواسطة الأكسدة الحرارية أو الحفزية، سواء في وحدة خاصة أو في مرفق مركزي بالموقع؛
- يجب منع انبعث الأكريلونيتريل أثناء التخزين والتحميل والمناولة باستخدام حاجبات داخلية عائمة بدلاً من الصهاريح ثابتة السقف إضافة إلى أجهزة الغسل الرطب.

كابرولاكتام

تضم الانبعثات الرئيسية الصادرة من إنتاج الكابرولاكتام ما يلي:

- تيار غاز تنفيس، ينتج من استخلاص الكابرولاكتام الخام، ويحتوي على كميات أثرية من مذيب عضوي؛
- سيكلوهكسان، وسيكلوهكسانول، وبنزين، من وحدة تصنيع السيكلوهكسانون؛
- سيكلوهكسان من منافس الصهاريح والأنظمة الخوائية في وحدة تصنيع أوكسيم فوسفات الهيدروكسيلامين؛

بالمشعلة. وعند غسل الأبخرة (مثل الأبخرة التي تحتوي على محتوى منخفض من الميثان والإيثيلين)، يجب توجيه النفايات السائلة المتدفقة من جهاز الغسل إلى جهاز مج لاستعادة أكسيد الإيثيلين؛

- تقليل عدد الوصلات المشفهة، وتركيب شرائط معدنية حول الفلانشات مع وجود أنابيب تصريف خارجة من العازل للسماح برصد انبعاث أكسيد الإيثيلين؛
- تركيب أنظمة اكتشاف أكسيد الإيثيلين والإيثيلين لأغراض الرصد الدائم لنوعية الهواء المحيط.

حمض التيريفثاليك/تيريفثالالات ثنائي الميثيل

تشمل الانبعثات الغازية الغازات المنبعثة من مرحلة الأكسدة ونواتج تنفيس عملية التصنيع الأخرى. ونظراً لضخامة حجم الانبعثات المحتملة في العادة، واحتوائها على مواد كيميائية مثل البارازيلين، وحمض الأسيتيك، وحمض التيريفثاليك، والميثانول، والميثيل بارا تولويت، وتيريفثالالات ثنائي الميثيل، يجب استعادة الغازات المنبعثة بكفاءة، ومعالجتها معالجة مسبقة (الغسل والترشيح، على سبيل المثال) إذا لزم الأمر، وذلك تبعاً لتيار الغاز، وحرقتها.

الانبعاثات الصادرة من إنتاج المركبات المنتجة أثناء العمليات

أكريلونيتريل⁵

تشمل مصادر الانبعثات تيار التنفيس الغازي من وحدة عمليات التصنيع الرئيسية، وتيار جهاز امتصاص الغازات المنبعثة من المفاعل (المشبعة بالماء، والمحتوية بشكل رئيسي على النيتروجين، والبروبيلين غير الداخل في التفاعل، والبروبان، وأول أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكربون، والأرغون، وكميات صغيرة من منتجات التفاعل)، وصهاريح

⁵ EIPPCB BREF (2003)

والتنفيس من صهاريج التخزين، وتنفيس الطوارئ من أجهزة السلامة. ويجب مكافحة جميع الانبعاثات الناتجة من عمليات التصنيع والانبعاثات المنفلتة والسيطرة عليها، كما هو مبين في الأقسام السابقة.

ثنائي أيزوسيانات التولوين⁶

تتطلب الطبيعة الخطرة لثنائي أيزوسيانات التولوين وما يصاحبه من منتجات وسيطة، ومنتجات خطوط، ومنتجات ثانوية، درجة عالية من الحذر والوقاية.

بصفة عامة، تعالج تيارات غاز العادم الصادرة من جميع العمليات (تصنيع ثنائي نثرو التولوين، تولوين ثنائي الأمين، وثنائي سيانات التولوين) لإزالة المركبات العضوية أو الحمضية. ويتم التخلص من أكثر الحمل العضوي عن طريق الحرق. بينما يستخدم الغسل لإزالة المركبات الحمض أو المركبات العضوية ذات التركيزات المنخفضة. وتتضمن التدابير الموصى بها لمنع ومكافحة الانبعاثات ما يلي:

- يجب استعادة انبعاثات تنفيس صهريج تخزين حمض النيتريك بواسطة أجهزة الغسل الرطب وإعادة تدويرها؛
- يجب استعادة انبعاثات تنفيس صهاريج تخزين السائل العضوي أو حرقها؛
- يجب إجراء غسل للانبعاثات الصادرة من تنفيس مفاعل النيترة أو تدميرها في محرقة حرارية أو حفزية؛
- يجب اختزال انبعاثات أكسيد النيتروجين وانبعاثات المركبات العضوية المتطايرة في وحدات تصنيع ثنائي نثرو التولوين بواسطة الاختزال الحفزي الانتقائي؛

- سيكلوهكسانون والبنزين من منافس الصهاريج والأنظمة الخوائية في وحدة تصنيع أوكسيم كبريتات الهيدروكسيلامين؛
- التنفيس من صهاريج تخزين المذيب العطري، والفينول، والأمونيا، والأوليوم (أي، حمض الكبريتيك المولد للدخان - محلول ثالث أكسيد الكبريت في حمض الكبريتيك)؛
- أكاسيد النيتروجين والكبريت (تحدث الأخيرة في وحدات تصنيع أوكسيم كبريتات الهيدروكسيلامين) في وحدات المعالجة الحفزية باستخدام NO_x.

وتتضمن التدابير الموصى بها لمكافحة الانبعاثات والسيطرة عليها ما يلي:

- معالجة التيارات المحملة بالمذيبات العضوية عن طريق الامتزاز بالكربون؛
- إعادة تدوير غازات العادم الناتجة من وحدات تصنيع أوكسيم فوسفات الهيدروكسيلامين وأوكسيم كبريتات الهيدروكسيلامين كوقود مع تقليل الإشعال في المشعلة؛
- يجب معالجة غازات العادم المحتوية على أكسيد النترريك والأمونيا حفزياً؛
- يجب توصيل صهاريج المذيبات العطرية بوحدة تدمير البخار؛
- يجب تجهيز منافس صهاريج تخزين الأوليوم، والفينول، والأمونيا بوحدة غسل مائي؛
- يجب استخدام خطوط التوازن لتقليل الفواقد من عمليات التخميل والتفريغ.

النيتروبنزين

تتضمن مصادر الانبعاث في الهواء الصادرة من إنتاج النيتروبنزين، التنفيس من أعمدة التقطير والمضخات الخوائية،

⁶ EIPPCB BREF (2003)

- تركيب أنظمة إنذار تعمل بشكل متواصل لرصد الهواء، أنظمة مكافحة الانطلاق العرضي للفوسجين عن طريق التفاعل الكيميائي (مثل ستائر الأمونيا البخارية في حالة الانبعاثات الغازية)، أنابيب مغلقة، واحتواء تام للوحدات بوحد تصنيع الفوسجين.

الانبعاثات الصادرة من إنتاج المركبات المهلجنة أثناء العمليات

فيما يلي الانبعاثات الرئيسية الصادرة من خطوط إنتاج المركبات المهلجنة:

- غاز المدخنة الناتج عن الأكسدة الحرارية أو الحفزية لغاز عملية التصنيع وحرق النفايات السائلة المكورة؛
- انبعاثات المركبات العضوية المتطايرة من مصادر مغلقة مثل الصمامات، والفلاشات، والمضخات الخوانئية، وأنظمة تجميع ومعالجة المياه المستعملة (مياه الصرف)، وأثناء صيانة عملية التصنيع؛
- الغازات المنبعثة أثناء عملية التصنيع من المفاعلات وأعمدة التقطير؛
- صمامات الأمان وأنظمة جمع العينات؛
- تخزين المواد الخام، والمنتجات الوسيطة، والمنتجات النهائية.

وتتضمن التدابير الموصى بها لمكافحة الانبعاثات والسيطرة عليها ما يلي 7 ، 8 :

- يجب حرق الأيزوبروبيلامين و/أو المركبات الخفيفة الأخرى المتكونة بتفاعل جانبي عند استخدام الأيزوبروبانول.
- الغازات المنبعثة من الفسجنة، التي تحتوي على الفوسجين، كلوريد الهيدروجين، أبخرة مذيب أورثو ثاني كلوروبنزين، وكميات أثرية من ثنائي سيانات التولوين، يجب إعادتها مرة أخرى إلى عملية التصنيع إن أمكن. وإن لم يكن ذلك ممكناً من الناحية العملية، يجب استعادة الأورثو ثاني كلوروبنزين والفوسجين، في مكثفات مبردة. ويجب إعادة تدوير الفوسجين؛ وينبغي تدمير البقايا بواسطة الصودا الكاوية وحرق الغازات المتدفقة؛
- كلوريد الهيدروجين المنطلق من مرحلة الفسجنة الساخنة، يجب استعادته باستخدام أجهزة غسل ذات كفاءة >99.9 في المائة؛
- يجب استعادة الفوسجين الموجود المنتج في الخام لعملية الفسجنة الساخنة عن طريق التقطير؛
- يجب معالجة غاز العادم الذي يحتوي على تركيزات منخفضة من ثنائي أيزو سيانات بالغسل المائي؛
- يجب تحليل الفوسجين غير المستعاد باستخدام عوامل الغسل القلوية بواسطة الأبراج المحشوة أو أبراج الكربون المنشط. ويجب حرق الغازات المتبقية لتحويل الفوسجين إلى ثاني أكسيد كربون وحمض هيدروكلوريك. ويجب رصد الغاز الخارج باستمرار لمراقبة وجود أي محتوى من الفوسجين؛
- اختيار مواد مقاومة، عالية الجودة، للمعدات والأنابيب، والاختبار الدقيق للمعدات والأنابيب، واختبارات التسرب، واستخدام مضخات مزودة بممانعات تسرب (مضخات آلية محكمة السد، ومضخات مغناطيسية)، وإجراء معاينات دورية للمعدات والأنابيب؛

⁷ أصدرت لجنة أوصلو وباريس (OSPAR) القرار 98/4 المعني بمستويات الانبعاثات التي يمكن الوصول إليها من تصنيع 1،2 ثنائي كلورو الإيثان/مونومر كلوريد الفينيل. ويستند القرار إلى الوثيقة الفنية لأفضل الأساليب الفنية المتاحة (PARCOM, 1996) وتوصيات أفضل الأساليب الفنية المتاحة (PARCOM, 1996).

⁸ أصدر المجلس الأوروبي لمصنعي الفينيل في عام 1994 ميثاقاً للصناعة لتحسين الأداء البيئي واستحداث مستويات انبعاث رؤي أنه من الممكن تحقيقها في وحدات 1،2 ثنائي كلورو الإيثان/مونومر كلوريد الفينيل.

- تركيب مكثفات تنفيس / أجهزة امتصاص تنفيس مع إعادة تدوير المنتجات الوسيطة والمنتجات.

التنفيس والإشعال

يعد كل من التنفيس والإشعال من تدابير التشغيل والسلامة الهامة المستخدمة في منشآت الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم لضمان التخلص من غازات الأبخرة بطريقة آمنة. ولا ينبغي في العادة تنفيس الغاز الفائض، بل يرسل بدلاً من ذلك إلى نظام غاز إشعال فعال للتخلص منه. ومن الممكن أن يكون تنفيس الطوارئ مقبولاً في ظل ظروف محددة، في حالة عدم إمكانية حرق تيار الغاز، بناء على تحليل دقيق للمخاطر، مع ضرورة حماية سلامة النظام. ويجب توثيق مبررات عدم استخدام نظام إشعال الغاز توثيقاً تاماً قبل اللجوء إلى مرفق التنفيس الطارئ للغاز.

وقبل اللجوء إلى الإشعال، يجب تقييم البدائل العملية لاستخدام الغاز ودمجها في تصميم الإنتاج إلى أقصى مدى ممكن. ويجب تقدير حجم الغازات التي سيتم إشعالها للمنشآت الجديدة أثناء فترة بدء التشغيل الأولية بحيث يكون في الإمكان تحديد حجم ثابت مستهدف للإشعال. ويجب تسجيل أحجام الغاز المشتعل في جميع حالات الإشعال وعمل تقرير عنه (الإبلاغ عنه). إن التحسين المستمر للإشعال عن طريق تطبيق أفضل الممارسات ويجب إثبات كفاءة التقنيات الجديدة.

يجب مراعاة تدابير منع التلوث والسيطرة عليه التالية عند إشعال الغاز:

- تطبيق تدابير تقليل كميات الغاز عند المصدر إلى أقصى مدى ممكن؛
- استخدام رؤوس مشاعل تتميز بالكفاءة، وتحقيق الأفضلية لحجم وعدد فوهات الحرق؛

- دراسة استخدام الكلورة المباشرة عند درجة حرارة مرتفعة للحد من الانبعاثات وإنتاج النفايات؛
- دراسة استخدام مفاعلات الكلورة الأكسجينية ذات الطبقة المميعة لتقليل تكون المنتجات الثانوية؛
- استخدام الأكسجين، والهدرجة الانتقائية للأستيلين في التغذية، ومحفزات محسنة، وتحسين التفاعل؛
- تطبيق برامج اكتشاف التسرب وإصلاحه؛
- منع التسرب من منافس الضغط، باستخدام أقراص تصدع مع صمامات أمان ورصد للضغط بين قرص التصدع وصمامات الأمان لاكتشاف أي تسرب؛
- تركيب أنظمة إعادة البخار (دائرة مغلقة) لتقليل انبعاثات ثنائي كلوريد الإيثيلين (2،1 ثنائي كلورو إيثان؛ ثنائي كلوريد الإيثيلين)/مونومر كلوريد الفينيل عند التحميل ووصلات أنابيب التحميل/التفريغ مفرغة ومصرفة بالكامل قبل فصلها. ويجب أن يسمح النظام باستعادة الغاز أو توجيهه إلى مؤكسد حراري / حفزي مع نظام لامتصاص حمض الهيدروكلوريك. وحيثما يكون ممكناً من الناحية العملية، يجب إعادة استخدام البقايا العضوية كخام تغذية لعمليات تصنيع المذيبات المكلورة (وحدات tri-per أو tetra-per)؛
- يجب تجهيز صهاريج التخزين تحت الضغط الجوي لثنائي كلوريد الإيثيلين، وكلوريد الفينيل، والمنتجات الثانوية المكلورة بمكثف إرجاع مبرد أو توصيل منافس لاستعادة الغاز وإعادة استخدامه، و/أو مؤكسد حراري أو حفزي مع نظام امتصاص لحمض الهيدروكلوريك؛

ويحدد ميثاق المجلس الأوروبي لمصنعي الفينيل التقنيات التي تمثل الممارسة الجيدة في تصنيع، ومناولة، وتخزين، ونقل خام التغذية الأولى والمنتجات النهائية في تصنيع مونومر كلوريد الفينيل.

لتقليل أحداث الإشعال في حالة تعطل المعدات واضطرابات وحدة التصنيع، يجب أن تكون اعتمادية الوحدة مرتفعة (<95 في المائة) مع توفر الاستعدادات والاحتياطات اللازمة لبروتوكولات الحفاظ على المعدات وإيقاف تشغيل وحدات التصنيع.

الديوكسينات والفيورانات

توجد وحدات حرق النفايات نموذجياً باعتبارها واحدة من المنشآت المساعدة في منشآت الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم. ويؤدي حرق المركبات العضوية المكلورة (مثل الكلوروفينولات) إلى توليد الديوكسينات والفيورانات. كما تيسر بعض المحفزات التي تكون في صورة مركبات معدنية انتقالية (مثل النحاس)، أيضاً من تكون الديوكسينات والفيورانات. تشمل استراتيجيات المنع والمكافحة الموصى بها ما يلي:

- تشغيل مرافق الحرق وفقاً للمعايير الفنية المتعارف عليها دولياً؛⁹
- الحفاظ على الظروف التشغيلية المناسبة، مثل درجات حرارة عالية بصورة كافية للحرق وغاز المدخنة، لمنع تكون الديوكسينات والفيورانات؛
- ضمان توافق مستويات الانبعاثات مع القيم الإرشادية الواردة في الجدول 1.

المياه المستعملة (مياه الصرف)

المياه المستعملة (مياه الصرف) الناتجة عن العمليات الصناعية

تتضمن النفايات السائلة عادة مياهاً مخلفة من عمليات التصنيع ومياه تبريد، ومياه العواصف، وتصريفات نوعية أخرى (مثل، مياه الاختبار المائي، والغسل والتنظيف أثناء بدء تشغيل

⁹ على سبيل المثال، Directive 2000/76/EC

- تحقيق أقصى كفاءة احتراق عن طريق التحكم في معدلات تدفق وقود الإشعال / الهواء / البخار وتحسينها لضمان الوصول إلى النسبة الصحيحة للتيار المساعد إلى تيار الإشعال.
- التقليل من إشعال الغازات المصرفة والشعلات الدائمة، دون تقويض السلامة، من خلال اتخاذ تدابير تشمل تركيب أجهزة تقليل غازات التصريف، ووحدات استعادة غاز المشعلة، وغاز المشاعل الخامل، وتكنولوجيا الصمام ذي المقعد اللين إن أمكن، وتركيب شعلات دائمة حافظة؛
- تقليل مخاطر انطفاء الشعلة الدائمة عن طريق ضمان سرعة خروج كافية للغاز ووضع واقيات من الرياح
- استخدام نظام شعلة دائمة موثوق فيه
- تركيب أنظمة عالية التكامل لحماية ضغط الأدوات، حيثما كان ممكناً، لتقليل حالات الزيادة في الضغط وتتجنب حالات الإشعال أو تقليلها؛
- تركيب أوعية فصل السوائل لمنع انبعاث ناتج التكثف، حيثما كان ممكناً؛
- تقليل انتقال السوائل واحتباسها في تيار مشعلة الغاز بواسطة نظام فصل سائل مناسب؛
- التقليل من تصاعد اللهب و/أو تقطعه
- تشغيل المشعلة بحيث يتم التحكم في انبعاثات الروائح والدخان المرئي (عدم وجود دخان أسود مرئي)؛
- إقامة المشعلة (المدخنة) على مسافة آمنة من المجتمعات المحلية وقوة العمل بما في ذلك وحدات سكن القوة العاملة؛
- تطبيق برامج صيانة واستبدال الموقد لضمان استمرار أقصى كفاءة للمشعلة؛
- قياس غاز المشعلة.

- الأكسدة (بالهواء الرطب أو الهواء الرطب الحفزي أو الأوزون) لأكسدة الكربون والكبريتيدات/المركباتان قبل المعادلة (لتقليل توليد كبريتيد الهيدروجين أو القضاء عليه).
- محلول الأمين المستهلك، المستخدم في إزالة كبريتيد الهيدروجين من خامات التغذية الثقيلة من أجل تقليل كمية محلول المادة الكاوية اللازم لمعالجة غازات العملية النهائية. ويجب تجديد محلول الأمين المستخدم عن طريق الإنصال بالبخار لإزالة كبريتيد الهيدروجين. ويتم نرف جزء من غسالة الأمين لضبط تركيز الأملاح المترابطة؛
- يتم إنتاج تيار من ناتج بلمرة C₂ يعرف باسم الزيت الأخضر أثناء الهدرجة الحفزية للأسيتيلين إلى الإيثيلين والإيثان، يحتوي على عطريات عديدة الحلقات (مثل الأنثراسين، وكرايسين، وكاربازول). يجب إعادة تدويره في عملية التصنيع (على سبيل المثال، في المجزئ الأولي لاستعادته واستخدامه كمكون لزيت الوقود) أو حرقه لاستعادة الحرارة.

النفائيات السائلة الصادرة من إنتاج العطريات

تدار المياه الناتجة عن العمليات التصنيعية في وحدات تصنيع العطريات عادة في دوائر مغلقة. ومن المصادر الرئيسية للمياه المستعملة المياه الناتجة عن العمليات التي يتم استعادتها من نواتج تكثيف المضخات الخوانية بنفث بالبخار والمراكم العلوية لبعض أبراج التقطير. وتحتوي تلك التيارات على كميات قليلة من الهيدروكربونات الذائبة. كما يمكن أن تتولد من أجهزة الغسل بالمواد الكاوية مياه مستعملة تحتوي على كبريتيد وأكسجين كيميائي ممتص. ومن بين المصادر الأخرى حوادث الانسكاب غير المقصود وتصريف مياه التبريد ومياه الأمطار ومياه غسل المعدات، التي قد تحتوي على مذيبات الاستخراج

المرفق والإعداد للدورات التالية بصفة خاصة). وتتضمن المياه المستعملة (مياه الصرف) الناتجة عن عمليات التصنيع:

نفائيات سائلة ناتجة من إنتاج الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي

- فيما يلي عرض للنفائيات السائلة الناتجة من الكسارات البخارية والتدابير ذات الصلة التي يوصى بها لمكافحتها والسيطرة عليها:
- يجب معادلة صرف تدفق البخار (يستخدم في العادة 10 في المائة من إجمالي تدفق البخار المخفف لمنع تراكم الملوثات) عن طريق ضبط الرقم الهيدروجيني ومعالجته بواسطة جهاز فصل زيت/ماء والتعويم بالهواء قبل التصريف إلى نظام معالجة المياه المستعملة (مياه الصرف) بالمنشأة؛
- يجب معالجة محلول المادة الكاوية المستهلك، إن لم يتم إعادة استخدامه لمحتواه من كبريتيد الصوديوم أو لاستعادة الكريسل، باستخدام توليفة من الخطوات التالية:
 - غسل المذيب أو إجراء استخلاص سائل من سائل للبوليمرات ومركبات البوليمر الأولية؛
 - جهاز ترسيب و/أو تجميع سائل من سائل لإزالة الطور السائل الحر للغازولين وإعادةه في عملية التصنيع؛
 - الإنصال بالبخار أو الميثان لإزالة الهيدروكربون؛
 - المعادلة بحمض قوي (مما ينتج عنه تيار غاز كبريتيد الهيدروجين / وثاني أكسيد الكربون يتم حرقه في مشعلة أو محرقة غاز حامض)؛
 - المعادلة بغاز حمضي أو غاز مداخن (مما سيؤدي إلى تجزئة الفينولات إلى طور زيتي طافي يجرى عليه مزيد من المعالجة)؛

تنقية. ويتم إرسال النفايات السائلة عادة إلى المعالجة الهوائية للمياه المستعملة (مياه الصرف)، حيث يتم أكسدة الأنواع القابلة للذوبان، وهي في الغالب حمض التريفثاليك، حمض الأسيتيك، والشوائب مثل حمض الباراتولويك، إلى ثاني أكسيد الكربون والماء. كما يمكن اللجوء بدلاً من ذلك إلى المعالجة اللاهوائية مع استعادة الميثان. ويمكن حرق تيارات النفايات في عملية تصنيع التريفثالالات ثنائي الميثيل لاستعادة الطاقة.

إسترات الأكريليك

يتم إنتاج النفايات السائلة في مختلف مراحل الإنتاج. وفي عملية تنقية حمض الأكريليك، يصرف القليل من الطور المائي من التقطير بعد خطوة الاستخلاص. وهذه المادة المائية يجب إنصالتها قبل التخلص منها لاستعادة مادة الاستخلاص المذيبة وتقليل الأحمال التي يلزم التخلص منها من النفايات العضوية.

ويجب إنصال الرواسب من عمود منتج حمض الأكريليك لاستعادة حمض الأكريليك، بينما يتم حرق المركبات العضوية ذات درجة الغليان المرتفعة.

وتنتج نفايات عضوية وكبريتية من مفاعل الأستر. وتنتج نفايات مائية من الإنصال بالكحول في استعادة الكحول المخفف. وتنتج النفايات العضوية الثقيلة في التقطير النهائي للإستر. ويجب حرق رواسب العمود المائية أو إرسالها إلى المعالجة البيولوجية. أما المخلفات العضوية الثقيلة فينبغي حرقها.

وعطريات ومياه مولدة من صرف الصهريج والاضطرابات في العمليات التصنيعية.

يجب جمع المياه المستعملة التي تحتوي على الهيدروكربونات بصورة مستقلة، وترسيبها وإنصالتها بالبخر قبل المعالجة البيولوجية في أنظمة معالجة المياه المستعملة الخاصة بالمنشأة.

النفايات السائلة الصادرة من إنتاج المركبات المؤكسجة الفورمالدهايد

في ظل ظروف التشغيل الاعتيادية، لا تنتج عمليتا الفضة والأكسيد تيارات مستمرة ذات أهمية من النفايات السائلة. وتنتج النفايات السائلة من حدوث الانسكابات، ومياه غسل الأوعية، ونواتج التكتف الملوثة (مثل تصريف الغلاية، وتصريف مياه التبريد الملوثة نتيجة حدوث ظروف اضطرابات مثل تعطل المعدات). ويمكن إعادة تلك التيارات مرة أخرى إلى عملية التصنيع لتخفيف منتج الفورمالدهايد.

أكسيد الإيثيلين/غليكول الإيثيلين

يكون تيار النزف من عملية التصنيع غنياً بالمركبات العضوية، وبصفة أساسية غليكول أحادي الإيثيلين، وغليكول ثنائي الإيثيلين، وغليكولات الإيثيلين الأعلى، وكذلك أيضاً بعد الكميات الضئيلة من الأملاح العضوية. ويجب توجيه تيار النفايات السائلة إلى وحدة الغليكول (إن وجدت) أو إلى وحدة متخصصة في استعادة الغليكول وإعادة تدوير المياه جزئياً إلى عملية التصنيع. وينبغي معالجة التيار في وحدة معالجة بيولوجية، حيث يتحلل أكسيد الإيثيلين بيولوجياً بسهولة.

حمض التريفثاليك/ تريفثالالات ثنائي الميثيل

تشتمل النفايات السائلة الناتجة من عملية تصنيع حمض التريفثاليك على ماء متولد أثناء الأكسدة وماء مستخدم كمذيب

النفائيات السائلة الصادرة من إنتاج المركبات المنتجة

أكريلونيتريل¹⁰

تنتج من تلك الوحدة العديد من التيارات المائية. وفي العادة يتم إرسالها إلى نظام المعالجة البيولوجية بالمرفق مخففة بنسبة 90 في المائة على الأقل. وهي تشمل ما يلي:

- تيار تصريف من تيار (تيارات) نفائيات التسقية السائلة المحتوية على توليفة من كبريتات الأمونيوم ومجموعة من المركبات العضوية ذات درجة غليان عالية في محلول مائي. ويمكن استعادة كبريتات الأمونيوم كمنتج مصاحب بلوري أو معالجته لإنتاج حمض الكبريتيك. ويجب معالجة بقية التيار المحتوي على المكونات الثقيلة لإزالة الكبريت ثم حرقه أو معالجته بيولوجياً. ويجب معالجة التيار المحتوي على المكونات الخفيفة بيولوجياً أو إعادة تدويره إلى الوحدة؛
- إنصال رواسب العمود، التي تحتوي على المكونات الثقيلة والماء الزائد المنتج في المفاعلات. ويجب معالجة التيار المائي بالتركيز البخري؛ وينبغي معالجة ناتج التقطير بيولوجياً وحرق التيار الثقيل المركز (مع استعادة الطاقة) أو إعادة تدويره.

كابرولاكتام

تشمل النفائيات السائلة الناتجة من تلك الوحدة الإنتاجية ما يلي:

- رواسب ثقيلة ناتجة من استخلاص الكابرولاكتام الخام، في جميع العمليات التصنيعية باستخدام تفاعل بكمات التعديلي، تحتوي على كبريتات الأمونيوم وغيرها من مركبات الكبريت، التي يجب تصنيعها لتصبح حمض كبريتيك،

- بقايا تقطير الكابرولاكتام النهائي، التي يجب حرقها.

النيتروبنزين¹¹

تكون عملية النيترة مصحوبة بالتخلص من المياه المستعملة الناتجة من خطوات المعادلة والغسل ومن إعادة تركيز حمض الكبريتيك. وقد تحتوي تلك المياه على النيتروبنزين، وفينولات وحيدة ومتعدد النترات، وأحماض كربوكسيلية، ومنتجات ثانوية عضوية أخرى، وقاعدة متبقية، وأملاح غير عضوية الناتجة من الحمض المعادل المستهلك الذي كان موجوداً في المنتج.

وتتضمن التدابير الموصى بها لمنع التلوث والسيطرة عليه ما يلي:

- معادلة الطور العضوي بالقلويات؛
- استخلاص الملوثات الحمضية من الطور العضوي باستخدام أملاح مصهورة (مثل خليط نترات الزنك ونترات المغنسيوم). ويتم تجديد الأملاح عن طريق حرق حمض النيتريك. وعند الضرورة، يمكن إجراء معادلة صقلية للطور العضوي؛
- بدلاً من ذلك، يمكن إزالة الملوثات الحمضية بواسطة نظام يستعمل فيه الاستخلاص بالمذيبات (مثل البنزين)، والترسيب، والتقطير، وغيرها من المعالجات. ويمكن إزالة حمض النيتريك المتبقي عن طريق عملية متعددة المراحل لاستخلاص سائل من سائل بتيار معاكس، ثم إعادة تركيزه عن طريق التقطير، لاستخدامه فيما بعد؛
- عادة ما يتم الجمع بين استخلاص المذيب متعدد المراحل بتيار معاكس والإنصال بالبخار. ويمكن لتلك الطرق أن تستخلص ما يصل إلى 99.5 في المائة من المياه

¹¹ Kirk-Othmer (2006)

¹⁰ EIPPCB BREF (2003)

- الغليان عن طريق التقطير / الإنصال بالبخار وتدميره بالحرق. يمكن إعادة استخدام مياه عملية التصنيع سابقة المعالجة في عملية الإنتاج مرة أخرى. وفي حالة استخدام أيزوبروبانول، يمكن استعادته، من أجل إعادة استخدامه مرة أخرى. ويمكن إجراء معالجة بيولوجية لأي أيزوبروبانول في النفايات السائلة لجهاز الغسل.
- في عملية فسجنة التولوين ثنائي الأمين، يمكن إجراء معالجة بيولوجية للنفايات السائلة طفيفة الحامضية الناتجة من تحلل الغاز المنبعث من الأبراج المحتوية على آثار من المذيب أورثو ثنائي الكلوروبنزين، أو إرساله إلى محرقة مع الاستعادة الحرارية والمعادلة للنفايات السائلة المهلجنة؛
- تنتج عملية تصنيع ثنائي أيزوسيانات التولوين الماء في خطوتي النيترة والهدرجة. وتتضمن خطوات المعالجة الأساسية عادة تركيز الملوثات في تيار الماء باستخدام التبخير (إما آثار مفردة أو متعددة)، أو إعادة تدوير، أو حرق. ومياه التيار المعالجة التي يتم استعادتها من عمليات التركيز تلك يجب أن تعالج مرة أخرى في أنظمة المعالجة البيولوجية للمياه المستعملة الخاصة بالمرفق قبل تصريفها.

13 النفايات السائلة الناتجة من إنتاج المركبات المهلجنة

ينتج عن وحدات تصنيع ثنائي كلوريد الإيثيلين/مونومر كلوريد الفينيل تيار نفايات سائلة نوعية من مياه الغسل ونواتج التكثيف المخلفة من عملية تنقية ثنائي كلوريد الإيثيلين (تحتوي على مونومر كلوريد الفينيل، وثنائي كلوريد الإيثيلين، وهيدروكربونات مكلورة طيارة أخرى، ومواد مكلورة غير طيارة مثل الكلورال والكلورو إيثانول)، ومياه تفاعل الكلورة الأكسجينية، والتدفقات من مانع التسرب المائي للمضخات،

EIPPCB BREF (2003) ¹³

- المستعملة، ولكنها تخلف أي نتروفينولات أو أحماض بكريك في المياه. ويجب معالجة المستخلصات المركزة لاسترجاعها أو إرسالها إلى الحرق؛
- التحليل بالضغط الحراري لإزالة النتروفينولات وحمض البكريك في تيار المياه المستعملة الناتج من الغسل القلوي. وبعد إنصال النتروبنزين والبنزين المتبقين، يجب تسخين المياه المستعملة حتى 300 درجة مئوية تحت ضغط 100 بار.

ثنائي أيزوسيانات التولوين ¹²

تنتج المياه المستعملة من نيترة التولوين بالمركبات غير العضوية (الكبريت والنترت / النترات) والمنتجات والمنتجات الثانوية العضوية، وثنائي وثالث النتروكروزولات. وتتضمن التدابير الموصى بها لمنع التلوث والسيطرة عليه ما يلي:

- من شأن تحسين عملية التصنيع أن يؤدي إلى انطلاق انبعاثات >10 كجم نترات / طن ثنائي نترو التولوين، ومحتوى أقل كثيراً من النترت، قبل أن يزال بعد ذلك بالمعالجة البيولوجية. وتشمل التقنيات البديلة لخفض الحمل العضوي في النفايات السائلة الناتجة من عملية النيترة: الامتزاز، والاستخلاص أو الإنصال، والتحليل الحراري/التحليل المائي أو الأكسدة. يسمح الاستخلاص (كما مع التولوين)، وهي التقنية الأكثر استخداماً، بالإزالة الكلية تقريباً لثنائي نترو التولوين وخفض النتروكريزولات إلى >0.5 كجم/طن؛
- في تحضير التولوين ثنائي الأمين يمكن فصل الأمونيا عن طريق الإنصال. يمكن فصل المكونات منخفضة درجة

EIPPCB BREF (2003) ¹²

- وإزالة النحاس المحفز المحتبس من عملية الكلورة المستخدمة في عمليات الصيانة والطور المائي المتقطع من تخزين الخام (الرتب) والقطارات الخفيفة. وتشمل أهم المركبات الموجودة في النفايات السائلة ما يلي:
 - 1,2 ثنائي كلورو الإيثان (ثنائي كلوريد الإيثيلين) وغيره من المركبات العضوية المكثورة المتطايرة؛
 - مركبات عضوية مكثورة غير متطايرة؛
 - مركبات عضوية أخرى مثل غليكول فورمات الصوديوم؛
 - محفز نحاسي (عند استخدام تقنية الطبقة المميعة في الكلورة الأكسجينية)؛
 - مركبات ديوكسينية (ذات شراهة قوية لجزيئات المحفز).
- وتتضمن التدابير الموصى بها لمنع التلوث والسيطرة عليه ما يلي:
- استخدام مفاعلات الغليان في الكلورة المباشرة لإنتاج ثنائي كلوريد الإيثيلين في الشكل البخاري، مما يقلل من الحاجة إلى إزالة المحفز من النفايات السائلة ومنتج ثنائي كلوريد الإيثيلين.
 - الإنصال بالبخر أو الهواء للمركبات العضوية المكثورة المتطايرة مثل ثنائي كلوريد الإيثيلين، والكلوروفورم، ورباعي كلوريد الكربون. ويمكن إعادة تدوير المركبات بعد إنصالها إلى عملية التصنيع. ويمكن إجراء عملية الإنصال تحت الضغط الجوي، أو تحت ضغط خاص، أو في حالة تفريغ؛
 - المعالجة القلوية لتحويل منتجات الكلورة الأكسجينية غير المتطايرة (مثل الكلورال، أو 2-كلورو إيثانول) إلى مركبات قابلة للإنصال (مثل الكلوروفورم) أو القابلة للتدريك (مثل غليكول الإيثيلين، وفورمات الصوديوم)؛

مياه الاختبار الهيدروستاتيكي

- يتضمن الاختبار الهيدروستاتيكي (هيدروتست) للمعدات وخطوط الأنابيب إجراء اختبار ضغط باستخدام المياه (مياه مرشحة غير معالجة، في العادة)، للتحقق من سلامة النظام واكتشاف أماكن التسرب المحتملة. ويتم عادة إضافة إضافات كيميائية (مواد مانعة للتآكل، ومزيل للأكسجين، وصبغة). عند التعامل مع مياه الاختبارات الهيدروستاتيكية (هيدروتست)، ويجب تطبيق ما يلي من تدابير منع التلوث والسيطرة عليه:
- استخدام نفس المياه لإجراء اختبارات متعددة؛
 - تقليل الحاجة إلى المواد المانعة للتآكل والمواد الكيميائية الأخرى عن طريق تقليل وقت بقاء المياه في المعدات أو خط الأنابيب؛
 - إذا كان استخدام المواد الكيميائية ضرورياً، يجب اختيار أقل البدائل خطراً من حيث إمكانية السمية، وقابلية التدريك البيولوجي، والتوفر البيولوجي، والتراكم البيولوجي.

التناضح العكسي، التبادل الأيوني، الكربون المنشط، إلى غير ذلك)، و(4) احتواء الروائح المزعجة ومعادلتها.

وتناقش الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة

كيفية التعامل مع المياه المستعملة الناتجة عن العمليات الصناعية وأمثلة لنهج المعالجة. وبمقدور المنشآت، من خلال استخدامها لهذه التكنولوجيا وأساليب الممارسة الجيدة المتعلقة بكيفية التعامل مع المياه المستعملة، أن تقي بالقيم الإرشادية المعنية بتصريف المياه المستعملة والواردة في الجدول ذي الصلة بالقسم 2 من وثيقة هذا القطاع الصناعي.

مجاري المياه المستعملة الأخرى و استهلاك المياه

تتيح الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة المبادئ التوجيهية حول كيفية التعامل مع المياه المستعملة غير الملوثة الناتجة عن عمليات المنشآت، ومياه العواصف غير الملوثة، ومياه الصرف الصحي. ويجب توجيه مجاري المياه الملوثة إلى نظام معالجة المياه المستعملة الناتجة عن العمليات الصناعية. وتقدم الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة توصيات لخفض استهلاك المياه، لا سيما في الأماكن التي تكون فيها المصادر الطبيعية محدودة.

المواد الخطرة

تستخدم منشآت تصنيع الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم وتنتج كميات هائلة من المواد الخطرة، بما في ذلك المواد الخام والمنتجات الوسيطة والنهائية. ويجب أن تدار شؤون مناولة وتخزين ونقل تلك المواد بشكل سليم لتجنب حدوث آثار بيئية أو تقليلها. وتتضمن الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة الممارسات الموصى بها لإدارة المواد الخطرة، بما في ذلك المناولة، والتخزين والنقل، إضافة إلى القضايا ذات الصلة بالمواد المستنفدة للأوزون.

إذا كان صرف مياه الاختبار الهيدروستاتيكي في البحر أو المياه السطحية هو البديل الوحيد المتاح عملياً للتخلص منها، يجب إعداد خطة للتخلص من مياه الاختبار الهيدروستاتيكي تراعي نقاط الصرف، ومعدل الصرف، واستخدام الكيماويات وانتشارها، المخاطر البيئية، وأعمال الرصد اللازمة. وينبغي تجنب التخلص من مياه الاختبار الهيدروستاتيكي في المياه الساحلية الضحلة.

معالجة المياه المستعملة الناتجة عن العمليات الصناعية

تتضمن تقنيات معالجة المياه المستعملة الناتجة عن العمليات الصناعية والواردة في هذا القسم الفصل عند المصدر والمعالجة المسبقة لتيار المياه المركزة. وتتضمن الخطوات النموذجية لمعالجة المياه المستعملة ما يلي: مصافي الشحوم أو الكاشطات أو التعويم بالهواء المذاب أو أجهزة فصل الزيت والماء لفصل الزيوت والمواد الصلبة القابلة للطفو؛ والترشيح لفصل المواد الصلبة القابلة للترشيح؛ ومساواة التدفق والحمل؛ والترسيب لتقليل المواد الصلبة المعلقة باستخدام المروقات؛ والمعالجة البيولوجية، في العادة المعالجة الهوائية، لتقليل المادة العضوية القابلة للذوبان (BOD)؛ وكلورة النفايات السائلة في حالة الحاجة إلى التطهير؛ وإزالة المياه والتخلص من البقايا في مواقع دفن معينة للنفايات الخطرة. وربما تكون هناك حاجة إلى ضوابط هندسية لما يلي (1) احتواء ومعالجة المواد العضوية المتطايرة المنصلة من عمليات الوحدات المختلفة في نظام معالجة المياه المستعملة (مياه الصرف)، (2) الإزالة المتقدمة للمعادن باستخدام الترشيح الغشائي أو أي تقنيات معالجة فيزيائية/كيميائية أخرى، (3) إزالة المواد العضوية العنيدة والأكسجين الممتص كيميائياً غير القابل للتدرك البيولوجي باستخدام الكربون المنشط أو الأكسدة الكيميائية المتقدمة، (3) خفض سمية النفايات السائلة باستخدام التقنيات المناسبة (مثل

النفايات والمواد المصاحبة

لا تولد عمليات إنتاج الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم المدارة بشكل جيد كميات كبيرة من النفايات الصلبة أثناء التشغيل المعتاد. وتعد أكثر النفايات الصلبة أهمية المحفزات المستهلكة، الناتجة من استبدالها أثناء الفترات المحددة لإعداد الوحدة للعمليات التالية والمنتجات المصاحبة.

تشمل الاستراتيجيات الموصى بها للتعامل مع المحفزات المستهلكة ما يلي:

- الإدارة الجيدة بالموقع، بما في ذلك غمر المحفزات المستهلكة تلقائياً للاشتعال في المياه أثناء التخزين المؤقت والنقل لتجنب التفاعلات الطارد للحرارة غير الخاضعة للمراقبة؛
- الإدارة خارج الموقع من قبل شركات متخصصة يمكنها استعادة المعادن الثقيلة (أو المعادن النفيسة)، من خلال عمليات الاستعادة أو إعادة التدوير، حيثما كان ممكناً، أو التعامل مع المحفزات المستهلكة وفقاً لتوصيات التعامل مع النفايات الصناعية الواردة في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة.

تشمل الاستراتيجيات الموصى بها للتعامل مع المنتجات غير المطابقة للمواصفات تدويرها في وحدات إنتاج محددة لإعادة استخدامها أو التخلص منها. والإرشادات المعنية بتخزين النفايات الخطرة وغير الخطرة، ونقلها، والتخلص منها واردة في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة.

إنتاج الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي

تنتج عملية التكسير البخار كمية محدودة من النفايات الصلبة، لا سيما الحمأة العضوية، والمحفزات المستهلكة، والمجففات المستهلكة، والكوك. ويجب معالجة تلك النفايات، كل على حدة،

حيث يمكن إعادة تدويرها، أو استعادتها، أو إعادة استخدامها بعد معالجتها. أو ربما يتم حرقها أو دفنها. ويمكن إعادة تجديد مجففات المنخل الجزيئي ومحفزات هدرجة الأسيتيلين وإعادة استخدامها.

إنتاج العطريات

لا يتم إنتاج أي نفايات خطرة أثناء العمليات الاعتيادية، كما يتم استعادة جميع خام التغذية تقريباً إلى منتجات قيمة، أو كغاز وقود. وتشمل أهم النفايات الصلبة التي يتم إنتاجها وطرق معالجتها والتخلص منها ما يلي:

- يتم معالجة المحفز المستهلك في عملية هدرجة الطور السائل أو الغازي للأوليفينات/الأوليفينات الثنائية والكبريت لفصل المعادن القيمة لإعادة استخدامه؛
- يتم التخلص من الطفلة الناتجة من إزالة الأوليفينات بدفنها أو حرقها؛
- المواد الممتازة الناتجة من عمليات فصل الزيولين التي تتكون من الألومينا أو المناخل الجزيئية، يتم التخلص منها عن طريق دفنها؛
- الحمأة / مواد البلمرة الصلبة المسترجعة من معدات عملية التصنيع أثناء أعمال الصيانة، يتم حرقها أو استخدامها في الموقع كمصدر وقود؛
- المواد الملوثة بالزيت أو الحمأة المزيطة (من المذيبات، والمعالجة البيولوجية، والترشيح المائي) يتم حرقها مع استعادة الحرارة المصاحبة.

إنتاج المركبات المؤكسجة

الفورمالدهايد

تنتج عمليات الفضة والأكسيد كميات لا تُذكر من النفايات الصلبة في ظل ظروف التشغيل العادية. ويمكن إعادة تجديد

تشمل النفايات الصلبة الناتجة من عمليات تصنيع إسترات الأكريليك محفزات الأكسدة المستهلكة المخلفة من استبدالها في الأوقات المحددة للتجهيز للعمليات التالية، وتحتوي على الزموت، والموليبدوم، والفاناديوم، وكميات صغيرة من التنجستن، والنحاس، والتيليريوم، والزرنيخ، محمولة على قشور من السيليكا والبوليمر. ويتم جمعها أثناء عمليات صيانة الأعمدة، ووحدات الإنصال، والأوعية، والأنابيب.

إنتاج المركبات المنتجة

أكريلونتريل¹⁴

يتم إنتاج المنتج المصاحب سيانيد الهيدروجين في مفاعل الأكريلونتريل ويمكن استعادته كمنتج علوي من سلسلة التنقية. ويتم إعادة استخدام سيانيد الهيدروجين أو تحويله في الموقع إلى منتجات أخرى.

ويتم إنتاج المنتج المصاحب أسيتونتريل في مفاعلات الأكريلونتريل ويتم فصله كمنتج علوي من عمود جهاز الإنصال. كما يوجد أيضاً في ذلك التيار سيانيد هيدروجين. ويتم إنتاج كبريتات الأمونيوم كمنتج مصاحب في منطقة التسقية الخاصة بعملية التصنيع. ويتم تفاعل الأكسدة النشادرية في مفاعلات الطبقة السائلة واحتجاز المحفز في المفاعلات باستخدام مجموعة من الدوامات، إلا أنه يفقد بعض المحفز ويخرج من عملية التصنيع عن طريق نظام التسقية.

تشمل استراتيجيات التعامل الموصى بها ما يلي:

- تحقيق أقصى استفادة من إعادة استخدام سيانيد الهيدروجين، والأسيتونتريل، ومنتجات كبريتات الأمونيوم الثانوية؛

جميع المحفزات المستهلكة من المفاعلات والغازات المنبعثة من الأكسدة تقريباً. وربما حدث تراكم محدود للبارا فورمالدهايد الصلبة (خاصة في النقاط الباردة بالمعدات والأنابيب) حيث تزال أثناء أعمال الصيانة. ويمكن تجديد المرشحات المستهلكة من تنقية منتجات الفورمالدهايد. وفي عملية الأكسدة يتم إرسال سائل نقل الحرارة المستهلك في أكثر الأحوال إلى وحدة استرجاع (لإعادة تدويره) أو حرقه.

أكسيد الإيثيلين/غليكول الإيثيلين

يتم إرسال محفز أكسيد الإيثيلين المستهلك، الذي يتكون من فضة معدنية موزعة بدقة على ناقل صلب (مثل الألومينا)، إلى وحدة استرجاع خارجية لاستعادة الفضة القيمة. وبعد استعادة الفضة، يلزم التخلص من الناقل الخامل.

ويمكن أن يعاد استخدام البقايا السائلة للغليكول الثقيل كما هي أو تجزئتها لإنتاج غليكولات قابلة للتسويق، بغرض تقليل حجم المادة التي يتم التخلص منها.

ويمكن تقطير البقايا السائلة في شعبة استعادة أكسيد الإيثيلين لإنتاج الغليكولات ذات القيمة وبقايا ثقيلة تحتوي على أملاح (إما للبيع أو للحرق). كما يمكن إعادة استخدام التيار دون تقطير.

حمض التيريفثاليك/تيريفثالالات ثنائي الميثيل

تنتج كميات محدودة من حمض التيريفثاليك وتيريفثالالات ثنائي الميثيل غير النقي أثناء بدء التشغيل وإيقاف التشغيل، أو من عمليات الصيانة. إضافة إلى ذلك، يمكن أن تتكون منتجات شبه صلبة كرواسب في عمليات التقطير. ويمكن حرق تلك النفايات.

إسترات الأكريليك

¹⁴ EIPPCB BREF (2003)

إنتاج المركبات المهلجنة¹⁵

تولد عملية تصنيع ثنائي كلوريد الإيثيلين/مونومر كلوريد الفينيل بقايا سائلة (منتجات ثانوية) مستخلصة من سلسلة تقطير ثنائي كلوريد الإيثيلين. وهذه البقايا عبارة عن مزيج من الهيدروكربونات المكثورة، تتألف من مركبات أثقل من ثنائي كلوريد الإيثيلين (مثل المركبات الحلقية أو العطرية المكثورة) ومركبات خفيفة (هيدروكربونات مكثورة أحادية وثنائية الكربون بدرجات غليان أقل من ثنائي كلوريد الإيثيلين). بقايا يزيد محتواها من الكلور على 60 في المائة من وزنها، يمكن استعادتها كما يلي:

- خامات تغذية للمذيبات المكثورة مثل رباعي كلوريد الكربون ورباعي كلورو الإيثيلين؛
- كلوريد هيدروجين غازي لإعادة استخدامه في أجهزة الكلورة الأكسجينية؛
- محلول حمض هيدروكلوريك قابل للتسويق.

تشمل النفايات الصلبة الرئيسية التي تنتجها وحدات تصنيع ثنائي كلوريد الإيثيلين/مونومر كلوريد الفينيل محفزات الكلورة الأكسجينية المستهلكة، وبقايا الكلورة المباشرة، والكوك. كما تنشأ نفايات عامة أيضاً من حمأة معالجة المياه المستعملة، وحمأة الصهاريج / الأوعية، وأعمال الصيانة. وتشمل تدابير التعامل الموصى بها ما يلي:

- محفز الكلورة الأكسجينية المستهلك يزال إما بصفة مستمرة (عن طريق احتجاز الدقائق في مفاعلات الطبقة السائلة) أو دورياً (عند استبدال مفاعلات الطبقة المثبتة المستنفدة). وتبعاً للعملية، يسترجع المحفز في هيئة جافة أو رطبة، بعد ترسيب و/أو ترشيح المياه المستعملة. تمتز

- حرق سيانيد الهيدروجين، في حالة عدم إمكانية استعادته، في مشعلة أو محرقة؛
- استعادة الأسيوتونتريل الخام من الوحدة الرئيسية لإجراء تنقية إضافية له. وإذا لم تكن الاستعادة ممكنة من الناحية العملية، يجرى حرق تيار سائل الأسيوتونتريل الخام أو مزج الأسيوتونتريل الخام مع تيار منفس جهاز الامتصاص لحرقة (مع استعادة الطاقة)؛
- استعادة كبريتات الأمونيوم على هيئة بلورات، أو تحويلها إلى حمض كبريتيك، حيثما كانت الاستعادة غير ممكنة؛
- فصل دقائق المحفز عن طريق الترسيب أو الترشيح والمعالجة بالحرق أو التخلص منها بدفنها؛
- تقليل البقايا الثقيلة عن طريق التقليل من تكون الدقائق وفقدان المحفز، وتجنب تدرك المنتجات عن طريق استخدام ظروف تشغيل معتدلة وإضافة مواد مثبتة؛
- تجميع البقايا الثقيلة من رواسب عمود جهاز الإنصال و/أو من نظام التسقية (التسقية الأساسية) إضافة إلى دقائق المحفز، ثم إجراء حرق في الموقع أو خارجه بعد ذلك.

كابرولاكتام

يتم الحصول على المنتج الثانوي كبريتات الأمونيوم من كل من عمليتي الأكسدة والمعادلة. وعادة ما يستخدم كسماد.

ثنائي أيزوسيانات التولوين

يعاد تدوير محفز الهدرجة المسترجع بعد الطرد المركزي. ويتم تصريف جزء منه من عملية التصنيع ويمكن إعادة تجديده لدى شركات متخصصة، أو حرقة أو معالجته معالجة مسبقة قبل التخلص منه نهائياً. كما يتم، في العادة، حرق النفايات العضوية الناتجة من تصنيع ثنائي نثرو التولوين، وتولوين ثنائي الأمين وثنائي أيزوسيانات التولوين.

¹⁵ EIPPCB BREF (2003)

1.2 الصحة والسلامة المهنية

تتمثل المخاطر الخاصة بالصحة والسلامة المهنية التي تحدث أثناء إنشاء وإيقاف تشغيل منشآت تصنيع الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم مع المخاطر التي تحدث في المنشآت الصناعية الأخرى، وقد تم مناقشة طرق التعامل معها في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة.

ويجب تحديد قضايا الصحة والسلامة المهنية المرتبطة تحديداً بالمنشأة بناء على تحليل السلامة الوظيفية أو التقييم الشامل للمخاطر أو الأخطار، بالاستعانة بمنهجيات محققة مثل دراسة تحديد المخاطر [HAZID]، أو دراسات المخاطر وإمكانات التشغيل [HAZOP]، أو التقييم الكمي للمخاطر [QRA].

وكنهج عام، يجب أن يتضمن التخطيط لإدارة الصحة والسلامة اعتماد نهج منهجي ومنظم لمنع ومكافحة المخاطر البدنية، والكيميائية، والبيولوجية، والإشعاعية على الصحة والسلامة المبينة في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة.

وتتضمن أكبر المخاطر المتعلقة بالصحة والسلامة المهنية والتي تبرز أثناء مرحلة تشغيل منشآت تصنيع الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم، ويتصدرها ما يلي:

- سلامة العمليات التصنيعية

- المخاطر الكيميائية

ويجب التعامل مع المخاطر الرئيسية وفقاً للنظم وأفضل الممارسات الدولية (مثل توصيات منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي¹⁶، توجيهات EU Seveso II

¹⁶ OECD, Guiding Principles for Chemical Accident Prevention, Preparedness and Response, Second Edition (2003)

كميات محدودة أو أثرية من المركبات العضوية الكلورية الثقيلة (مثل الديوكسينات) على المحفز المخلف؛ وتحدد تركيزات تلك الملوثات طريقة التخلص منها (بالحرق أو الدفن غالباً)؛

- تكون بقايا الكلورة المباشرة في العادة إما خالصة أو على هيئة أملاح حديد مختلطة غير عضوية. وفي عمليات الكلورة التي تتم في درجات حرارة مرتفعة، تسترجع البقايا مع المركبات العضوية الثقيلة كمواد صلبة معلقة. وفي عمليات الكلورة التي تتم في درجات حرارة منخفضة، تسترجع البقايا مع المياه المستعملة وتحتاج إلى ترسيب المادة القلوية قبل الفصل بواسطة الترسيب أو الترشيح، مع محفز الكلورة الأكسجينية المستهلك على الأرجح؛

- يتكون الكوك بواسطة التكسير الحراري لثنائي كلوريد الإيثيلين ويحتوي على هيدروكربونات مكلورة متبقية، على الرغم من عدم احتوائه على الديوكسين/فيوران ثنائي البنزين متعدد الروابط الكلورية. ويتم إزالة الكوك من مونومر كلوريد الفينيل بواسطة الترشيح. كما يتولد أيضاً من إزالة الكوك من قسم التكسير؛

- قد تتضمن التنقية النهائية لمونومر كلوريد الفينيل معادلة الحموضة باستخدام الكلس. ويتولد عن ذلك نفايات من الكلس المستهلك الذي يلزم التخلص منه.

الضوضاء

تشمل المصادر التي من المعتاد أن تنبعث منها الضوضاء الآلات الدوارة كبيرة الحجم، مثل المكابس والتوربينات، والمضخات، والمحركات الكهربائية، ومبردات الهواء، والسخانات النارية، والمشاعل، وتفريغ الضغط في حالات الطوارئ. تتوفر الإرشادات المعنية بمكافحة الضوضاء وتقليلها في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة.

والحرائق الناتجة عن الانطلاق العرضي للمنتجات من بين الحوادث الرئيسية المسجلة في منشآت تصنيع الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم. ومن شأن تلك الحوادث أن تعرض العمال، وربما المجتمعات المحلية المحيطة، لحوادث تعرض حاد، وذلك تبعاً لكميات وأنواع الكيماويات الخطرة، والمتطايرة، والملتهبة المنطلقة بشكل عرضي.

يمكن التقليل من خطر انفجار سحب الغاز باتباع التدابير التالية:

- الاكتشاف المبكر لحوادث الانطلاق من خلال تركيب وحدات اكتشاف التسرب وأجهزة أخرى؛
- الفصل بين مناطق التصنيع، ومناطق التخزين، ومناطق المرافق، والمناطق الآمنة، واعتماد مسافات الأمان¹⁹.
- إزالة مصادر الإشعاع المحتملة؛
- مراقبة العمليات والإجراءات وتجنب خلط الغازات الخطرة؛
- إزالة أو تخفيف الغاز المنطلق وحصر المناطق المتأثرة بنقص الاحتواء؛
- وضع خطة محددة لإدارة الطوارئ، وتنفيذها، والحفاظ عليها، بحيث توفر تلك الخطة تدابير يجري تطبيقها في حالات الطوارئ لحماية كل من عمال التشغيل والمجتمعات المحلية من الانطلاقات المحتملة للمنتجات السامة.

كما ترتبط أخطار الحرائق والانفجارات أيضاً بتفاعلات الأكسدة (مثل تفاعل أكسدة البروبيلين) والتعامل مع المنتجات. ويجب استخدام المفاعلات التي تم تركيبها وفقاً لمعايير

¹⁹ يمكن أن تستمد تلك المسافات من تحليلات السلامة التي تخص المنشأة تحديداً، مع مراعاة وقوع المخاطر أو من واقع المعايير أو الإرشادات المطبقة (مثل، NFPA ، API).

USA EPA Risk Management Directive¹⁷ و
(Program Rule)¹⁸.

سلامة العمليات التصنيعية

يجب تطبيق برامج سلامة العمليات التصنيعية، نظراً للخصائص المرتبطة بتلك الصناعة تحديداً مثل التفاعلات الكيميائية المعقدة واستخدام المواد الخطرة (مثل المركبات السامة، المتفاعلة، سريعة الالتهاب، أو المتفجرة)، وتفاعلات التصنيع العضوي متعددة الخطوات. تشمل إدارة سلامة العمليات التصنيعية الإجراءات التالية:

- اختبار المخاطر البدنية للمواد والتفاعلات؛
- دراسات تحليل المخاطر لمراجعة الممارسات الكيميائية والهندسية في العمليات التصنيعية، بما في ذلك الديناميكيات الحرارية والحركية؛
- مراجعة الصيانة الوقائية والسلامة الميكانيكية للمعدات والمرافق المستخدمة في عملية التصنيع؛
- تدريب العمال؛
- وضع تعليمات تشغيل وإجراءات استجابة للطوارئ.

الحرائق والانفجارات

ترتبط أهم التأثيرات على السلامة بمناولة وتخزين الكميات الكبيرة من منتجات الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم الملتهبة وشديدة الالتهاب (مثل الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي، والعطريات، وميثيل ثلاثي بيوتيل الإيثير، وأكسيد الإيثيلين، وإسترات الأكريليك، وحمض الأكريليك) في درجات الحرارة والضغط المرتفعة، والغازات القابلة للاشتعال، والكيماويات المستخدمة في عمليات التصنيع. وتعد الانفجارات

¹⁷ EU Council Directive 96/82/EC, so-called Seveso II Directive, extended by the Directive 2003/105/EC.
¹⁸ EPA, 40 CFR Part 68, 1996 — Chemical accident prevention provisions

ويتم تثبيط حمض الأكريليك باستخدام اثير الهيدروكينون أحادي الميثيل، الذي ينشط في وجود الهواء. وهو سهل الالتهاب إذا ما أفرط تسخينه. ويجب تخزينه في صهاريج من الصلب الذي لا يصدأ، وسط جو به 5-21 في المائة أكسجين، في درجة حرارة من 15-21 درجة مئوية، لتجنب فرط التسخين أو التجمد. ومن شأن تدوير حمض الأكريليك المجمد أن يؤدي إلى حدوث بلمرة غير محكمة؛ ومن ثم، يجب إجراء التدوير في ظل ظروف تحت السيطرة باستخدام أنظمة تدفئة معتدلة.

24 الأكريلونتريل وسيانيد الهيدروجين

تتطلب الخصائص الخطرة لهذين المركبين مراعاة اعتبارات سلامة محددة في تصنيعها، وتخزينها، ومناولتها. ونظراً لطبيعتها التفاعلية والسامة، لا يمكن تخزين سيانيد الهيدروجين لفترات تمتد لأكثر من بضعة أيام. فإذا لم يتم بيع المادة أو استخدامها، يجب حرقها. ومن ثم، يجب ضمان توفر القدرة على تدمير سيانيد الهيدروجين المنتج بأكمله. ويمكن للأكريلونتريل أن يتبلر ذاتياً إذا ما وجدت مبدئات البلمرة، وهو قابل للالتهاب. وعليه، يجب إضافة عوامل مثبتة إلى المنتج، مع اتخاذ التدابير التي من شأنها منع الدخول العرضي للشوائب التي يمكنها أن تؤدي إلى حدوث تفاعل قوي أو تحفز التفاعل غير المحكوم.

التصميم المناسبة²⁰ ، على سبيل المثال للتعامل مع المزيج القابل للانفجار لمساحيق المنتجات (مثل حمض التيريفثاليك / تيريفثالالات ثنائي الميثيل) مع الهواء.

أكسيد الإيثيلين

يعد أكسيد الإيثيلين ساماً ويسبب السرطان لدى الإنسان، ويعد غاز أكسيد الإيثيلين قابلاً للالتهاب، حتى لو لم يتم مزجه بالهواء، ويمكن أن يتحلل ذاتياً محدثاً انفجاراً. ويتطلب أكسيد الإيثيلين، نظراً لخصائصه الكيميائية، العديد من التقنيات لمنع حدوث أي أنواع من الفقد. وبصفة خاصة، يجب أن يعمل تصميم التخزين والتحميل لأكسيد الإيثيلين/غليكول الإيثيلين على منع دخول الهواء أو الشوائب التي من شأنها التفاعل بصورة خطيرة مع أكسيد الإيثيلين، ومنع حدوث تسرب، وتضمين نظام لإعادة الأبخرة عند تحميل أكسيد الإيثيلين لتقليل التيارات الغازية التي تحتاج إلى التعامل معها.

إسترات الأكريليك

تعد عملية أكسدة البروبيلين خطوة خطيرة، نظراً لقابلية الالتهاب بصورة أساسية، وهو ما يستوجب التعامل معها بعناية²¹ . ويجب أيضاً تصميم عمليات تخزين ونقل حمض وإسترات الأكريليك والتعامل معها بعناية، نظراً لوجود مخاطر انفجار تصاحب حدوث تفاعل بلمرة غير محكوم.²² ، 23

²⁰ NFPA 654: Standard for the Prevention of Fire and Dust Explosions from the Manufacturing, Processing, and Handling of Combustible Particulate Solids

²¹ 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)
²² Acrylic acid - A summary of safety and handling, 3rd Edition (2002); Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers, ICSHAM
²³ Acrylate esters – A summary of safety and handling, 3rd Edition, 2002 ; Intercompany

والهيدروجين، وحمض النيتريك، وأكاسيد النيتروجين، وثنائي نترتو التولوين، والتولوين، الخ.

ويجب تجنب ملامسة الماء والمركبات الأساسية مثل الصودا الكاوية، والأمينات، أو أي مواد أخرى مماثلة، نظراً لأن تفاعلها مع ثنائي أيزوسيانات التولوين يولد حرارة وثنائي أكسيد كربون. وقد يؤدي تحرر ثاني أكسيد الكربون في الأوعية أو خطوط النقل المغلقة أو المقيدة بإحكام إلى انفجارها بصورة عنيفة. وتشمل تدابير تقليل المخاطر ما يلي:

- تخزين ثنائي أيزوسيانات التولوين في بيئة جافة باستخدام النيتروجين الجاف أو وسادة هواء جاف؛
- سد وتغطية كل المواسير من وإلى صهاريج التخزين؛
- المحافظة على كل التركيبات ووصلات المواسير وتخزينها في بيئة جافة؛
- تجنب الإغلاق المحكم لأي حاوية خاصة بثنائي أيزوسيانات التولوين التي تلوّثت، أو يشك في تلوّثها بالماء؛
- ضمان عدم تسخين ثنائي نترتو التولوين النقي، المغسول، فوق 20 درجة مئوية لتجنب مخاطر تحلله؛
- مناوله الفوسجين بعناية فائقة، كما يلي:
 - احتواء جميع العمليات الخاصة بالفوسجين في مبان مغلقة؛
 - تركيب حساسات للفوسجين لرصد التركيزات الداخلية؛
 - في حالة اكتشاف وجود آثار للفوسجين، يجب جمع ومعالجة الهواء الداخلي الملوث بالفوسجين (عن طريق الغسل القلوي)؛
 - تركيب نظام حاجب من بخار الأمونيا يحيط بوحد الفوسجين. وتضاف الأمونيا إلى البخار لكي تتفاعل

يعد النيتروبنزين مادة سامة جداً، وتنتج عن عملية تصنيعه مواد ثانوية سامة جداً (مثل النيتروفينولات وحمض البكريك). وفي الأماكن التي يوجد بها تركيزات مرتفعة من الأبخرة (<1 جزء في المليون)، يجب استخدام أقتعة وجه كاملة مزودة بحاوية بخار عضوي أو أجهزة تنفس مزودة بالهواء.

وينطوي إنتاج النيتروبنزين على مخاطر نشوب حرائق ووقوع انفجارات شديدة، ترتبط بإمكانية حدوث تفاعلات نيترة غير محكومة²⁶ وقابلية انفجار المنتجات الثانوية المنتجة، مثل ثنائي وثلاثي النيتروبنزين، والنيتروفينولات، وحمض البكريك. ويجب ضمان دقة تصميم الدقيق مفاعل النيترة والتحكم به. وينبغي أثناء التقطير والتنقية، الحيلولة دون درجات الحرارة المرتفعة، والتركيزات العالية للمنتجات الثانوية، والتلوث بالأحماض والقواعد القوية ونواتج التآكل، لتقليل مخاطر وقوع انفجارات²⁷.

ثنائي أيزوسيانات التولوين²⁸

يتضمن تصنيع ثنائي أيزوسيانات التولوين عدداً كبيراً من المواد الخطرة، بعضها بكميات كبيرة مثل الكلور، وتولوين ثنائي الأمين، وأول أكسيد الكربون، والفوسجين،

²⁵ IPCS (International Programme on Chemical Safety), Environmental Health Criteria 230, Nitrobenzene. متاح على الموقع <http://www.inchem.org/>

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

²⁷ Japan Science and Technology Agency (JST), Failure knowledge database, Explosion at a nitrobenzene distillation column due to the lowering of reduced pressure from power failure. <http://shippai.jst.go.jp/en/Search>
²⁸ EIPPCB BREF (2003)

- عدم وضع صهاريج التخزين بالقرب من تجهيزات تحمل مخاطر نشوب حريق أو حدوث انفجار؛
- يفضل التخزين المبرد عند تخزين كميات كبيرة من المنتجات حيث أن الانطلاق الأولي في حالة حدوث عطب في المواسير أو الصهاريج سيكون أقل منه في أنظمة التخزين المضغوطة؛
- من بين إجراءات التخزين البديلة المستخدمة تحديداً مع مونومر كلوريد الفينيل السائل، التخزين المبرد والتخزين تحت الأرض. ويتطلب التخزين تحت الأرض اعتبارات خاصة فيما يتعلق بتصميم الصهريج والرصد البيئي للتعامل مع احتمالات تلوث التربة والمياه الجوفية.

ويجب التعامل عندئذ مع احتمالات التعرض للمواد والكيماويات أثناء عمليات وحدة التصنيع الروتينية وأعمال الصيانة استناداً إلى تحليل السلامة الوظيفية ودراسات الصحة الصناعية، وبالتوافق مع إرشادات الصحة والسلامة المهنية الواردة في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة.

1.3 صحة وسلامة المجتمع المحلي

تحدث أهم المخاطر على صحة وسلامة المجتمع التي ترتبط بمنشآت تصنيع الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم أثناء مرحلة التشغيل وتشمل التهديدات الناتجة عن الحوادث الكبيرة المرتبطة بإمكانية نشوب حرائق أو وقوع انفجارات في العمليات التصنيعية أو أثناء مناولة المنتج ونقله خارج مرفق التصنيع. وتقدم فيما يلي إرشادات بشأن التعامل مع تلك القضايا، وكذلك في الأقسام ذات الصلة في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة، وتشمل ما يلي: سلامة حركة المرور، ونقل المواد الخطرة، والاستعداد للطوارئ والتصدي لها.

مع الفوسجين في حالة انطلاقه. ويعد احتواء المبنى نهجا بديلا.

المخاطر الكيميائية

في حالة انطلاق الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم، يمكن أن يتعرض الأفراد إلى تركيزات تشكل خطورة على الصحة والحياة. كما توجد مركبات سامة ومسرطنة (مثل العطريات، والفورمالدهايد، وأكسيد الإيثيلين، والأكريلونتريل، وسيانيد الهيدروجين، والنيتروبنزين، وثنائي أيزوسيانات التولوين، وكلوريد الفينيل، 1،2 ثنائي كلورو الإيثان، ورباعي كلوريد الكربون، والمكونات المرتبطة بالديوكسين، بصفة أساسية فيوران ثنائي البنزين ثنائي الروابط الكلورية المتولد من تفاعل الكلورة الأكسجينية) في عملية التصنيع ومخزنة بالموقع.

ويجب تطبيق التدابير والإجراءات التالية:

- تركيب أجهزة اكتشاف للغاز في مناطق الخطر، حيثما كان ممكناً؛
- تجنب جميع حوادث الانسكاب وأخذ كافة الاحتياطات لمكافحتها والتقليل منها؛
- توفير التهوية المناسبة في جميع المناطق التي يتم فيها مناولة المنتجات الخطرة والسامة؛
- يجب توفير وسائل انتزاع الهواء وترشيحه في جميع المناطق الداخلية التي يمكن يتولد فيها انبعاثات أو غبار.

ويجب العمل على التقليل من احتمالات الانبعاثات السامة الناتجة من مناولة وتخزين المنتجات الخطرة، والمضغوطة، والمبردة، والسائلة، من خلال اعتماد التدابير التالية:

2.0 مؤشرات الأداء ورصده

2.1 البيئة

الإرشادات بشأن الانبعاثات والنفائات السائلة

يقدم الجدولان 1 و 2 الإرشادات بشأن الانبعاثات والنفائات السائلة لهذا القطاع. وتشرح القيم الإرشادية الخاصة بالانبعاثات والنفائات السائلة الناتجة عن العمليات في هذا القطاع بوضوح الممارسة الصناعية الدولية الجيدة كما هي واردة في المعايير ذات الصلة للبلدان التي لديها أطر تنظيمية معترف بها. كما يمكن تطبيق هذه الإرشادات في ظروف التشغيل العادية داخل المنشآت المصممة والمشغلة على نحو ملائم من خلال تطبيق أساليب منع التلوث والسيطرة عليه والتي تم تناولها بالمناقشة في الأقسام السابقة من هذه الوثيقة.

إن الإرشادات المعنية بانبعاث الملوثات تنطبق على الانبعاثات الناتجة عن عمليات التجهيز. وتعالج الإرشادات العامة بشأن **البيئة والصحة والسلامة** الإرشادات الخاصة بانبعاث الملوثات من مصادر الاحتراق المرتبطة بأنشطة توليد الطاقة البخارية والكهربائية من مصادر لها قدرة تساوي أو تقل عن 50 ميغاواط حراري؛ أما انبعاثات مصادر الطاقة الأكبر فتعالجها الإرشادات بشأن **البيئة والصحة والسلامة الخاصة بالطاقة الحرارية**. كما تبين الإرشادات العامة بشأن **البيئة والصحة والسلامة** أيضاً المبادئ التوجيهية حول اعتبارات البيئة المحيطة استناداً إلى الحمل الكلي للانبعاثات.

وتنطبق الإرشادات بشأن النفائات السائلة على التصريف المباشر للنفائات السائلة المعالجة في المياه السطحية من أجل الاستخدام العام. ويمكن تحديد مستويات التصريف الخاصة بالموقع بناء على مدى توفر وظروف استخدام الأنظمة العامة لتجميع ومعالجة مياه الصرف الصحي أو، إن كان تصريفها

ويجب أن يتضمن تصميم منشآت التصنيع تدابير وقائية للتقليل من المخاطر على المجتمع المحلي ومكافحتها، من خلال التالي:

- تحديد حالات الحوادث المعقولة الناتجة عن عيب في التصميم؛
- تقييم أثر الحوادث المحتملة على المناطق المحيطة؛
- الاختيار السليم لموقع وحدة التصنيع من حيث المستقبلات المحلية، والأحوال الجوية (مثل اتجاهات الرياح السائدة)، والموارد المائية (مثل التهديدات التي تواجه المياه الجوفية) وتحديد مسافات الأمان بين المنشآت والمناطق السكنية أو التجارية أو الصناعية الأخرى؛
- تحديد تدابير وإجراءات الوقاية والتخفيف من الآثار اللازمة لتفادي تلك المخاطر أو التقليل منها؛
- توفير المعلومات للمجتمعات المحلية وإشراكها في خطط الاستعداد للطوارئ والاستجابة لها وإجراء التدريبات ذات الصلة في حالة وقوع حادثة كبرى.

وتتمثل الآثار الواقعة على صحة المجتمع المحلي وسلامته أثناء إيقاف تشغيل وحدات تصنيع الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم مع تلك التي تحدث مع معظم المنشآت الصناعية الكبيرة، وقد تم تناولها بالعرض في الإرشادات العامة بشأن **البيئة والصحة والسلامة**. وتشمل تلك الآثار، من بين ما تشمل، سلامة النقل والتخلص من مخلفات الهدم التي قد تتضمن مواد خطرة، وغيرها من الآثار المرتبطة بالظروف المادية ووجود المواد الخطرة بعد التخلي عن الموقع.

عيار	عيار	عيار
2	مليغرام/م ³	أكسيد الإيثيلين
2	مليغرام/م ³	سيانيد الهيدروجين
5	مليغرام/م ³	كبريتيد الهيدروجين
5	مليغرام/م ³	النيتروبنزين
2	مليغرام/م ³	كبريتيد عضوي ومركباتان
10	مليغرام/م ³	فينولات، كريزولات، زايولات (كفينول)
0.1	مليغرام/م ³	كابرولاكتام
0.1	نانوغرام مكافئ سمي/م ³ عياري	ديوكسينات/فيورانات
أ. جاف 273 كلفن (0° مئوية)، 101.3 كيلو باسكال (1 ضغط جوي)، 6% O ₂ للوقود الصلب؛ 3% O ₂ للوقود السائل أو الغازي.		

استخدام الموارد، واستهلاك الطاقة، وتوليد الانبعاثات والنفايات

الجدول 3 يقدم أمثلة لمؤشرات استهلاك الموارد والطاقة للمنتجات الرئيسية، بينما يقدم الجدول 4 أمثلة لمؤشرات توليد الانبعاثات والنفايات. والقيم المعيارية للصناعة متاحة لأغراض المقارنة فقط وعلى المشروعات الفردية أن تستهدف التحسين المستمر في هذه المجالات.

يتم مباشرة على المياه السطحية، يتم تحديد المستويات بناء على نظام تصنيف استخدام المياه المستقبلية كما هو موضح في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة. وينبغي تحقيق هذه المستويات بصرامة، فيما لا يقل عن 95 في المائة من وقت تشغيل المصنع أو الوحدة، بعد حسابها كنسبة من ساعات التشغيل السنوية. ويجب أن يرد في التقييم البيئي تبرير الحيد عن تحقيق هذه المستويات عند دراسة أوضاع مشروع محلي محدد.

الجدول 1 - إرشادات بشأن الانبعاثات في الهواء ^أ		
القيمة الإرشادية	الوحدة	الملوث
20	مليغرام/م ³ عيار	المادة الدفانقية
300	مليغرام/م ³ عيار	أكاسيد النيتروجين
10	مليغرام/م ³ عيار	كلوريد الهيدروجين
100	مليغرام/م ³ عيار	أكاسيد الكبريت
5	مليغرام/م ³ عيار	البنزين
5	مليغرام/م ³ عيار	1،2 ثاني كلورو الإيثين
5	مليغرام/م ³ عيار	كلوريد الفينيل
0.5 (حرق) 2 (غسل)	مليغرام/م ³ عيار	أكريلونيتريل
15	مليغرام/م ³ عيار	أمونيا
20	مليغرام/م ³ عيار	مركبات عضوية متطايرة
1.5	مليغرام/م ³ عيار	معادن ثقيلة (إجمالي)
0.2	مليغرام/م ³ عيار	زئبق ومركبات
0.15	مليغرام/م ³	الفورمالدهايد
150	مليغرام/م ³	إيثيلين

وينبغي أن يكون معدل تكرار الرصد بالقدر الكافي لتوفير بيانات تمثيلية للبارامترات [المعايير] الجاري رصدها. ويجب أن تجرى عمليات الرصد على أيدي أفراد مدربين وفقاً لإجراءات الرصد والاحتفاظ بالسجلات مع استخدام معدات معايرة ومصانة على نحو سليم. يجب تحليل بيانات الرصد ومراجعتها على فترات منتظمة ومقارنتها بالمعايير التشغيلية ليتسنى اتخاذ الإجراءات التصحيحية اللازمة. وتتوفر إرشادات إضافية عن الطرق المطبقة لأخذ العينات وتحليل الانبعاثات في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة.

جدول 3 - استهلاك الموارد والطاقة			
الصناعة المرجعية	الوحدة	البارامتر (المعيار)	المنتج
15-25	غيغا جول/طن متري إيثيلين	استهلاك الطاقة	الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي
		خام تغذية الإيثان	
		خام تغذية النافثا	
25-40	غيغا جول/طن متري إيثيلين	استهلاك الطاقة	الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي
		خام تغذية النافثا	
40-50	غيغا جول/طن متري إيثيلين	استهلاك الطاقة	الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي
خام تغذية زيت الغاز			
0.5-1	كجم/طن متري تغذية	البخار	العطريات
		الكهرباء	فورمالدهايد عملية الفضة/الأكسيد
100/200-225	كيلوات ساعة/طن متري فورمالدهايد	القدرة	مونومر كلوريد الفينيل
1.2-1.3	ميجاوات ساعة/طن متري مونومر كلوريد الفينيل	القدرة	مونومر كلوريد الفينيل
المصدر: (EIPPCB BREF (2003			

الجدول 2 - إرشادات بشأن النفايات السائلة		
القيمة الإرشادية	الوحدة	الملوث
9 - 6	وحدة معيارية	الهيدروجين (درجة الحموضة)
3≥	درجة مئوية	زيادة درجة الحرارة
25	مليغرام/ لتر	الأكسجين الحيوي الممتص ⁵
150	مليغرام/ لتر	الكيماويات القابلة للأكسدة
10	مليغرام/ لتر	نتروجين كلي
2	مليغرام/ لتر	فسفور كلي
1	مليغرام/ لتر	كبريتيد
10	مليغرام/ لتر	زيوت وشحوم
30	مليغرام/ لتر	مجموع المواد الصلبة المعلقة
0.1	مليغرام/ لتر	كادميوم
0.5	مليغرام/ لتر	كروم (كلي)
0.1	مليغرام/ لتر	كروم (سداسي التكافؤ)
0.5	مليغرام/ لتر	نحاس
2	مليغرام/ لتر	زنك
0.5	مليغرام/ لتر	رصاص
0.5	مليغرام/ لتر	نيكل
0.01	مليغرام/ لتر	زئبق
0.5	مليغرام/ لتر	فينول
0.05	مليغرام/ لتر	البنزين
0.05	مليغرام/ لتر	كلوريد الفينيل
1	مليغرام/ لتر	1,2 ثنائي كلورو الإيثان (ثنائي كلوريد الإيثيلين)
1	مليغرام/ لتر	هالوجينات عضوية قابلة للامتزاز السمية
يتم التحديد على أساس الحالة المحددة		

الرصد البيئي

يجب تطبيق برامج الرصد البيئي الخاصة بذلك القطاع للتعامل مع جميع الأنشطة التي تم تحديد أنها تحدث أثراً كبيراً محتملة على البيئة، أثناء العمليات العادية وفي الظروف المضطربة. ويجب أن تستند أنشطة الرصد البيئي إلى المؤشرات المباشرة وغير المباشرة المطبقة على مشروع بعينه للانبعاثات والنفايات السائلة واستخدام الموارد.

2.2 أداء الصحة والسلامة المهنية

إرشادات بشأن الصحة والسلامة المهنية

يجب تقييم أداء الصحة والسلامة المهنية بالمقارنة مع إرشادات التعرض المنشورة دولياً، والتي تشمل على سبيل المثال، قيمة الحد الأقصى المقبول للتعرض (TLV®) وإرشادات التعرض المهني ومؤشرات التعرض البيولوجي (BEIs®) المنشورة من قبل المؤتمر الأمريكي

باسف/اراشيغ.			
6/2	كجم/طن ثنائي أيزوسيانات التولوين	الأكسجين المتص كيميائياً/مجموع الكربون العضوي	ثنائي أيزوسيانات التولوين
15,10/24	كجم/طن ثنائي أيزوسيانات التولوين	نترات، نترت / كبريتات	
25-40	كجم/طن مونومر كلوريد الفينيل	بقايا سائلة	
10-20	كجم/طن مونومر كلوريد الفينيل	محفز أكسدة	مونومر كلوريد الفينيل
10-50	كجم/طن مونومر كلوريد الفينيل	أملاح حديد	
0.1-0.2	كجم/طن مونومر كلوريد الفينيل	كوك	

المصدر: EIPPCB BREF (2003)

الجدول 4 - توليد الانبعاثات، والنفايات السائلة، والنفايات/المنتجات المصاحبة			
المنتج	البارامتر (المعيار)	الوحدة	الصناعة المرجعية
الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي	الألكينات	طن/عام	2500
	أول أكسيد كربون، أكاسيد نيتروجين	"	200
	أكاسيد كبريت	"	600
	مركبات عضوية طيارة	كيلو غرام/طن متري إيثيلين	0.6-10
	تدفق المياه المستعملة	3/ساعة	15
العطريات	الفقد الكلي في الهيدروكربونات	% تغذية/ كيلو غرام/طن متري إيثيلين	0.3-0.5/5-15
	أكاسيد النيتروجين	كيلو غرام/طن خام تغذية	0-0.123
	ثاني أكسيد الكبريت	كيلو غرام/طن خام تغذية	0-0.146
أكريلونتريل	سيانيد الهيدروجين	كيلو غرام/طن أكريلونتريل	90-120
	أسيونتريل	كيلو غرام/طن أكريلونتريل	5-32
	كبريتات الأمونيوم	كجم/طن أكريلونتريل	115-200
كابرولاكتام عملية	كبريتات الأمونيوم	كابرولاكتام t/t	2.5-4.5

أخبراء الصحة المهنية الحكوميين (ACGIH)،²⁹ ودليل الجيب للمخاطر الكيميائية المنشورة من قبل المعهد الوطني الأمريكي للصحة والسلامة المهنية (NIOSH)،³⁰ وحدود التعرض المسموح بها (PELs) المنشورة من قبل الإدارة الأمريكية للصحة والسلامة المهنية (OSHA)،³¹ والقيم الإرشادية لحدود التعرض المهني المنشورة من قبل الدول

²⁹ متاح على المواقع التالية:

<http://www.acgih.org/TLV/>
<http://www.acgih.org/TLV/>
<http://www.acgih.org/store/>

³⁰ متاح على الموقع التالي:

<http://www.cdc.gov/niosh/npg/>

³¹ متاح على الموقع التالي:

http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992

الأعضاء في الاتحاد الأوروبي،³² أو ما يشابهها من مصادر.

معدلات الحوادث والوفيات

يجب أن تحاول المشروعات تقليل عدد الحوادث التي يتعرض لها العاملون (العاملين المباشرين أو عمال مقاولي الباطن) إلى حد الصفر، خاصة الحوادث التي من شأنها أن تؤدي إلى ضياع وقت العمل، أو مختلف درجات الإعاقة، أو حتى الوفيات. ويجب إجراء مقارنة معيارية بين المعدلات السائدة في المرفق وبين أداء المرافق الأخرى في هذا القطاع في البلدان المتقدمة من خلال الرجوع إلى المصادر المنشورة (مثل مكتب إحصاءات العمل الأمريكي وإدارة الصحة والسلامة بالملكة المتحدة)³³.

رصد الصحة والسلامة المهنية

يجب رصد بيئة العمل بحثاً عن الأخطار المهنية ذات الصلة بالمشروع المحدد. وينبغي تصميم الرصد والقيام به على أيدي متخصصين معتمدين³⁴ كجزء من برنامج رصد الصحة والسلامة المهنية. كما يجب على المنشآت الاحتفاظ بسجلات عن الحوادث والأمراض المهنية والأحداث والحوادث الخطرة. وتتوفر إرشادات إضافية عن برامج رصد الصحة والسلامة المهنية في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة.

³² متاح على الموقع التالي:

http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oel/

³³ متاح على الموقعين التاليين:

<http://www.bls.gov/iif/>

<http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm>

³⁴ يمكن أن يشمل المهنيون المعتمدون أخصائيي الصحة الصناعية المعتمدين، أو أخصائيي الصحة المهنية المسجلين، أو أخصائيي السلامة المعتمدين أو نظرائهم.

3.0 ثبت المراجع والمصادر الإضافية

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. Available at <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. Available at <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. Available at <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. Available at <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. Available at 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. Available at 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. Available at <http://www.ipcc.ch/activity/srccls/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. Available at <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc230.htm>

Japan Science and Technology Agency (JST). Failure knowledge database. Available at <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. Available at <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. Available at 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. Available at <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. Available at <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. Available at <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. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-1.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. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-1.info/>

US EPA. 40 CFR Part 68— Chemical accident prevention and provisions. Washington, DC: US EPA. Available at <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-1.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. Available at <http://www.nfpa.org/aboutthecodes/AboutTheCodes>

الملحق (أ): الوصف العام لأنشطة الصناعة

مئوية. ثم يتم إجراء ضغط غازي وتنظيف بالصودا الكاوية والأمينات لإزالة الغاز الحمضي وثاني أكسيد الكربون. وتتم عملية استخلاص المنتجات الأوليفينية وتنقيتها بالفصل على البارد. ثم ينقى الإيثيلين مرة أخرى لإزالة الإيثان عن طريق التقطير الاسترجاعي وإزالة الأسيتيلين عن طريق الهدرجة الحفزية. وتسمح المصانع المتكاملة باستعادة الطاقة. وتشمل العمليات المرتبطة بشكل مباشر بتصنيع الأوليفينات المعالجة المسبقة للمادة الملقمة، استخلاص أو هدرجة البيوتادين، التشريب الحراري أو المعالجة المائية للغازولين، وتركيز أو استخلاص البنزين، ومعالجة القار. وتتطلب مصانع الأوليفينات توفر القدرة على إشعال غازات العادم أثناء ظروف الاضطراب وبعض العمليات الدورية. وتتطلب الطبيعة القابلة للتطاير والالتهاب لخام التغذية / المنتجات مستوىً عاليًا من السلامة، مما ينتج عنه قلة الفقد الإجمالي للهيدروكربونات فوق الكسارة.

العطريات ³⁶

ينتج البنزين، والتولوين، والزايلين من ثلاثة خامات تغذية أساسية، وهي: صُلاحات (المنتجات المهذبة) التكرير، وغازولين التحلل الحراري بالكسارة البخارية، والبنزين الناتج من معالجة (تصنيع) قار الفحم (القار الفحمي). ويتطلب فصل العطريات عن غير العطريات وعزل المنتجات الخالصة استخدام عمليات فصل فيزيائي (مثل التقطير الأزيوتروبي، والتقطير الاسترجاعي، والاستخلاص من سائل إلى سائل، والبلورة بالتجميد، الامتزاز، وتكوين مركب BF₃/HF) وتحويل كيميائي للمنتج (مثل تحويل التولوين إلى البنزين

تمثل صناعة الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم الخطوة الأولى في صناعة البتروكيماويات. حيث تعمل صناعة الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم على تحويل منتجات التكرير، من خلال مجموعة من العمليات الفيزيائية والكيميائية إلى مجموعة متنوعة من الكيماويات الأساسية (الأولية) أو السائبة، في مصانع متكاملة تعمل عادة بصفة مستمرة. وتستخدم الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم بكميات هائلة كمواد خام في التصنيع اللاحق لكيماويات عالية القيمة (مثل المذيبات، والدائن، والأدوية). وتتألف عمليات تصنيع الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم عادة من مراحل توريد المادة الخام، والتصنيع، والفصل / التكرير، والمناولة / التخزين.

الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي ³⁵

تعتبر الأوليفينات منخفضة الوزن الجزيئي من أكبر مجموعات الكيماويات الأساسية في قطاع صناعة الكيماويات العضوية البترولية كبيرة الحجم وتستخدم في نطاق واسع من المشتقات. وتتفاوت خامات التغذية من الغازات الخفيفة (مثل الإيثان وغاز البترول المسال) إلى منتجات التكرير السائلة (مثل، النافثا، وزيت الغاز). ويتطلب استخدام خامات التغذية الأثقل بصفة عامة مصانع أكثر تعقيداً، وينتج كميات أكبر من المنتجات المصاحبة (مثل البروبيلين، والبيوتادين، والبنزين). ويعد مسار التكسير بالبخر أكثر عمليات التصنيع شيوعاً لكل من الإيثيلين والبروبيلين. كما أن عملية التكسير بالبخر تعد عملية ممتصة للحرارة بشكل كبير حيث تحدث تفاعلات التكسير في أفران التحلل (الانحلال) الحراري عند درجات حرارة تفوق 800°

³⁶ المصدر السابق.

³⁵ EIPPCB BREF (2003)

وثمة عمليتان أخريان لإنتاج الفينول هما عملية التولوين (التولوكس) (التي تنتج بنزوات الصوديوم كمنتج مصاحب) وعملية المونوكلوروبنزين. ومن بين الأساليب الناشئة لإنتاج الفينول هناك التحلل الحراري الخوائي لنفايات الخشب؛ والتقطير التفاعلي في إنتاج الكيومين؛ والأكسدة المباشرة للبنزين.

المركبات المؤكسجة

تضم مركبات الأكسجة تشكيلة من المركبات العضوية البترولية كبيرة الحجم متنوعة الخصائص. ومن بين نماذج تلك الفئة: الفورمالدهيد الناتج عن أكسدة الميثانول؛ ميثيل ثلاثي بيوتيل الإيثير (MTBE) الناتج من الميثانول والأيزوبيوتين؛ وأكسيد الإيثيلين عن طريق أكسدة الإيثيلين؛ وجليكول الإيثيلين الناتج عن تميئه أكسيد الإيثيلين؛ وحمض التيريفثاليك الناتج من أكسدة البارازيلين؛ وإسترات الأكريليك الناتجة من أكسدة البروبيلين إلى أكرولين وحمض أكريليك إضافة إلى أسترة حمض الأكريليك.

الفورمالدهايد³⁷

ينتج الفورمالدهايد من الميثانول عن طريق الأكسدة الحفزية، سواء في وجود نقص الهواء (عملية الفضة) أو في وجود هواء زائد (عملية الأكسدة). وتتطوي عملية الفضة على إجراء نزع الهيدروجين التأكسدي للميثانول في وجود الهواء على محفز من الفضة البلورية. أما في عملية الأكسدة (فوموكس)، يتم الحصول على الفورمالدهايد بالأكسدة المباشرة للميثانول في وجود هواء زائد فوق محفز من أكسيد معدني. وتعد أكسدة الميثانول تفاعلاً طارداً للحرارة.

بواسطة نزع الألكلة الهجري، والبنزين إلى الزايلين، وتغير الأخدسة (تحول نفس العنصر إلى عنصرين أحدهما مؤكسد والآخر مختزل)، والزايلين و/أو ميتا زايلين إلى بارا زايلين بواسطة التحول الأيزوميري (المصاوغ أو الأزمرة). ويمكن فصل الإيثيل بنزين (البنزين الإيثيلي) بالتقطير التجزيئي الفائق قبل معالجة الزايلين. ويتم إنتاج الإيثيل بنزين عن طريق ألكلة البنزين بالإيثيلين في وجود محفز كلوريد الألمنيوم أو الزيوليت. أما الشوائب مثل الميثان، والهيدروجين، والإيثان فتحرق عادة. ويعاد توليد محفز الزيوليت باستخدام نيتروجين معاد تدويره يحتوي على الأكسجين، مع إنتاج ثاني أكسيد الكربون. ويصنع الستيرين عادة في عملية من مرحلتين تتألف من الألكلة الحفزية للبنزين بالإيثيلين لإنتاج الإيثيل بنزين، يعقبها النزع الحفزي للهيدروجين من إيثيل البنزين لإنتاج الستيرين. وعادة ما تتكون المواد المحفزة من قاعدة من أكسيد الحديد تحتوي على الكروم والبتواسيوم. وتتألف عملية تجارية أخرى من أكسدة الإيثيل بنزين إلى هيدرو بيروكسيد الإيثيل بنزين، يعقبها تفاعل مع بروبيلين لإنتاج ألف فينيل إيثانول وأكسيد البروبيلين. ثم يتم تحويل الكحول إلى ستيرين بنزع الماء. وينقى الستيرين الخام السائل، المكون أساسياً من الستيرين والإيثيل بنزين، باستخدام التقطير الخوائي منخفض الحرارة بواسطة المثبطات الكبريتية أو النيتروجينية للتقليل من بلمرة مركبات الفينيل العطرية.

في طريقة الكيومين ثنائية المراحل، يتم تكوين الكيومين أولاً بألكلة البنزين والبروبيلين فوق طبقة ثابتة من الزيوليت. ثم يؤكسد الكيومين إلى هيدروبيروكسيد الكيومين ثم تحليله بواسطة محفز حمضي (حمض الكبريتيك في الغالب) لإنتاج الفينول، والأسيتون ومنتجات مصاحبة أخرى (مثل الأسيتوفينون). بعدها ينقى كل من الفينول والأسيتون بالتقطير.

EIPPCB BREF (2003)³⁷

يمزج بهواء أو بغاز خامل. وتتبلور حالته السائلة بسهولة في وجود القلوبات، أو الأحماض المعدنية، أو الكلوريدات المعدنية، أو الأكاسيد المعدنية، أو الحديد، أو الألمنيوم، أو القصدير ولخصائصه تلك يلزم اتخاذ ترتيبات خاصة للتخزين والمناولة.

حمض التيريفثاليك

يتم إنتاج حمض التيريفثاليك بواسطة الأكسدة الهوائية لبارا زايلين في طور السائل في وجود المنغيز القابل للذوبان وأسيئات الكوبالت كمحفزات وبروميدي الصوديوم المنشط لتكوين حمض التيريفثاليك الخام. ويعمل حمض الأسيتيك كمادة مذيية، بينما يعمل الأكسجين في الهواء المضغوط كمادة مؤكسدة. ونظراً للوسط التآكلي الشديد للبرومين - حمض الأسيتيك، تستخدم عادة معدات مبطنه بالتيتانيوم. ويتم جمع حمض التيريفثاليك الخام على هيئة كتل رطبة أو مجففة. يستخلص حمض التيريفثاليك الجامد بواسطة الطرد المركزي أو الترشيح، وتجفف الكتلة وتحفظ قبل تنقيتها ("حمض التيريفثاليك الخام"، نقاوة >99 في المائة). وتتضمن خطوة التنقية الإذابة في ماء ساخن تحت ضغط والانتقاء الحفزي للملوثات المهدرجة. ويطلق ذلك التفاعل كمية كبيرة من الحرارة، وكذلك يطلق ماءً. يتم عمل معلق من حمض التيريفثاليك الخام والماء وتسخينه إلى أن يذوب بالكامل. ثم يتم بعدها هدرجة حمض التيريفثاليك فوق محفز من البالاديوم المدعوم بالكربون في طور السائل. بعد التفاعل، يبلور حمض التيريفثاليك، وينتذب (بالطرد المركزي) و / أو يرشح، ثم يجفف إلى أن يتحول إلى مسحوق حر التدفق.

تيريفثالات ثنائي الميثيل

تصنع أكثر تيريفثالات ثنائي الميثيل عن طريق أكسدة / أسترة تدريجية. حيث يمرر كل من بارا زايلين وميثيل بارا تولويت

ميثيل ثلاثي بيوتيل الإثير (MTBE)

ينتج ميثيل ثلاثي بيوتيل الإثير عن تفاعل الميثانول مع الأيزوبيوتين المشتق من مصادر عدة. وتعد جميع العمليات التجارية المتاحة متماثلة وتتألف من تفاعل وشعبة تكرير.

أكسيد الإيثيلين / غليكولات الإيثيلين³⁸

يعد أكسيد الإيثيلين من الكيماويات الوسيطة الأساسية في تصنيع العديد من المنتجات الهامة (مثل غليكولات الإيثيلين، والإيثوكسالات، وإسترات الغليكول، وأمينات الإيثانول).

ويتم إنتاج أكسيد الإيثيلين من الإيثيلين والأكسجين في تفاعل في طور الغازي يجري في مفاعل من نوع الطبقة الثابتة، متعدد الأنابيب، في وجود محفز أو أكسيد الفضة في الأنابيب ومبرد في ناحية الغلاف. ويتحول جزء من خام التغذية من الإيثيلين إلى ثاني أكسيد الكربون والماء. وتتم إزالة منتجات التفاعل (أكسيد الإيثيلين، وثاني أكسيد الكربون، والماء) من الغاز الدائر بينما يعاد الأكسجين والإيثيلين غير المحولين إلى المفاعل مرة أخرى. ويحتوي الغاز المعاد على مادة مخففة (مثل الميثان)، تسمح بالتشغيل في وجود مستويات مرتفعة من الأكسجين دون أن يكون خليطاً قابلاً للاشتعال. ويتم استخلاص أكسيد الإيثيلين عن طريق الامتصاص في الماء تعقبه عملية تركيزه في جهاز إنصال.

يتم إنتاج غليكولات الإيثيلين بتفاعل أكسيد الإيثيلين مع الماء في درجة حرارة مرتفعة (150-250 ° مئوية). والمنتج الرئيسي من ذلك التفاعل هو الغليكول أحادي الإيثيلين إلا أن هناك منتجات مصاحبة قيمة هي الغليكول ثنائي الإيثيلين والغليكول ثلاثي الإيثيلين. وأكسيد الإيثيلين مادة سامة ومسرطنة. ويمكن لغازه أن يتحلل محدثاً انفجاراً، وحتى ولو لم

³⁸ المصدر السابق.

للحرارة، في الطور الغازي، للبروبيلين في مفاعلات الطبقة السائلة باستخدام كمية زائدة من الأمونيا في وجود طبقة حفزية ممبعة بالهواء. وينتج عن تلك العملية ثلاثة منتجات ثانوية، وهي سيانيد الهيدروجين، وأسيونتريل، وكبريتات الأمونيوم. ويتم الاحتفاظ بالمادة المحفزة في المفاعلات باستخدام مجموعة من الدوامات، إلا أن بعضها يفقد على الرغم من ذلك، ويخرج من العملية من خلال نظام التسقية.

ويتم إنتاج الماء في خطوة التفاعل، ويعد طرد الماء من عملية التصنيع جزءاً بالغ الأهمية في تصميم وحدة التصنيع. ويمكن حرق التيار الملوث المركز أو إعادة تدويره إلى أجزاء أخرى من العملية لتحقيق أقصى استعادة للمنتجات القابلة للبيع (قبل حرق التيار الملوث). وغازات التفاعل المنبعثة من جهاز الامتصاص في عملية التصنيع تحتوي على مواد غير قابلة للتكثيف (النيتروجين، الأكسجين، أول أكسيد الكربون، ثاني أكسيد الكربون، البروبيلين، البروبان) إضافة إلى ماء مبخر وكميات من الملوثات العضوية. وربما تضم وحدة تصنيع الأكريلونتريل منشآت لحرق بقايا العمليات وكذلك حرق سيانيد الهيدروجين.

كابرولاكتام⁴⁰

يعتبر كابرولاكتام (هكساميثيلين إيمين) المادة الخام الرئيسية لإنتاج بولي أميد-6 (نايلون). ويتم إنتاج كابرولاكتام بصفة أساسية عن طريق سيكلوهكسانون الوسيط (كيتوهكساميثيلين). وتتكون وحدة إنتاج كابرولاكتام عادة من أربعة مراحل. (1) وحدة سيكلوهكسانون (ANON) حيث يتم إنتاج سيكلوهكسانون حفزياً من الفينول والهيدروجين. والمنتجات الثانوية هي السيكلوهكسانون وبقايا (قار)؛ (2) وحدة أكسيم

المعاد تدويره في مفاعل أكسدة في وجود محفز، حيث يتكون كل حمض الباراكوليك، وتيريفثالالات أحادي الميثيل. ثم يمر بعدها في مفاعل أسترة، حيث يتحول كل من حمض الباراكوليك، وتيريفثالالات أحادي الميثيل في غير وجود محفز إلى ميثيل باراكوليت، الذي يعاد مرة أخرى إلى مفاعل الأكسدة، وتيريفثالالات ثنائي الميثيل. كما توجد عملية أخرى لإنتاج تيريفثالالات ثنائي الميثيل من خلال الأسترة المباشرة لحمض حمض التيريفثاليك.

إسترات الأكريليك

تمثل إسترات الأكريليك فئة واسعة من المواد التي تتراوح من من أكريلات الميثيل إلى أكريلات الهكساديسيل. ويتم إنتاج إسترات الأكريليك عن طريق أسترة حمض الأكريليك، التي تنتج بدورها بواسطة الأكسدة الحفزية في الطور البخاري للبروبيلين في وجود الهواء أو الأكسجين. وتتخصص مصانع الأسترة في إنتاج الإسترات منخفضة أو مرتفعة الوزن الجزيئي، وفقاً لدرجة غليانها (الميثيل إلى إسترات البيوتيل مقابل الإيثيلهكسيل إلى هكساديسيل).

المركبات المُنثَرَجَة

تضم المركبات المنترجة عدداً كبيراً من المواد الكيميائية، ويتم التركيز فيما يلي على الأكريلونتريل؛ والكابرولاكتام؛ ونيتروبنزين؛ وثنائي أيزوسيانات التولوين.

أكريلونتريل³⁹

يعد أكريلونتريل مونومر وسيط يستخدم في عدد من التطبيقات على مستوى العالم. ويعزى إلى عملية BP/SOHIO ما يصل إلى 95 في المائة من الطاقة العالمية للأكريلونتريل. وتنطوي عملية التصنيع على الأكسدة النشادرية الطاردة

⁴⁰ المصدر السابق.

³⁹ EIPPCB BREF (2003)

(1) نيترة التولوين حيث يتم تكوين حمض النيترة. ويتم تنقية الحمض المستعمل وتركيزه لإعادة استخدامه ويتم معالجة مزيج ثنائي نيتروتولوين في جهاز غسل قلوي باستخدام الماء، أو محلول كربونات الصوديوم، ثم بالماء العذب، ثم يتم تنقيته بعد ذلك بالبلورة؛ (2) هدرجة ثنائي نيتروتولوين إلى تولوين ثنائي الأمين تفاعل حفزي للطور الغازي / السائل / الصلب، طارد للحرارة. ويتم اختزال ثنائي نيتروتولوين إلى تولوين ثنائي الأمين عن طريق عملية مستمرة، وحيدة أو متعددة المراحل في وجود محفزات معدنية. ويتم فصل منتج التفاعل في تيار منتج غني بالتولوين ثنائي الأمين، وينظف من المادة المحفزة المتبقية عن طريق الترشيح أو الطرد المركزي، يتبعها تقطير لإعادة المذيب (إن كان مستخدماً)؛ و(4) فسجنة تولوين ثنائي الأمين إلى ثنائي أيزوسيانات التولوين الذي يعد مساراً متكاملًا يتضمن تصنيع الفوسجين. ويتم إنتاج ثنائي أيزوسيانات التولوين دائماً بتفاعل الفوسجين مع تولوين ثنائي الأمين في تعاقب من المفاعلات. ويمكن إنتاج ثنائي أيزوسيانات التولوين مباشرة من ثنائي نيتروتولوين عن طريق إضافة الكربونيل في الطور السائل بواسطة أورثو ثنائي كلوروبنزين.

المركبات المهلجنة⁴³

ثنائي كلوريد الإيثيلين / مونومر كلوريد الفينيل

يتم في الغالب دمج عمليات تصنيع ثنائي كلوريد الإيثيلين / مونومر كلوريد الفينيل في مواقع إنتاج الكلور والإيثيلين نظراً للمشاكل المتعلقة بنقل الكلور والإيثيلين، ولأن تلك السلسلة الإنتاجية تعد أكبر مستهلك للكلور المفرد. يتم تصنيع ثنائي كلوريد الإيثيلين (أو 1،2 ثنائي كلورو الإيثان) عن طريق كلورة الإيثيلين (كلورة مباشرة) أو عن طريق كلورة الإيثيلين

فوسفات الهيدروكسيلامين (HPO) حيث يتم إنتاج أوكسيم من خلال مسار الفوسفات؛ (3) وحدة تنقية أوكسيم كبريتات الهيدروكسيلامين (HSO) والكابرولاكتام حيث يحول كل من الأوكسيم الناتج من مسار أوكسيم كبريتات الهيدروكسيلامين إضافة إلى الأوكسيم الناتج من مسار الفوسفات إلى كابرولاكتام عبر مسار الكبريتات؛ (4) وحدة الكابرولاكتام النهائية حيث يتم استخلاص الكابرولاكتام بواسطة الغسل بالبنزين والماء لإزالة كبريتات الأمونيوم والشوائب العضوية.

النيتروبنزين⁴¹

يمكن الحصول على النيتروبنزينات الأحادية والثنائية والثلاثية بسهولة عن طريق النيترة المتتابعة للبنزين. هذا، وقد حلت عملية مستمرة، تعمل تحت ظروف مماثلة، محل عملية النيترة الدفعية التقليدية التي تضاف فيها أحماض مختلطة (أحماض النيتريك والكبريتيك) إلى القليل من فائض البنزين. وتعد منشآت الإنتاج الحالية وحدات حاوية مزودة ببطانة نيتروجينية لأمان إضافي. ويمر كل تيار خارج عبر خطوات تصريف. ويتم استخلاص الحمض المستهلك مع البنزين الداخل لإزالة كل من النيتروبنزين وحمض النيتريك المتبقين، بينما يتم غسل غازات العادم المتبقية بواسطة دائرة أحماض مختلطة. ومن بين العمليات البديلة النيترة في المضخة، حيث تتم النيترة فعلياً في المضخة ذاتها.

ثنائي أيزوسيانات التولوين⁴²

تنتج الأيزوسيانات العطرية في مواقع إنتاج عالية التكمال ويشمل ذلك عادة إنتاج الفوسجين المتكامل. ويصنع ثنائي أيزوسيانات التولوين جميعه من التولوين عن طريق مسار الفوسجين. وتتطوي تلك العملية المستمرة على ثلاث خطوات.

⁴¹ Kirk-Othmer (2006) and Ullman (2002)
⁴² EIPPCB BREF (2003)

⁴³ المصدر السابق.

المحفزة (في مفاعل الطبقة السائلة فقط)؛ ومادة محفزة مستهلكة على أساس دوري (المفاعلات ذات الطبقة الثابتة فقط). وتتطلب عملية تنقية ثنائي كلوريد الإيثيلين التي تهدف إلى التخلص من الشوائب التي قد تعوق تكسيره، عدة خطوات تشمل الغسل بالماء والمادة الكاوية لإزالة آثار حمض الهيدروكلوريك، والكلور، والمادة المحفزة المحملة عليه، وبعض المركبات العضوية الذوابة في الماء؛ التجفيف الأيزوتروبي / تقطير القطارات الخفيفة؛ وتقطير القطارات الثقيلة؛ ومعالجة إضافية للقطارات الخفيفة والثقيلة؛ وتفاعل الكلورة. ويتم تكسير ثنائي كلوريد الإيثيلين في أفران مسخنة عند درجات حرارة تصل تقريباً إلى 500 درجة مئوية، حيث يجزأ ثنائي كلوريد الإيثيلين إلى مونومر كلوريد الفينيل وحمض الهيدروكلوريك، يتبعه إجراء تسقية، في العادة، بنواتج تقطير ثنائي كلوريد الإيثيلين الباردة، للتقليل من تكون القار والمنتجات الثانوية الثقيلة. ويجب أن تكون مادة تغذية ثنائي كلوريد الإيثيلين نقية بنسبة 99.5 في المائة لتقليل تكون الكوك وتلوث مفاعل التحلل الحراري، وأن تكون جافة لمنع تآكل المعدات بفعل كلوريد الهيدروجين. ويجب إزالة الكوك المتراكم دورياً والتخلص منه.

وتتم تنقية مونومر كلوريد الفينيل عن طريق تقطير من مرحلتين. ويخزن مونومر كلوريد الفينيل بعد خطوة اختيارية لإزالة آخر آثار حمض الهيدروكلوريك. ولا تنتج أية انبعاثات غازية في تلك الشعبة ولا توجد سوى كميات ضئيلة من النفايات (مثل محفز الهدرجة المستهلك، والعامل القلوي المستهلك في معادل مونومر كلوريد الفينيل). وتتضمن عمليات إنتاج ثنائي كلوريد الإيثيلين/ مونومر كلوريد الفينيل عادة وجود مرافق تخزين كبيرة. وحيث يخزن ثنائي كلوريد الإيثيلين في صهاريج الضغط الجوي في درجات الحرارة

بحمض الهيدروكلوريك والأكسجين (الكلورة الأكسجينية). وينتج التكسير الحراري لثنائي كلوريد الإيثيلين الجاف النقي مونومر كلوريد الفينيل وحمض الهيدروكلوريك. وباستخدام كل من الكلورة المباشرة والكلورة الأكسجينية لثنائي كلوريد الإيثيلين، يتم تحقيق مستوى مرتفعاً من التكامل والاستفادة من المنتجات الثانوية في وحدة متوازنة. وفي الكلورة المباشرة، يتم تصنيع ثنائي كلوريد الإيثيلين من خلال تفاعل طارد للحرارة بين الإيثيلين والكلور، في وجود محفزات من كلوريدات معدنية.

في الكلورة الأكسجينية، يتم تكوين ثنائي كلوريد الإيثيلين والماء عن طريق تفاعل الطور الغازي لحمض الهيدروكلوريك، والإيثيلين، والأكسجين فوق مادة محفزة من ملح النحاس إما على طبقة محفز ثابتة أو مميعة. ويعد هذا التفاعل طارد للحرارة بكميات كبيرة ومن المهم التحكم في درجة الحرارة لتقليل فرص تكون منتجات ثانوية غير مرغوبة. ويتم عادة إعادة تدوير حمض الهيدروكلوريك من وحدة تكسير ثنائي كلوريد الإيثيلين وعملية تنقية مونومر كلوريد الفينيل. ويزيد استخدام الهواء من تكوين المنتجات الثانوية المكلورة وينتج تيارات أكبر من غاز العادم، بينما يقلل الأكسجين من تكون المنتجات الثانوية وحجوم الغازات المنفسة. وتولد الكلورة الأكسجينية عدداً من تيار العادم التي تحتوي على شوائب (مثل أحادي كلورو الإيثان و1،2، ثلاثي كلورو الإيثان) كمنتجات ثانوية، من شعبة تقطير ثنائي كلوريد الإيثيلين، تتطلب معالجة قبل إطلاقها في الجو؛ ونفايات سائلة، ناتجة من تسقية خرج المفاعل وتكثيفه وفصل أطواره، تحتوي على كميات قليلة من المركبات العضوية المكلورة الذائبة (كلورال أو كلورو إيثانول) وربما احتوت كذلك على النحاس (كمادة مذابة أو معلقة) مصدره دقائق ناعمة من المادة

المحيطة، ومبطنه بالنيتروجين. أما مونومر كلوريد الفينيل فيخزن في كرات أو صهاريج تحت ضغط عند درجة الحرارة المحيطة، أو مبردة تحت ضغط مساوي للضغط الجوي تقريباً. ويخفف حمض الهيدروكلوريك الجاف المسال في أوعية أنظمة مغلقة مضغوطة تحت درجات حرارة منخفضة. وتعد أوعية التخزين تحت الضغط الجوي ومناولة المنتجات المصادر الأساسية للتنفيسات الغازية الناتجة من منافس التنفس، وإزالة البخار أثناء التعبئة، وبطانة النتروجين.⁴⁴

⁴⁴ يتكون فيوران ثنائي البنزين ثماني الروابط الكلورية وغيره من المركبات المرتبطة بالديوكسين في تفاعلات الكلورة الأوكسجينية نظراً لوجود الأكسجين والكلور ومادة أولية عضوية جميعاً في درجات حرارة مرتفعة في وجود مادة محفزة. وقد أظهرت بيانات لجنة أوسلو وباريس عن محطتين مختلفتين أن الكمية الإجمالية لتكون الديوكسينات بلغت في العمليات الداخلية 6 غرام/عام لمفاعلات الطبقة السائلة و40 غرام/عام لمفاعلات الطبقة المثبتة. إلا أن تلك الكميات لا يتم إطلاقها في البيئة، حيث يتم تطبيق تدابير مكافحة إضافية.