

Раздел VI

Указания и руководящие принципы по категориям источников:

Категории источников в Части III Приложения С

**Категория источников (f):
Специфические процессы химических
производств, сопряженные с выбросом
химических веществ, перечисленных в
Приложении С**

Содержание

VI.F. Специфические процессы производства химических веществ, сопряженные с выбросом химических веществ, перечисленных в Приложении С	3
1. Описание процессов	3
1.1. Введение в процессы органической химии	3
1.2. Хлористый водород как сопутствующий продукт	4
1.3. Прямое хлорирование	5
1.4. Оксихлорирование	5
1.5. Отделение основных продуктов	9
1.6. Разрушение побочных продуктов	10
1.7. Резюме: Что общего у органических процессов	11
1.8. Введение в неорганические химические процессы	12
2. Возможные источники химических веществ, перечисленных в Приложении С	14
2.1. Процесс оксихлорирования	15
2.2. Другие технологические контакты с элементарным хлором	16
2.3. Хлоридный процесс получения двуокиси титана	16
2.4. Уничтожение побочных продуктов	16
2.5. Продукты	17
3. Альтернативные процессы, позволяющие избежать образования химических веществ, перечисленных в Приложении С	17
3.1. Общие подходы	17
3.2. Сульфатный процесс получения двуокиси титана	17
4. Основные и дополнительные меры	18
4.1. Подходы к производству, позволяющие снизить выбросы химических веществ, перечисленных в Приложении С	18
4.2. Основные меры	19
4.3. Дополнительные меры - наилучшие имеющиеся методы для использования в практике обработки отходов	21
5. Выводы по принимаемым мерам	22
6. Эксплуатационные нормативы и меры	22
6.1. Эксплуатационные нормативы допустимого загрязнения	22
6.2. Эксплуатационные меры	23
Приложение I. Синтез потребительских химических веществ	23
Ссылки на литературу	28

Рисунки

Рисунок 1. Общий обзор процессов	4
Рисунок 2. Процессы C ₁ и C ₂	Error! Bookmark not defined.
Рисунок 3. Технологическая схема оксихлорирования	8
Рисунок 4. Разрушение побочных продуктов	11
Рисунок 5. Общая блок-схема органического процесса	12
Рисунок 6. Хлоридный процесс производства двуокиси титана	13

VI.F. Специфические процессы производства химических веществ, сопряженные с выбросом химических веществ, перечисленных в Приложении С

Резюме

В этом разделе рассматриваются процессы производства промышленных химических веществ, которые теоретически могут приводить к образованию стойких органических загрязнителей (в частности и тех, которые перечислены в Приложении С Стокгольмской конвенции). В большинстве из описанных процессов используются общие для них всех операции, в том числе хлорирование органических или неорганических сырьевых материалов, очистка полученных продуктов, разделение потоков продуктов (обычно путем дистилляции), разрушение побочных продуктов с высоким молекулярным весом и рециркуляция или продажа хлористого водорода. Эффективное разделение и разрушение хлорированных органических побочных продуктов, которые могут включать в себя стойкие органические загрязнители, является ключевым условием для наилучших имеющихся методов, применимых к этим процессам, как и соответствующие указания для всех включенных процессов сжигания. Для некоторых продуктов представлены также модернизированные технологические процессы, которые позволяют уменьшить образование стойких органических загрязнителей. Приведен ряд эксплуатационных стандартов, относящихся к отдельным производственным процессам и связанных с наилучшими имеющимися методами.

1. Описание процессов

1.1. Введение в процессы органической химии

В этом разделе рассматриваются процессы производства промышленных химических веществ, которые теоретически могут приводить к образованию химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции. Процессы хлорирования используются при синтезе сотен промышленных и специальных химических веществ (Издание Wiley Interscience, 2000; Всемирный совет по хлору, 2002). Химия хлора используется также в процессах, в которых конечный продукт не содержит атомов хлора. Однако при современных условиях работы все эти процессы обычно не являются крупным источником выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С (UNEP, 2003; EPA, 2001).

Многие из разработанных здесь общих принципов, включая более эффективное использование сырьевых материалов и сведение к минимуму образования побочных продуктов и отходов, являются принципами, помогающими получить более высокие экономические и экологические показатели, согласующиеся с современными принципами так называемой «зеленой химии и техники». Эти принципы можно также применить к гораздо большему количеству технологических процессов, используемых для производства широкого ассортимента тонко измельченных (специальных малообъемных) химических веществ, включая пестициды и фармацевтические продукты. Производство таких химических веществ зависит от уникальных свойств хлора, которые делают его ценным инструментом синтеза.

Перечень некоторых процессов, ведущих к получению промышленных химических веществ, включен в Приложение I к этому разделу (Издание Wiley Interscience, 2000). Попытки определить наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности для каждого из этих процессов в отдельности выходят за рамки настоящего раздела. Вместо этого указанные процессы будут проанализированы с целью определить, что у них имеется

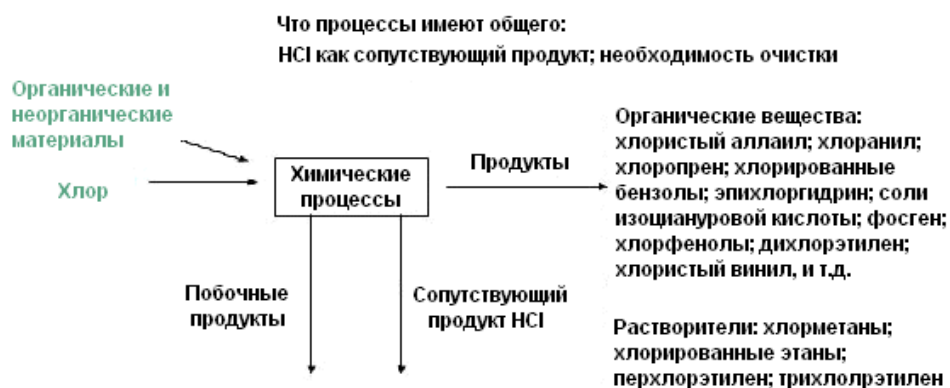
общего и как общие практические методы могут быть применены для уменьшения образования (и особенно – выброса) химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции.

Большинство из рассматриваемых процессов связано с использованием какого-либо углеводорода, насыщенного или ненасыщенного, обработанного элементарным хлором и в большинстве процессов еще и с катализатором. Реакции могут представлять собой электрофильное присоединение к олефинам, хлорирование ароматических соединений или гомолитическое расщепление углеводородных связей с последующим образованием алифатического хлора. Во многих случаях в конечном продукте присутствуют атомы хлора. С другой стороны, в некоторых процессах (присоединение спирта или амина к фосгену с образованием, например, поликарбоната или полиуретановых пластмасс) атомы хлора в конечном продукте отсутствуют. Кроме того, большинство процессов включает в себя хлорид водорода (HCl) в качестве сопутствующего продукта, образующегося путем дегидрогалогенирования или реакции свободного радикала хлора с алифатическим водородом (Рис. 1 и 2).

Сырые продукты этих реакций получаются с разными выходами и чистотой, поэтому как практически и во всех промышленных химических процессах, требуется очистка конечного продукта перед его продажей или дальнейшим внутренним потреблением. Очистка может представлять собой разделение находящихся в смеси товарных продуктов – во многих случаях в результате обработки с помощью единственной реакции получают целый спектр полезных продуктов – либо отделение товарных продуктов при неизбежном образовании высокомолекулярных побочных продуктов. Для большинства органических и некоторых неорганических веществ такая операция очистки представляет собой дистилляцию.

В общем случае высокомолекулярные побочные продукты сами по себе не являются коммерчески привлекательными. В некоторых случаях их подвергают термическому окислению и получают в результате такие продукты как HCl, окись углерода (CO) и двуокись углерода (CO₂). HCl извлекают и повторно используют в качестве неотъемлемого компонента процесса. В некоторых случаях побочные продукты считают отходами производства, которые подлежат уничтожению обычно по технологии сжигания опасных отходов, хотя обычным является рециркуляция HCl.

Рис 1. Общий обзор процессов



1.2 Хлористый водород как сопутствующий продукт

С хлористым водородом (HCl) обращаются следующим образом. Его можно просто нейтрализовать и удалить в виде соли (хлористый натрий). Однако в некоторых процессах HCl может служить источником большого количества полезно используемого хлора, а поэтому нейтрализация и удаление хлористого водорода – это упущенная выгода в виде потери потенциального сырьевого материала.

HCl может быть извлечен, гидрирован и затем отправлен на продажу в виде промышленного продукта – соляной кислоты либо может быть использован для регулирования pH в электролизерах для получения хлора и каустической соды. Таким образом, имеется некоторая электролитическая рециркуляция HCl в хлор. В США соляную кислоту проанализировали на содержание полихлордibenзо-*n*-диоксинов (ПХДД) и полихлордibenзофуранов (ПХДФ) и обнаружили, что она содержит около 20 пг I-TEQ/л (0,004 г I-TEQ/год для производства в США) (Carroll et al., 1997).¹

HCl можно также высушить, окислить каталитически и, в присутствии органического сырьевого материала, ввести в реакцию в качестве элементарного хлора для образования большего количества желаемого продукта. Процесс, который позволяет достичь такого результата, называют «оксихлорированием»; он часто обеспечивает получение ценного рециркулирующего вещества внутри какого-либо процесса, позволяя избежать потерь такого ценного сырья как хлор.

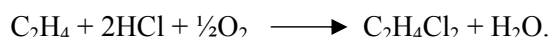
1.3 Прямое хлорирование

Присоединение свободного радикала хлора к алифатическим углеводородам (обычно к метану) и прямое электрофильное присоединение галогена к алкену хорошо известны из основных начал органической химии. В применении к промышленному производству первая реакция катализируется светом, а вторая реакция представляет собой обычно низкотемпературную технологическую операцию, в качестве катализатора в которой используется хлорид железа (FeCl₃) (Web-сайт OxyVinyls). В первой реакции желателен использовать механизм свободно-радикального присоединения. С другой стороны, во второй реакции свободные радикалы приводят к непродуктивным побочным реакциям, которые можно ингибировать с помощью низкой концентрации кислорода.

Вероятность образования побочных стойких органических загрязнителей в процессах прямого хлорирования алифатических углеводородов мала (если она вообще существует). Ароматические сырьевые материалы можно также подвергать прямому хлорированию при посредничестве кислоты Льюиса в качестве катализатора. В некоторых условиях присутствие ароматических хлоридов как получаемых в процессе продуктов открывает возможность образования стойких органических загрязнителей.

1.4 Оксихлорирование

При оксихлорировании какое-либо органическое вещество, например, этилен взаимодействует с сухим HCl и либо воздухом, либо чистым кислородом в гетерогенной каталитической реакции (Рис. 3). Примером может служить реакция с участием HCl, кислорода и этилена с образованием дихлорэтана и воды:



Хотя существует множество различных промышленных процессов оксихлорирования, в каждом случае реакция осуществляется в паровой фазе над модифицированным катализатором Дикэна. В отличие от процесса Дикэна (в котором воздух или кислород используется для окисления HCl в Cl₂ и H₂O под воздействием тепла и катализа) оксихлорирование этилена легко происходит при температурах значительно более низких, чем те, которые требуются для окисления самого HCl. Катализатор содержит обычно хлористую медь (CuCl₂) в качестве главного активного ингредиента, пропитывающего пористую опору (например, из окиси алюминия), и может также содержать многочисленные другие добавки.

В реакции оксихлорирования выделяется тепло и поэтому для регулирования температуры требуется охлаждение, что очень важно для эффективного производства дихлорэтана. В то время как для таких реакций имеется эффективная минимальная температура, значительно более высокие температуры в реакторе ведут к большему количеству побочных продуктов в основном из-за повышенного окисления этилена до окислов углерода и возросшего крекинга дихлорэтана. Крекинг дихлорэтана дает мономер винилхлорида, и последующие ступени оксихлорирования и крекинга ведут ко все большему появлению высокомолекулярных

побочных продуктов с более высокими уровнями замещения хлором. Очень высокие температуры ($> 300^{\circ}\text{C}$) могут также дезактивировать катализатор путем повышенной сублимации CuCl_2 . Существует сильная промышленная мотивация избегать таких условий в реакторе (перегрева), которые могут приводить к получению полихлорированных побочных продуктов.

При оксихлорировании используют два типа каталитических систем: неподвижный слой и кипящий слой. Обе эти системы можно отнести к наилучшим имеющимся методам (European Commission, 2003).

Использование определенных видов сырья в процессе оксихлорирования может привести к росту образования стойких органических загрязнителей. Например, оксихлорирование тяжелых фракций на предприятии, выпускающем винилхлорид, может привести к значительному выходу ПХДД/ПХДФ (UK Environment Agency, 1997).

Рис. 2. Процессы C₁ и C₂
(Издание Wiley Interscience 2000)

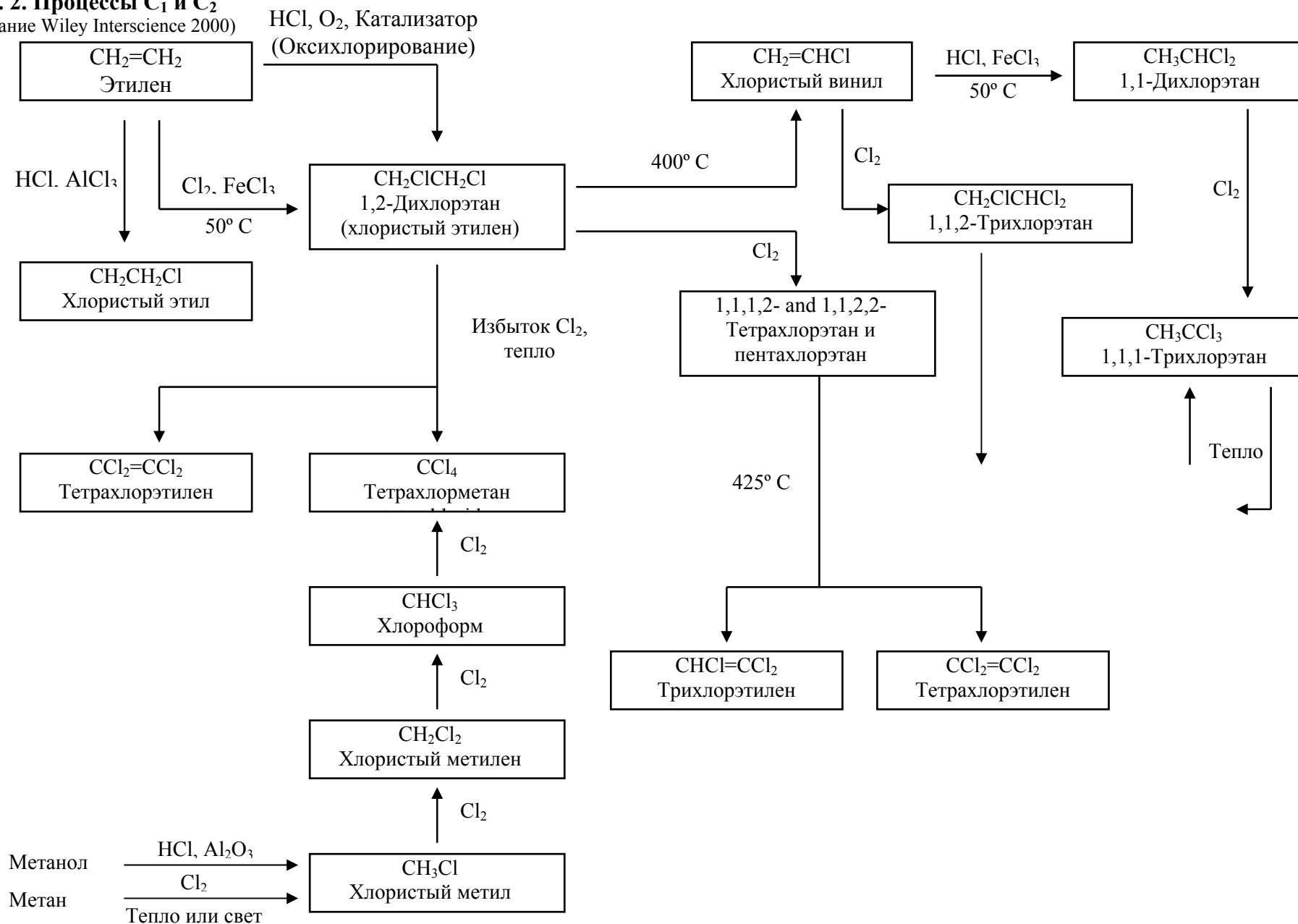
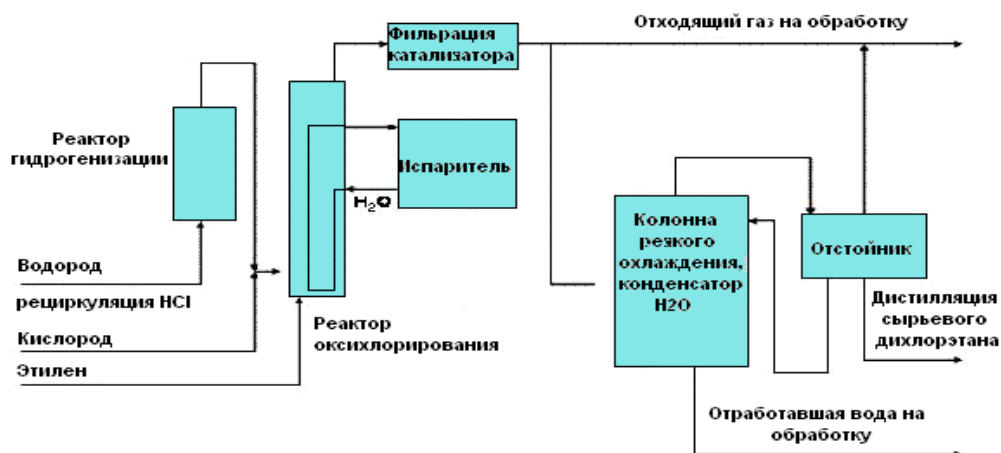


Рис. 3. Технологическая схема оксихлорирования



Источник: Интернет-сайт Vinnolit.

1.4.1 Оксихлорирование в неподвижном слое

Реакторы с неподвижным слоем напоминают трубные теплообменники, при этом катализатор заполняет вертикальные трубы, закрепленные в верхней и нижней трубных досках. Чтобы обеспечить равномерное распределение перепада давления по трубам, расхода и времени пребывания, важно равномерно заполнить трубы катализатором. Выделяемое в реакции тепло отводится путем генерирования водяного пара в межтрубном пространстве реактора или путем прокачки через это пространство какого-либо иного теплоносителя.

Регулирование температуры в этих реакциях имеет очень важное значение. Тенденцию появления в неподвижном слое перегретых участков можно свести к минимуму, заполняя трубы реактора смесью активного катализатора и инертного разбавителя в пропорции, которая изменяется по длине труб – активность катализатора мала на входе в трубы и непрерывно возрастает до максимума на выходе из труб.

Как вариант, трубы можно заполнить катализатором, состав которого обеспечивает градиент активности по длине труб. При оксихлорировании в неподвижном слое можно также применять несколько последовательно включенных реакторов, обеспечивая тем самым аналогичный градиент активности катализатора. Использование в качестве сырьевого продукта чистый кислород вместо воздуха позволяет поддерживать более низкие температуры и тем самым уменьшать образование хлорированных побочных продуктов. Однако выбирая этот вариант, необходимо учитывать затраты на энергию, потребляемую при производстве чистого кислорода. Ступенчатая подача воздуха или кислорода и обеспечение градиента активности катализатора делают температурный профиль более плоским и позволяют улучшить регулирование температуры (Web-сайт OxyVinyls).

1.4.2 Оксихлорирование в кипящем слое

Обычно реакторы для оксихлорирования в кипящем слое представляют собой вертикальные цилиндрические сосуды, оборудованные опорной решеткой и разбрызгивающим питателем, предназначенными обеспечивать хорошие псевдоожижение и распределение питания. Эти реакторы снабжены внутренними охлаждающими змеевиками, а также внутренними либо внешними циклонами, предназначенными минимизировать унос катализатора из реактора. Псевдоожижение катализатора обеспечивает тесный контакт между парами подаваемого сырья и получаемого продукта, а также между катализатором и теплообменными поверхностями, в результате чего внутри реактора устанавливается минимальная температура. Выделяемое при

реакции тепло удаляется с водяным паром, образующимся внутри охлаждающих змеевиков либо с помощью иного пропускаемого внутри них теплоносителя.

Для реактора, осуществляющего оксихлорирование в кипящем слое, типичны рабочие температуры в диапазоне 220°–245 °С и манометрические давления 150–500 кПа (22–73 фунт/кв. дюйм). Для оксихлорирования в стационарном слое обычно требуются более высокие температуры (230°–300° С) и манометрические давления 150–1400 кПа (22–203 фунт/кв. дюйм). В число хлорированных побочных продуктов оксихлорирования этилена входят обычно 1,1,2-трихлорэтан, хлороформ, тетрахлорметан, хлористый этил, хлораль, 2-этиленхлоргидрин, все конгенеры хлористого этилена и вещества с высокой температурой кипения (Web-сайт OxyVinyls).

1.5 Отделение основных продуктов

Еще одной общей особенностью рассматриваемых процессов является необходимость очистки продуктов, которые либо поступают на рынок, либо используются в последующих технологических операциях. Практически во всех случаях органические продукты реакций подвергают дистилляции. При фракционной перегонке происходит разделение потоков целевых продуктов и, кроме того, целевые продукты отделяются от нецелевых высокомолекулярных материалов, называемых «тяжелыми фракциями» или «смолами».

В Европейском Союзе директивы Комплексного предотвращения загрязнения и контроля (IPPC) требуют при получении разрешения на эксплуатацию установки использовать наилучшие имеющиеся методы. Чтобы облегчить этот процесс, в соответствии с директивой Европейского бюро IPPC готовятся справочные документы по наилучшим имеющимся методам (BREFs). Некоторые из этих документов имеют отношение к применению наилучших имеющихся методов в технологических процессах хлорирования. Например, BREFs, относящиеся к крупномасштабным химическим процессам с участием органических веществ и разработанные по директиве IPPC, содержат обсуждение процесса дистилляции (European Commission, 2003).

Дистилляция представляет собой стандартную техническую элементарную операцию. Она основана на последовательно происходящем испарении и конденсации жидкости в некой колонне, которая обычно оборудована насадкой или тарелками, позволяющими максимально увеличить площадь ее внутренней поверхности. Пар, достигающий верхней части колонны, обогащен присутствующим в дистиллируемой смеси материалом с наименьшей температурой кипения.

Конструкция и работа дистилляционных установок хорошо изучены как в теории сепарации, так и на практике. В случае неazeотропных материалов с широко отстоящими точками кипения (например, винилхлорид и ПХДД/ПХДФ) в хорошо спроектированной и эксплуатируемой колонне можно достичь практически полного разделения продуктов. (Web-сайт ChEResources).

Целевые продукты отделяют и транспортируют в виде жидкостей. Для материалов с температурой кипения выше окружающей температуры (например, для дихлорэтана) используются закрытые, но не находящиеся под давлением контейнеры. Для материалов с температурой кипения ниже окружающей температуры (например, для винилхлорида, хлора) применяются герметичные контейнеры под давлением.

Некоторые продукты невозможно разделить с помощью дистилляции. В принципе, для конкретных продуктов могут быть разработаны аналогичные полезные и точные методы (например, рекристаллизация). При условии, что такие практические методы в состоянии продемонстрировать аналогичный результат (например, выделение побочных продуктов в отдельный поток), их в некоторых обстоятельствах можно также классифицировать как наилучшие имеющиеся методы.

1.6 Разрушение побочных продуктов

Нецелевые продукты (в том числе тяжелые фракции) обычно разрушают в термических процессах в присутствии кислорода или без него. На рис. 4 изображен опытно-промышленный агрегат для разрушения тяжелых фракций с утилизацией HCl.

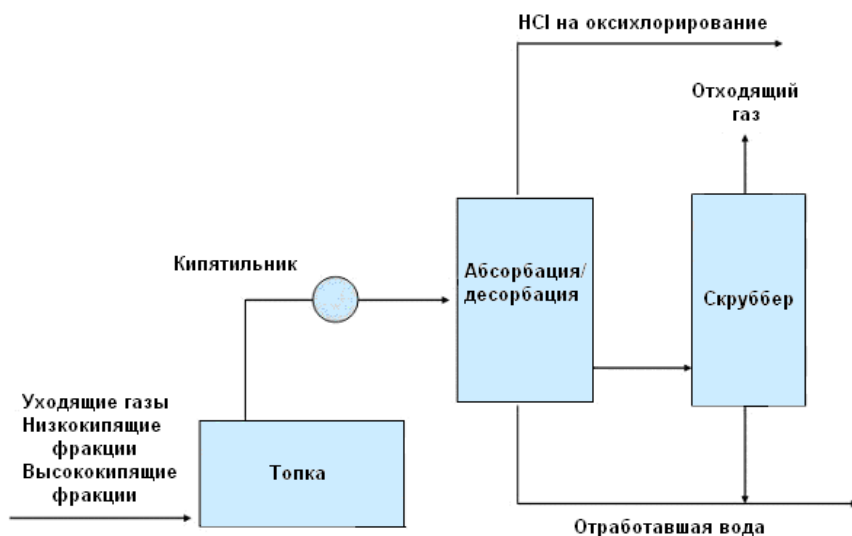
Экологически обоснованное обращение с потоками побочных продуктов и отходов химических процессов является решающим для предотвращения поступления в окружающую среду веществ, перечисленных в Приложении С. Такой подход подразумевает действенное и высокоэффективное разложение отходов в ходе процесса, а также применяемые на конечных стадиях эффективные методы предотвращения поступления нежелательных веществ. Такое разложение и приспособления для конечных стадий в химической и других отраслях промышленности обычно четко прописаны в регламентах и должны внимательно отслеживаться операторами и руководством.

Воздушные, водные выбросы и выбросы твердых частиц от этих процессов подвергают анализу на присутствие химических веществ, перечисленных в Приложении С и соответствующей очистке. Дополнительная информация о крупномасштабных химических процессах с участием органических веществ и об обработке водяных и газовых выбросов в химической отрасли промышленности содержится в BREFs (Европейский Союз). Основной обзор технологий обработки воздуха, воды и твердых частиц приведен в разделе III.C настоящих принципов, представляющем взаимосвязанные подходы и соображения.

В общем случае наилучшие имеющиеся методы обработки загрязненных воздушных потоков могут включать в себя утилизацию и рециркуляцию HCl, сжигание следов летучих компонентов, скрубберную очистку выходных потоков сжигающей печи с помощью воды, щелочных растворов или сухих щелочей, добавление активированного угля и мешочные фильтры для улавливания твердых частиц. Все эти средства могут быть использованы в отдельности либо в комбинации. Обработка потоков отработавшей воды может включать в себя выпаривание и утилизацию (путем конденсации или абсорбции) находящихся в воде летучих веществ.

Последующая биологическая очистка водяных потоков с удалением из них твердых веществ производится в специальных системах водоподготовки. При выдаче разрешений на эксплуатацию установок, сжигающих тяжелые фракции, для обоих указанных потоков учитывают использование наилучших имеющихся методов.

Рис. 4. Разрушение побочных продуктов



1.7 Резюме: Что общего у органических процессов

Рис. 5 суммирует в общем виде многие из описанных процессов, включая хлорирование органических и неорганических сырьевых материалов, очистку продуктов, разделение потоков с целью рециркуляции (HCl, среднекипящие фракции), разрушение побочных продуктов (органические высококипящие фракции), продажа продуктов (низкокипящие фракции, HCl, конечные продукты).

Агентство США по охране окружающей среды отмечает: «Постулируются четыре главных механизма образования галогенированных диоксинов и фуранов при производстве галогенированных органических химических веществ: (1) прямое галогенирование диоксинов или фуранов ...; (2) реакция какого-либо ортогалогена с фенатом; (3) потеря галогена (например, хлора или брома) в галогенированном фенате с образованием галогенированных фуранов ...; и (4) реакции между орто- и метазамещенными галогенами.» (EPA, 1997).

Механизм (1) допускает существование предварительно образованной кольцевой структуры ПХДД или ПХДФ; возможно негалогенированной. Механизмы 2–4 описывают реакции ароматических галогенидов или галогенированных фенолов. На количество ПХДД и ПХДФ, которые могут образоваться в данном технологическом процессе, влияет ряд факторов, включая температуру, pH, катализатор и кинетику реакции (EPA, 1997). Влияние этих факторов можно изменять с помощью специфических химических условий, например, присутствием в реакции ароматических или алифатических органических материалов.

Аналогично, Фидлер (Fiedler et al., 2000) отмечает, что вероятность образования ПХДД/ПХДФ в химических процессах производства хлорсодержащих материалов уменьшается обычно в следующем порядке: хлорфенолы > хлорбензолы > алифатические хлориды > неорганические хлориды. Этот порядок также можно изменить созданием других условий реакции. На общий результат будут влиять как легкость образования, так и объем проходящего материала (потока), таким образом, процесс, протекающий в большом объеме, такой, как производство хлора, может дать больший поток массы, чем процесс с более высокими концентрациями и выходами, но протекающий в меньшем объеме.

Рис. 5. Общая блок-схема органического процесса



1.8 Введение в неорганические химические процессы

Хлор используют для образования неорганических веществ, при этом он или остается в конечном продукте (NaOCl , ClO_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , и т.д.) или просто участвует в процессе (TiO_2 , Si). Указанные неорганические вещества могут использоваться или стехиометрически (NaOCl , ClO_2), или в качестве катализаторов (FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , и т.д.). Имеется два технологических процесса с участием неорганических химических веществ, которые идентифицированы как процессы с образованием некоторых химических веществ, перечисленных в Приложении С: хлоридный процесс производства двуокиси титана (TiO_2) некоторыми изготовителями и производство безводного хлористого магния (MgCl_2) как промежуточного продукта в производстве металлического магния. Другие процессы карбохлорирования металлов с целью очистки руд могут включать в себя аналогичные условия.

1.8.1 Хлор и гидроокись натрия/калия

Хлор и гидроокись натрия или калия получают электролизом водных растворов хлорида натрия или калия соответственно. Существует множество технологий, связанных с этим процессом, и, тогда как полное изложение процесса выходит за рамки настоящих принципов, обзор можно найти во многих общих источниках (European Commission 2001, Appendix 1; Wiley Interscience 2000).

Широко известно и подтверждено отчетами о выбросах стойких органических загрязнителей из современных установок получения хлора и щелочи, что имеется определенная возможность образования диоксинов и фуранов в некоторый момент этого процесса.

Известно, что использование графитовых электродов в этом процессе является источником химических веществ, перечисленных в Приложении С. Для современных установок этот процесс обычно считается устаревшим (см. подпараграф 4.2.2 ниже). Что касается других источников в этом процессе, полное понимание механизма образования отсутствует; однако, представляется, что источником мог бы быть контакт элементарного хлора с формирующимися фураноподобными структурами в органических материалах прокладок и изоляции (см. параграф 2.2). Даже в современных процессах ПХДД/ПХДФ определяются в выбросах и образуются в ходе процесса.

1.8.2 Двуокись титана

Существуют два процесса производства двуокиси титана (TiO_2): хлоридный процесс и сульфатный процесс. Они представляют собой интересный для изучения случай: первый процесс производит гораздо меньше отходов, но в некоторых обстоятельствах может служить источником стойких органических загрязнителей. Второй процесс отличается гораздо большим количеством отходов других категорий, что представляет собой проблему, поскольку производство двуокиси титана является крупнотоннажным.

Производство двуокиси титана на основе сульфатного процесса приводит к образованию больших количеств загрязненных отработанных кислот различной концентрации. В прошлом было невозможно подвергнуть такие отработанные кислоты рециклизации и использовать в других производственных процессах. В течение последних десятилетий были разработаны методы повторного использования и рециклизации отработанных кислот, являющиеся в настоящее время стандартными приемами в производстве двуокиси титана в промышленно развитых странах.

За последние 30 лет хлоридный процесс приобретает все большее значение благодаря его относительной компактности, рециркуляции участвующих в нем материалов, более высокому качеству продукта и значительно меньшему образованию отходов. Руда TiO_2 (например, рутил или ильменит), содержащая окислы других металлов, хлорируется при высокой температуре с образованием TiCl_4 , стабильной дистиллируемой жидкостью. Галогениды других металлов удаляются после охлаждения. Затем TiCl_4 проходит очистку и окисляется с помощью O_2 , высвобождая хлор, который рециркулирует в процессе. Этот окислительный процесс с термодинамической точки зрения предпочтительнее проводить при температурах выше 600°C . Обобщенная схема хлоридного процесса показана на Рис. 6, а более полное описание конкурирующего сульфатного процесса дается в следующем далее параграфе 3.1.

Рис. 6. Хлоридный процесс производства двуокиси титана



1.8.3 Безводный хлористый магний

Хлористый магний (MgCl_2) может быть получен путем реакции окиси магния (MgO) и кокса с элементарным хлором при $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Подробности, касающиеся этого процесса и образующихся в нем выбросов, приведены в Разделе VI.B (iii) настоящих руководящих принципов (производство магния).

2 Возможные источники химических веществ, перечисленных в Приложении С

Главным для образования основной структуры ПХДД/ПХДФ, ПХБ и ГХБ является присутствие или генерация ароматических соединений. Эти материалы в некоторый момент времени должны быть хлорированы. В документах ЮНЕП (UNEP, 2003) отмечается, что образованию ПХДД/ПХДФ способствуют те химические процессы, в которых используются (по отдельности или совместно) элементарный хлор, высокие температуры, щелочная среда и какой-либо источник свободных радикалов.

Для образования ПХДД/ПХДФ должен присутствовать источник кислорода или нехлорированный диоксин/фуран или подобные структуры. Хотя трудно представить ситуации, при которых ПХДД/ПХДФ образуются без какой-либо вероятности образования ПХБ и ГХБ, ПХДД/ПХДФ являются предпочтительными побочными продуктами в процессах, когда субстратом являются хлорированные фенолы или когда фенолы реагируют с хлором, особенно при обработке щелочью (см. подпараграфы 4.2.3, 4.2.4 и 4.2.5 ниже). Горение является вероятным источником всех этих материалов; образование побочных продуктов зависит от конкретной технологии, используемой в процессах горения, особенно в процессах, включающих неконтролируемое горение. Реакции карбохлорирования (например, переход MgO в $MgCl_2$) также могут быть таким источником (см. параграф 1.8 выше).

ПХБ могут предпочтительно образовываться в реакциях, подобных указанным выше, в отсутствие кислорода или кислородсодержащих материалов. Электролитические реакции с использованием графитовых электродов относятся к этой категории. Подобный результат может быть получен, когда присутствуют хлорированные алифатические кольца и может протекать дегидрогалогенизация, как в реакциях с гексахлорциклогексаном в качестве исходного материала.

В некоторых случаях источник ароматического углерода может быть случайным. Присутствие бензола в виде примеси в сырьевых материалах почти любой реакции хлорирования может привести к образованию ГХБ в качестве полупродукта, даже если это не ожидается, исходя из химизма целевой реакции. Некоторые патентованные работы указывают на возможность снижения объемов ароматических соединений в подаваемом исходном материале для других химических производств как способ сокращения непреднамеренного образования в качестве побочных продуктов стойких органических загрязнителей (см. подпараграф 4.2.8). И, наконец, если ГХБ является сырьем для процесса, попадание этого материала в конечный продукт вызовет его загрязнение (см. подпараграф 4.2.5).

Существует множество национальных реестров оценок эмиссии ПХДД/ПХДФ и ПХБ. Для ПХДД/ПХДФ реестры, как правило, содержат данные о непреднамеренном образовании этих веществ. Это представлено в Инструментарии ЮНЕП (UNEP 2003). Реестры для ПХБ, если таковые имеются, главным образом содержат данные об использовании запасов этого продукта, хранящихся отходах или недавном выпуске. Имеется очень мало данных о непреднамеренном образовании ПХБ.

Важно отметить, что имеются источники всех этих побочных продуктов, не связанные с химическими процессами, и поступление этих продуктов может быть предотвращено только применением высокоточных технологий с замкнутым циклом и установлением внутреннего и внешнего контроля за потоками побочных продуктов, отходов и эмиссиями, связанными с их разложением.

Ситуация с ГХБ, являющегося как продуктом, так и побочным продуктом, аналогична ситуации с ПХБ; однако, существует несколько реестров ГХБ в качестве побочного продукта. Пик мирового производства и эмиссий ГХБ пришелся на конец 70-х и начало 80-х годов прошлого столетия. Производство составляло примерно 10 000 т в год в период с 1978 по 1981 гг. (Rippen and Frank 1986), 80% которого, как предполагается, приходилось на Европу. Большая часть поступления в окружающую среду относилась за счет его использования в качестве пестицида, в основном как фунгицида для обработки семян лука, сорго, а также для

зерновых, таких как пшеница, ячмень, овес и рис, и как фунгицида для уничтожения головни в пшенице.

С тех пор, благодаря принятию ряда правил и запретов, производство и выбросы значительно снизились. Bailey (2001) опубликовал всемирный обзор источников и выбросов ГХБ в середине 90-х годов прошлого столетия. Общие мировые выбросы в этот период были оценены на уровне 10-90 т в год. В 90-е годы прошлого столетия вклад различных источников в мировые выбросы был следующим: сжигание топлива – 3,7%; производство железа и стали - 0.3%; производство цветных металлов - 36%; производство органических химических соединений - 5.8%; другие виды использования растворителей - 0.004%; сжигание отходов - 26% и использование пестицидов - 28%. Распределение по источникам в Европе, США и Канаде было очень различным.

Обширный обзор публикаций по выбросам ГХБ был недавно составлен в виде доосье по европейским исследованиям по хлору - Euro Chlor Science Dossier (Barber, Sweetman and Jones 2005). Это доосье содержит весьма исчерпывающий обзор всей опубликованной информации по данному вопросу до 2004 г. Оно дает подробные сведения о производстве и выбросах в различные периоды, в различных географических районах и для различных видов применения, а также затрагивает вспомогательные и исторические источники. Краткая версия этого доосье была опубликована в оценочном обзоре литературы (Barber et al. 2005).

2.1 Процесс оксихлорирования

Присутствие тепла, элементарного хлора, хлористой меди в качестве катализатора и органического материала делает процесс оксихлорирования потенциальным источником химических веществ, перечисленных в Приложении С, особенно ПХДД/ПХДФ и ГХБ. Ароматические соединения могут генерироваться в высокотемпературных процессах и могут также присутствовать в сырьевых материалах, включая HCl или воздух. Условия в реакторе для оксихлорирования в некоторых отношениях аналогичны условиям на участках мусоросжигательной установки за зоной сгорания, но могут содержать (а могут и не содержать) аналогичные количества сажеподобного элементарного углерода или полициклических ароматических углеводородов, которые могут способствовать *de novo* синтезу ПХДФ (Lenoir et al. 2001; Web-сайт OxyVinyls). Однако создаваемые в этом процессе химические вещества, перечисленные в Приложении С, можно практически полностью удалить из продукта и изолировать в высококипящих материалах (тяжелые фракции) с помощью процесса дистилляции.

Некоторые химические вещества, перечисленные в Приложении С, прилипают к частицам катализатора. В случае оксихлорирования в неподвижном слое они могут составлять часть отработавшего катализатора, который удаляется из эксплуатации. Этот материал можно обрабатывать термическим способом, разрушая абсорбированные органические вещества, либо отправлять на надежную закрытую свалку. В реакторах с кипящим слоем частицы катализатора претерпевают истирание и мелкие частицы могут захватываться потоком паров. В конечном счете эти частицы оказываются в твердых отходах или в биологических твердых остатках, удаляемых после обработки воды.

2.1.1. Ацетиленовый процесс получения винилхлорида

В последние 50 лет использование сбалансированного процесса производства дихлорэтана с последующим крекингом его до винилхлорида в основном (но не полностью) заменило производство винилхлорида в ацетиленовом процессе. В ацетиленовом процессе окись кальция и углерод претерпевают совместное нагревание при 2000° С с образованием карбида кальция (CaC₂). Когда CaC₂ реагирует с водой, образуется ацетилен. Винилхлорид получается в результате каталитической реакции добавления HCl к ацетилену. Ограниченные замеры стоков производства винилхлорида практически не свидетельствуют о наличии химических веществ, перечисленных в Приложении С. Процесс производства карбида кальция не исследовался в этом отношении, однако новые исследования необходимы в свете растущих объемов такого производства.

2.1.2 Хлорированные растворители

Поскольку процесс производства трихлорэтилена, перхлорэтилена и тетрахлоруглерода включает в себя хлорирование, оксихлорирование и пиролиз, побочные продукты будут содержать вещества, перечисленные в Приложении С. Эти материалы могут быть отделены от конечного продукта дистилляцией и выделяются во фракцию, известную как тяжелый остаток. Много лет назад этот материал обычно подвергали захоронению, однако с 70-х годов прошлого столетия гораздо более приемлемым способом обработки является сжигание опасных отходов или термическое разложение с извлечением или повторным использованием HCl.

Имеется ряд примеров существующих в настоящее время крупных хранилищ материалов, содержащих ГХБ, и явившихся результатом производства растворителей в прошлом или плохой организации производства в последнее время. Приложение II этого раздела – это конкретное исследование чешского предприятия (IPEN 2006a). Описание долговременной ситуации в Австралии включено в досье Еврохлора (Barber, Sweetman and Jones 2005). Необходимо отметить, что ни одно из этих исследований не представляет собой ни наилучшие имеющиеся методы, ни наилучшие природоохранные практики; в действительности, они являются противоположными примерами.

2.2 Другие технологические контакты с элементарным хлором

Существуют практические свидетельства того, что контакт элементарного хлора с оборудованием, используемым в процессах с органическими веществами (уплотнения, прокладки, устройства из стекловолокна), которые могут содержать ароматические соединения, полициклические ароматические углеводороды или элементарный углерод, приводит к образованию химических веществ, перечисленных в Приложении С (обычно это ПХДФ). В некоторых процессах, в которых высококипящий материал или конденсат отделяется от производимого элементарного хлора и не рециркулирует в процессе, перечисленные в Приложении С химические вещества можно обнаружить в твердых или жидких сбросах.

2.3 Хлоридный процесс получения двуокиси титана

Присутствие кокса, хлора, металлов и высокой температуры может приводить к появлению ПХДД и ПХДФ, аналогичным получаемым при оксихлорировании. Можно ожидать, что в случае образования ПХДД и ПХДФ, они отделяются с потоками, содержащими остаточный кокс. Если остаточный кокс используется в энергопроизводстве, необходимо учитывать возможность образования ПХДД и ПХДФ.

Атмосферные выбросы процесса хлорирования содержат следы $TiCl_4$, Cl_2 , HCl, CO and COS, даже после конденсации $TiCl_4$. $TiCl_4$, Cl_2 and HCl удаляют в несколько стадий промыванием отходящих газов кислотой. Отмывочные жидкости возвращают в процесс или восстанавливают как чистую соляную кислоту, которую частично продают (28%).

2.4 Уничтожение побочных продуктов

Существует три типа обработки отходов: сжигание, термическое окисление и каталитическое окисление. Некоторые подробности по каждому из этих типов представлены в главе, посвященной дихлорэтану и винилхлориду в European Commission 2003. Когда сжигают тяжелые фракции, образуются некоторые из химических веществ, перечисленных в Приложении С, как и при сжигании любых опасных отходов. Европейское бюро IPPC занимается в настоящее время составлением BREF по процессам сжигания отходов. Однако уже сейчас в США, Европейском Союзе и Японии, помимо других стран, разработаны соответствующие юридические требования и наилучшие имеющиеся методы. Методы, альтернативные сжиганию муниципальных твердых отходов, опасных отходов или шлама сточных вод, которые приведены в разделе V.A настоящих принципов (например, химическое восстановление в газовой фазе, щелочное каталитическое дехлорирование и механохимическое дегалогенирование), могут быть также использованы для определенных способов разложения

побочных продуктов. Процесс Catoxid[®] представляет собой каталитическое окисление органических веществ в кипящем слое. В этом процессе образуется поток HCl и CO₂, который отправляется целиком в реактор для оксихлорирования с целью внутренней рециркуляции (Randall, 1994).

2.5 Продукты

Многие продукты этих процессов проанализированы на присутствие химических веществ, перечисленных в Приложении С, и особенно ПХДД и ПХДФ. В общем случае продукты, получаемые в цепи хлор - каустическая сода - через винилхлорид, имеют низкие концентрации таких загрязнителей; однако для этих и других продуктов концентрация стойких органических загрязнителей может зависеть от эффективности дистилляции или другого способа очистки.

IPEN (2006b) и включенные в него ссылки содержат отчеты об остаточных количествах ПХДД и ПХДФ в различных продуктах. ПХДД/ПХДФ были также обнаружены в пяти хлорсодержащих химикатах, включая триклозан, Ni et al.(2005). Содержание ГХБ в пестицидах описано в Barber, Sweetman and Jones 2005 и во включенных в этот источник ссылках. Хлорированные растворители, полученные с применением современных приемов очистки, были протестированы на содержание ГХБ, было обнаружено, что он присутствует в нижней части диапазона концентраций мкг/кг (частей на миллиард: < 20 для трихлорэтилена и < 10 для перхлорэтилена). Аналогичная информация также содержится в UNEP 2003. Очевидно, что эффективное выполнение стадий очистки позволяет обеспечить низкие уровни остаточных количеств загрязнений в продуктах.

3. Альтернативные процессы, позволяющие избежать образования химических веществ, перечисленных в Приложении С

3.1 Общие подходы

Во многих случаях имеются альтернативные процессы, с помощью которых могут быть получены целевые продукты. Для процессов, в которых образуются химические вещества, перечисленные в Приложении С, могут быть найдены альтернативные варианты, не приводящие к образованию таких загрязнителей. В соответствии с Конвенцией (указания по альтернативным методам, приведенные в настоящем документе) и с проверенной производственной практикой, перед началом строительства новых производственных установок или существенной их реконструкцией, следует тщательно рассмотреть альтернативные процессы и технологии.

3.2 Сульфатный процесс получения двуокиси титана

Для получения TiO₂ имеется альтернативный промышленный процесс с использованием серной кислоты вместо хлора.

В сульфатном процессе получения TiO₂ руда высушивается, измельчается и сортируется с целью обеспечения эффективной сульфатации путем перемешивания с концентрированной серной кислотой в периодической или непрерывно протекающей экзотермической реакции варки. Контролируемые условия позволяют при минимальном использовании кислоты максимально увеличить превращение TiO₂ в растворимый в воде сернокислый титанил. Получаемую в результате сухую зелено-коричневую лепешку сульфатов металлов растворяют в воде или слабой кислоте, и раствор обрабатывают, добываясь присутствия только железа в двухвалентном состоянии. Температуру раствора понижают, чтобы предотвратить преждевременный гидролиз, и раствор осветляют путем осаждения и химического хлопьеобразования. Затем очищенный раствор дополнительно охлаждают для кристаллизации крупнозернистого гептагидрата сульфата железа (известного под названием «мелатерит», FeSO₄·7H₂O), который изолируется в процессе и продается как побочный продукт.

Нерастворимую “грязь” промывают для утилизации щелока сернокислого титанила. Чтобы удалить конечные нерастворимые загрязнители, эту жидкость фильтруют, затем испаряют до получения точного состава. После этого осуществляется гидролиз с получением некой суспензии («пульпы»), состоящей преимущественно из кластеров коллоидной водной двуокиси титана.

Чтобы достичь необходимого размера частиц, тщательно регулируют процесс осаждения, для чего обычно пользуются технологией затравок либо зародышей кристаллизации. Затем пульпу отделяют от материнского щелока и энергично промывают для удаления следов металлических загрязнений, используя при необходимости вещество, вызывающее образование хелатных соединений. Промытая пульпа обрабатывается химическими веществами, которые регулируют физическую текстуру и действуют в качестве катализаторов на ступени кальцинирования. В зависимости от присадок, используемых перед кальцинированием, этот процесс может давать либо анатазные, либо рутильные кристаллические формы (Web-сайт Millennium Chemical Corporation).

Сульфатный процесс требует 2.4–3.5 т концентрированной H_2SO_4 на тонну TiO_2 , в зависимости от используемого сырья. Серная кислота на выходе процесса превращается в сульфат, особенно сульфат железа(II), или выходит в виде свободной серной кислоты в отработанной кислоте. Общий объем отработанной кислоты, образующейся в результате процесса, составляет примерно до 6–9 т на тонну пигмента. Извлечение этой серной кислоты из отработанной кислоты разделяется на два процесса:

- Извлечение свободной кислоты выпариванием;
- Термическое разложение сульфатов и получение H_2SO_4 на основе диоксида серы.

Отработанная кислота концентрируется выпариванием примерно до 70%, при этой концентрации сульфат железа имеет минимальную растворимость. Затем кислота охлаждается. После кристаллизации солей они отделяются от кислоты фильтрацией. Почти свободная от солей кислота может быть возвращена в процесс непосредственно или после дальнейшего концентрирования. В противном случае она может использоваться для других химических процессов или ее разлагают до SO_2 .

Выделенные сульфаты, насыщенные серной кислотой, термически разлагаются в реакторе с кипящим слоем при температурах 800°–1,000° С (с добавлением серы, угля или нефти в качестве топлива) до диоксида серы и оксида железа. После очистки полученный диоксид серы перерабатывается прямой перегонкой в серную кислоту. Остаточный оксид железа может быть вновь использован в цементной промышленности.

Хлоридный процесс производит гораздо меньше отходов, но может привести к образованию небольших количеств химических веществ, перечисленных в Приложении С, в частности, высоко хлорированных фуранов (EPA 2006). Образование отходов в сульфатном процессе (включая серную кислоту и другие минеральные отходы) может быть значительно выше, но для этого процесса отсутствуют данные об образовании химических веществ, перечисленных в Приложении С. Взамен ликвидации небольшого количества таких загрязнителей образуются большие количества других поступающих в отходы материалов, что, возможно, и не является оптимальным подходом к решению экологических задач. Наилучшие имеющиеся методы могут зависеть от конкретной установки, поэтому их нужно рассматривать для каждого случая отдельно.

4. Основные и дополнительные меры

4.1 Подходы к производству, позволяющие снизить выбросы химических веществ, перечисленных в Приложении С

Подробные комментарии относительно проектирования химического производства и разработки схемы процесса выходят за рамки настоящего руководства. Однако

ответственность за эксплуатацию требует признать, что химические процессы, будучи необходимыми для современной жизни, сопряжены с рисками. Чтобы снизить эти риски в максимальной степени, процессы должны быть спроектированы на основе современных стандартов безопасности и экологических стандартов, как подчеркивается, например, в BREFs Европейского Союза и соответствующих правилах в США и Японии. Конкретные химические процессы должны проектироваться с привлечением опытных инженеров.

Приемлемый проект должен принимать во внимание возможность наличия побочных продуктов и отходов и предусматривать безопасное обращение с ними или ликвидацию. Необходимо признать, что, если процесс может потенциально привести к образованию химических веществ, перечисленных в Приложении С, четыре потока, выходящие из установки – воздух, вода, твердые остатки и продукт – также содержат в себе этот потенциал. Современное проектирование процессов принимает во внимание этот потенциал, измеряет его реальность, контролирует его и включает операции для снижения или исключения выбросов этих материалов, соответственно требованиям Конвенции. Современное управление безопасностью включает в себя интенсивное обучение для операторов и достаточный инструментарий для аналитики и управления процессом с тем, чтобы установка в целом эксплуатировалась по стандартам ответственного отношения.

Главные требования для современного безопасного производства могут быть сформулированы следующим образом:

- Применение наилучших имеющихся методов, включая технологии высокого уровня эксплуатации, при проектировании и конструировании установок;
- Эффективные, замкнутые циклы для контроля побочных продуктов и уничтожения отходов и выбросов;
- Эффективное управление побочных продуктов и обращение с отходами;
- Установки, предназначенные для уничтожения отходов и выбросов должны находиться под ответственностью самого предприятия и под внешним контролем;
- Приверженность стандарту 0.1 нг I-TEQ/м^3 для атмосферных выбросов при уничтожении любых побочных продуктов, отходов и выбросов¹;
- Разработка четко прописанного режима для внутреннего и внешнего мониторинга ключевых эксплуатационных параметров.

4.2 Основные меры

4.2.1 Дистилляция и внутренняя рециркуляция побочных продуктов

Дистилляция в основном используется для того, чтобы обеспечить чистоту продукта, достаточную для последующей обработки. Например, винилхлорид изготавливают путем оксихлорирования и очищают путем дистилляции. Дистилляцию проводят тщательно, чтобы предотвратить возможность разрушения последующего процесса полимеризации загрязняющими веществами. Ненасыщенные материалы, которые могут действовать как сомомеры, конкурирующие в процессе полимеризации, и насыщенные или ароматические материалы, склонные к реакциям со свободными радикалами, отличным от реакций полимеризации, могут отрицательно сказываться на кинетике реакций полимеризации.

Дистилляция и высокая степень чистоты важны для хорошего производства. Дистилляционные системы могут быть спроектированы для реализации сепарации материалов с близкими либо далеко отстоящими друг от друга точками кипения. Точки кипения химических продуктов прямого процесса хлорирования и точки кипения конкурирующих загрязняющих веществ позволяют на практике разделять эти вещества. Кроме того, их точки кипения отличаются от

¹ 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм); нм^3 = нормальный кубический метр, сухого газового объема при 0°C и 101,3 kPa. Информация по измерению токсичности приведена в Разделе I.C, подразделе 3 настоящего Руководства.

точек кипения химических веществ, перечисленных в Приложении С, вполне достаточно для того, чтобы можно было достичь практически полного разделения потоков. В документе Европейской комиссии (European Commission, 2003) отмечается, что очищенный дихлорэтан не содержит значительных количеств ПХДД/ПХДФ.

В процессе разрушения хлорированных побочных продуктов учитывается возможность сбора и повторного использования HCl (Web-сайт Vinnolit). Это представляется даже более важным, потому что небольшие изменения в образовании стойких органических загрязнителей перед ступенью дистилляции не отражаются на качестве целевых продуктов после дистилляции.

Дистилляция является средством отделения целевого продукта от непреднамеренных побочных продуктов и используется в химической промышленности всюду, начиная от производства потребительских товаров и кончая пестицидами. Освоение конструкции и эксплуатации дистилляционной аппаратуры в принципе относительно простое дело. Количество остаточного побочного продукта, содержащегося в промышленном продукте, может быть сведено к минимуму с помощью соответствующей конструкции и эксплуатации дистилляционной аппаратуры. Реализация более полного разделения материалов с точками кипения, которые не так далеко отстоят друг от друга, как например, у винилхлорида и у различных побочных продуктов с меньшим молекулярным весом, является большей частью делом правильного выбора конструкции, а также строительных и эксплуатационных расходов. Различия в концентрации химических веществ, перечисленных в Приложении С и содержащихся в промышленном продукте, могут быть объяснены различиями в местном регламентировании продуктов.

4.2.2 Устранение углеродных электродов в производстве хлора и каустической соды

В старой технологии при производстве хлора и каустической соды использовались графитовые аноды. Остаточные материалы, обнаруживаемые в этих элементах, содержали значительные количества ПХДД и особенно ПХДФ (UNEP, 2003). Эту проблему устранили в большинстве стран мира после изобретения Г.Б. Безром (H.B. Beer) в 1965 году покрытого титанового анода и последующей замены графитовых анодов в этих процессах (European Commission, 2001). Учитывая, что старая технология все еще используется, ее нельзя признать наилучшим имеющимся методом.

4.2.3 Устранение щелочной обработки 1,2,4,5-тетрахлорфенола и 2,4,5-трихлорфенола

Производство 2,4,5-трихлорфенола осуществляли с помощью щелочной обработки 1,2,4,5-тетрахлорбензола. Этот хлорированный фенол в присутствии избытка щелочи мог образовывать значительные количества такого побочного продукта как тетрахлордibenзо-п-дилксин (ТХДД). Этот процесс не является наилучшим имеющимся методом.

4.2.4 Устранение фенольного пути получения хлоранила

Этот процесс описан в документе ЮНЕП (UNEP, 2003). Хлоранил (2,3,5,6-тетрахлор-2,5-парахинон-1,4-дион) является промежуточным продуктом для производства диоксазиновых красителей. Когда он готовится путем хлорирования фенола или анилина с помощью элементарного хлора, в качестве побочных продуктов образуются значительные количества ПХДД/ПХДФ. Этот процесс не является наилучшим имеющимся методом. Хлорирование гидрохинона с помощью HCl дает гораздо более чистый продукт.

4.2.5 Модифицированное производство пентахлорфенола и пентахлорфената натрия

Нижеследующие процессы также описаны в документе ЮНЕП (UNEP, 2003). В промышленности известны три пути получения пентахлорфенола: хлорирование фенола с помощью Cl₂ над поверхностью катализатора; гидролиз гексахлорбензола (ГХБ) с помощью едкого натра; и термолиз ГХБ. Первый из них наиболее общепринят в настоящее время. Пентахлорфенат натрия можно получить с помощью гидролиза ГХБ или, что является более обычным, обработкой пентахлорфенола едким натром.

В случае обоих продуктов тщательное регулирование условий реакции (например, температуры, скорости подачи хлора и чистоты катализатора) приводит к значительному уменьшению микрозагрязнителей ПХДД. В США выброс этих материалов был уменьшен с приблизительно 3–4 мг I-TEQ/кг в середине и конце 80-х до приблизительно 1 мг I-TEQ/кг после 1988 г. (EPA, 2001).

Кроме того, технологические установки, использующие продукты, изготовленные в названных выше процессах, должны проектироваться с учетом необходимости проведения своих собственных дополнительных мер, особенно практических методов удаления отходов, применяя наилучшие имеющиеся методы.

4.2.6 Использование водорода при оксихлорировании

Чистота сырья в процессе оксихлорирования может быть значима при образовании побочных продуктов, хотя проблема, как правило, заключается в присутствии низких уровней ацетилена, который обычно присутствует в HCl, получаемой в процессе крекинга дихлорэтана. Ацетилен, подаваемый в реактор для оксихлорирования, может, в принципе, преобразоваться в сильно хлорированные продукты C₂, а хлорированные продукты C₂ могут приводить к образованию хлорированных ароматических соединений путем циклотримеризации (Web-сайт OxyVinyls, страницы по технологии оксихлорирования и технологии гидрогенизации). Избирательная гидрогенизация этого ацетилена в этилен и этан в реакторе до проведения реакции оксихлорирования широко используется в качестве меры, позволяющей избежать синтеза побочных продуктов и особенно полихлорированных алифатических соединений. (См. Рис. 2).

4.2.7 Техническое обслуживание катализаторов и регулирование равномерности температурного распределения

Реакторы с кипящим слоем обычно имеют лучшее распределение температуры и более равномерный режим работы, хотя упоминавшееся ранее истирание частиц катализатора может вызвать перенос катализатора в другие потоки технологической установки. В случае реакторов оксихлорирования в неподвижном слое правильное заполнение и обслуживание катализатора позволяет уменьшить перегретые участки и загрязнение каталитического слоя, потерю производительности и возможность образования высокомолекулярных продуктов. Чтобы поддерживать эффективность работы катализатора, слой катализатора меняют на регулярной основе.

4.2.8 Уменьшение содержания ароматических углеводородов в сырье, поступающем в реакторы оксихлорирования

В двух патентах предусматривается предварительная обработка воздуха или HCl, используемых в процессе оксихлорирования для удаления ароматических соединений, которые по-видимому являются исходными материалами для образования различных стойких органических загрязнителей (Cowfer, Johnston and Popiel 1998, 2001). Эта запатентованная технология является собственностью фирмы и как таковая не может быть пригодна для осуществления в качестве наилучшего имеющегося метода, но она указывает на еще один основной подход.

Подача сырья в реакторы оксихлорирования должна контролироваться для минимизации или удаления сырья, содержащего высшие органические и ароматические вещества, присутствие которых может привести к образованию больших количеств веществ, перечисленных в Приложении С. Поскольку сырье из тяжелых фракций производства дихлорэтилена или растворителей может содержать такие соединения, перед их использованием в производстве растворителей тяжелые фракции следует тщательно обработать.

4.3 Дополнительные меры - наилучшие имеющиеся методы для использования в практике обработки отходов

Назначение дистилляции или иной ступени очистки состоит в отделении целевого продукта от побочных продуктов и в концентрации химических веществ, перечисленных в Приложении С, в потоке побочных продуктов. Существует ряд процессов, которые в состоянии обрабатывать

потоки побочных продуктов, многие из которых описаны в разделе V.A настоящих руководящих принципов. В этой связи альтернативы процессу сжигания, описанные в этом разделе, могут быть также пригодны для решения задачи разрушения перечисленных в Приложении С химических веществ.

5. Выводы по принимаемым мерам

Меры для сокращения объемов химических веществ, перечисленных в Приложении С, которые образуются в результате определенных процессов химического производства могут быть сведены к следующим:

- Изменить процессы так, чтобы уменьшить образование химических веществ, перечисленных в Приложении С;
- Внедрить технологические стадии по удалению загрязнений, присутствующих в сырьевых материалах, и проводить тщательное техническое обслуживание в ходе эксплуатации;
- Если позволяют физические свойства, очищать продукты путем дистилляции;
- Сделать рециркуляцию непреднамеренно образующихся высокомолекулярных побочных продуктов неотъемлемой частью технологического процесса.
- Обращаться с отходами надлежащим образом, полностью принимая во внимание потенциальную возможность выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С, в атмосферный воздух, воду и почву, чтобы избежать их непреднамеренного образования.

6. Эксплуатационные нормативы и меры

6.1 Эксплуатационные нормативы допустимого загрязнения

Эксплуатационные нормативы могут устанавливаться в разрешениях, выдаваемых заводам на производственную деятельность, и могут быть различными. Выброс такого побочного продукта как ПХДД/ПХДФ упоминается в Уставе Европейского Совета производителей винила и отражен в процессе OSPAR (Осло-Парижская конвенция о защите морской окружающей среды северо-восточной Атлантики) в виде Решения 98/4 и принятия наилучшего имеющегося метода в виде Рекомендации 96/2 PARCOM (Парижская комиссия). Эта норма составляет 1 мкг ТЕQ/тонну ежегодного оксихлорированного выброса в воду. Предельные выбросы в атмосферу, приведенные в Уставе Европейского Совета производителей винила, составляют 0,1 нг I-ТЕQ/нм³ (Интернет-сайт ECVM). Этот предел соответствует установленному Европейским Союзом пределу для выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу из мусоросжигательных установок.

В Европейском Союзе требования в отношении химической промышленности основываются на Директиве Совета 69/61/ЕС об интегрированном предотвращении и контроле загрязнений. Четыре BREF по наилучшим имеющимся методам в крупнотоннажной, специальной органической и неорганической подотраслях химической промышленности описывают комплексные требования к экологически обоснованной эксплуатации всех промышленных установок, включая стандарты для выбросов ПХДД/ПХДФ (European Commission 2001, 2003, 2006a, 2006b). Для любой сжигательной установки или ее части в химической промышленности в пределах Европейского Союза основой для эксплуатации является требование в отношении предельного уровня в 1 нг I-ТЕQ/нм³.

В Японии выбросы в атмосферу из сжигающих устройств регулируются в соответствии с величиной технологической установки и тем, является ли она новой или реконструированной.

Мощные новые мусоросжигающие печи должны удовлетворять норме 0,1 нг I-ТЕQ/нм³. Выбросы в воду из таких процессов ограничиваются нормой 10 пг ТЕQ/л стока. Предельные нормы в других регионах и странах обычно согласуются с правилами, принятыми на местах для установок по сжиганию опасных отходов.

В США, как и в других регионах, предложены правила, основанные на максимально достижимой технологии контроля (МАСТ), для контроля за выбросами в атмосферу ГХБ и других опасных загрязнителей из мусоросжигательных установок, установок для сжигания медицинских отходов, цементных печей и малотоннажных печных агрегатов, в которых сжигают опасные отходы

Американское агентство по охране окружающей среды (ЕРА) регулирует предельно допустимые концентрации ГХБ в качестве загрязнителя в некоторых пестицидах. Установленный уровень для ГХБ как микрозагрязнителя составляет порядка 40–50 частей на миллион. Как отмечено в Bailey 2001, благодаря усовершенствованиям процесса, реальные концентрации ГХБ в продуктах пестицидов могут быть значительно ниже.

В Канаде, как во многих странах, ГХБ является запрещенным веществом. Канадское законодательство запрещает производство, применение, продажу или импорт ГХБ. Однако эти ограничения не применяются к ГХБ в таких случаях, когда:

- Это случайный побочный продукт процесса производства основного продукта, который присутствует в продукте в концентрации, не превышающей 20 частей на миллион; или
- ГХБ содержится в контролируемом продукте (пестициды, гербициды и т.д.) в пределах значений, указанных в Разделе 2 Канадского Закона о средствах борьбы с вредителями (Canadian Pest Control Products Act).

6.2 Эксплуатационные меры

Эти меры могут включать в себя проведение химических анализов для потоков выбросов и в некоторых районах отчетность по стойким органическим загрязнителям для целей Регистра выбросов и переноса загрязнителей, такого как Реестр токсичных выбросов в США (ЕРА 2006; Интернет-сайт ССС).

Приложение I. Синтез потребительских химических веществ

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
Хлор, едкий натр	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2$ См. European Commission, 2001, 2003;	Более обычен	
Органические вещества			
Хлористый аллил	Прямое хлорирование пропилена $> 300^\circ \text{C}$ Пиролиз 1,2-дихлорпропана	Более обычен Менее обычен	HCl Хлорированные олефины, HCl

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
Хлораниловый краситель	См. UNEP 2003		
Хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадиен)	$C_2H_2 + CuCl/NH_4Cl \rightarrow$ винил ацетилен + $HCl \rightarrow$ хлоропрен Паровая фаза: бутадиен + $Cl_2 \rightarrow$ 1,4 и 3,4 дихлор; изомеризованный (катализатор Cu) до 3,4 дихлор; HCl через $NaOH$; дистиллированный для отделения низкокипящих моно- Cl s; 3,4-ди; 1,4-ди; тяжелые фракции	Менее обычен Более обычен	$NaCl$; перехлорированные продукты
Хлорированные бензолы	Паровая фаза: бензол + хлор + HCl Жидкая фаза: $Cl_2/FeCl_3$ для получения смеси; регулируется количеством хлорирующего агента (мономеры); некоторые другие специальные процессы для определенных изомеров; материалы с высоким содержанием Cl могут выпадать в осадок. Очищаются дистилляцией и кристаллизацией; разделение затруднено	Менее обычен Более обычен	Смешанный продукт HCl
Эпихлоргидрин	Хлористый аллил + $HOCl$ (хлористая вода) $\rightarrow$ хлоргидрины глицерина + $NaOH/(CaOH)_2 \rightarrow$ эпихлоргидрин Десорбированный паром затем дистиллированный	Более обычен	Гидролизованный продукт; полимеры

РАЗДЕЛ VI.F. Специфические процессы химических производств, сопряженные с выбросом химических веществ, перечисленных в Приложении С

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
	Кроме того: пропилен + O_2 (промотированный катализатор) → аллилацетат → аллиловый спирт + Cl_2 → хлористый аллил		
Изоцеануратовые дезинфицирующие средства	Изоцеануровая кислота + $NaOH$ + Cl_2		
Фосген	CO + Cl_2 используемые практически немедленно для производства поликарбоната и полиуретана		
Хлорированные фенолы	Мало хлорированные фенолы; фенол + Cl_2 ; различные катализаторы кислоты Льюиса; $FeCl_3$, $ZnCl_2$	Более обычен	
Пентахлорфенол (ПХФ)	Фенол + Cl_2 ; $AlCl_3$ в качестве основного промышленного катализатора; 100–180° C	Более обычен	HCl
	Гексахлорбензол (ГХБ) + $NaOH$	Менее обычен	NaCl
Пентахлорфенолят натрия	ПХФ + $NaOH$	Более обычен	NaCl
	ГХБ + $NaOH$	Менее обычен	NaCl
Дихлорэтилен ($ViCl_2$)	1,1,2-трихлорэтан + $NaOH$ или $Ca(OH)_2$; может также быть сопутствующим продуктом высокотемпературного хлорирования материалов C_2	Более обычен	NaCl or $CaCl_2$
Винилхлорид (ВХ)	Ацетилен + HCl → винилхлорид; катализатор Hg	Менее обычен	
	Этилен + Cl_2 → ЭДХ (прямой; катализатор Fe); HCl + O_2 + этилен	Более обычен	

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
	→ ЭДХ (оксихлорирование; катализатор Cu) См. European Commission 2001, 2003		
Продукты C₁			
Хлористый метил	CH ₄ + Cl ₂ с помощью тепла или света CH ₃ OH + HCl → CH ₃ Cl	Более обычен Более обычен	
Другие хлорированные метаны	CH ₃ Cl + Cl ₂ с помощью тепла или света → CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , CCl ₄ CS ₂ + Cl ₂ → S ₂ Cl ₂ + CCl ₄ CS ₂ + S ₂ Cl ₂ → S + CCl ₄	Более обычен Менее обычен	
Продукты C₂			
Хлорированные этаны			
1,1-ди	BX + HCl/FeCl ₃	Более обычен	
1,2-ди (ЭДХ)	Этилен + Cl ₂ → ЭДХ (катализатор Fe) (прямое хлорирование) Этилен + HCl + O ₂ (катализатор Cu) → ЭДХ (оксихлорирование)	Более обычен	
1,1,1-три	1,1-ди + Cl ₂ (фотохимический)	Более обычен	HCl
	1,1,2-три → 1,1,1-три Этан + Cl ₂	Более обычен Менее обычен	
1,1,2-три	BX + Cl ₂ ЭДХ + Cl ₂	Более обычен Более обычен	HCl
1,1,1,2-тетра, 1,1,2,2-тетра	ЭДХ + Cl ₂ (может включать оксихлорирование) C ₂ H ₂ + Cl ₂	Более обычен	HCl

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
	$C_2H_4 + Cl_2$	Более обычен	HCl
1,1,1,2,2-пента	$TXЭ + Cl_2 \rightarrow$ пента		
Хлорированные этилены			
Трихлорэтилен (ТХЭ) и перхлорэтилен (тетрахлорэтилен) (ПХЭ)	$ЭДХ + Cl_2 \rightarrow TXЭ + ПХЭ$	Более обычен	HCl
	$ЭДХ + Cl_2 \rightarrow ПХЭ + CCl_4$	Более обычен	HCl
	$2 CCl_4 \rightarrow ПХЭ$	Более обычен	
	$ЭДХ + Cl_2 + O_2 \rightarrow ПХЭ/TXЭ$	Более обычен	
	Тетрахлорэтаны + тепло $\rightarrow TXЭ$	Более обычен	HCl
	Пентахлорэтан + тепло $\rightarrow ПХЭ$	Менее обычен	HCl
Неорганические вещества			
HCl	Побочный продукт; соль + серная кислота; водород + хлор; восстановлен из сожженных хлорированных органических веществ	Более обычен	
TiO ₂	$C, Cl_2, \text{руда } TiO_2 \rightarrow TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2$	Более обычен	Cl ₂ , рециркуляция
	$\text{Руда } TiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Ti(SO_4)_2 \rightarrow TiO_2$	Менее обычен	Сульфаты
FeCl ₃	Железо или окись железа + HCl $\rightarrow FeCl_3$		
Гипохлориты	Na: $2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl$		NaCl
	Ca: $Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2$ также с использованием NaOCl для удаления хлора; регенерированы, затем высушены		CaCl ₂
ZnCl ₂	$Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2$		
ClO ₂	Образуется из HClO ₂		

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
	или NaClO ₃		

Ссылки на литературу

Bailey R.E. 2001. "Global Hexachlorobenzene Emissions." *Chemosphere* 43:2.

Barber J., Sweetman A. and Jones K. 2005. *Hexachlorobenzene: Sources, Environmental Fate and Risk Characterisation*. Euro Chlor. www.eurochlor.org/upload/documents/document187.pdf; annexes: www.eurochlor.org/upload/documents/document72.pdf

Barber J., Sweetman A., van Wijk D. and Jones K. 2005. "Hexachlorobenzene in the Global Environment: Emissions, Levels, Distribution, Trends and Processes." *Science of the Total Environment* 349:1–44.

Carroll W.F., Borrelli F.E., Jacobs R.A., Lewis J.W., McCreedy R.L., Tuhovak D.R. and Weston A.F. 1997. "Characterization of Emissions of Dioxins and Furans from Ethylene Dichloride (EDC), Vinyl Chloride (VCM) and Polyvinyl Chloride (PVC) Facilities in the United States: II, Ila Wastewater Treatment Solids and Aqueous Hydrochloric Acid." *Organohalogen Compd.* 32:447–450.

CCC (Chlorine Chemistry Council). *Total Releases (of PCDD/F) for 2000 and 2001*. www.trifacts.org/table.html.

ChEResources. *Distillation: ChE Links*. www.cheresources.com/l_distillation.shtml.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 1998. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Air Oxychlorination of C₁-C₃ Hydrocarbons*. US Patent 5,750,812.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 2001. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Oxychlorination of C₁-C₃ Hydrocarbons*. US Patent 6,177,599.

ECVM (European Council of Vinyl Manufacturers). *Industry Charter for the Production of VCM and PVC*. www.ecvm.org/img/db/SPVCcharter.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*. EPA-454/R-97-003. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2001. *Database of Sources of Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ncea/dioxindb.htm.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2006. *TRI Explorer*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/triexplorer/.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2003. *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemicals Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2006a. *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals: Solid and Others*. Draft BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2006b. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Speciality Inorganic Chemicals*. Draft BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

Fiedler H., Hutzinger O., Welsch-Paulsch K. and Schmiedinger A. 2000. *Evaluation of the Occurrence of PCDD/PCDF and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchain*. Final Report. Study on behalf of the European Commission, DG Environment. University of Bayreuth.

IPEN (International POPs Elimination Network). 2006a. *The Spolchemie Chlor-Alkali and Chlorine-Based Chemical Production Plant in Usti nad Labem (Czech Republic): Case Study for Hexachlorobenzene Unintentional Production*.

IPEN (International POPs Elimination Network). 2006b. *Unintentional POPs in Pesticides*. (www.ipen.org)

Lenoir D., Wehrmeier A., Sidhu S.S. and Taylor P.H. 2001. "Formation and Inhibition of Chloroaromatic Micropollutants Formed in Incineration Processes." *Chemosphere* 43:107–114.

Millennium Chemical Corporation. *Titanium Dioxide Manufacturing Processes*. www.millenniumchem.com/.

Ni Y., Zang Z., Zang Q., Chen J., Wu Y. and Liang X. 2005. Distribution Patterns of PCDD/Fs in Chlorinated Chemicals. *Chemosphere* 60(6):779-84.

OxyVinyls. *Direct Chlorination*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/DirectChlorination.html.

OxyVinyls. *Hydrogenation Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Hydrogenation.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination: Fixed Bed Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFixedBed.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination: Fluid Bed Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFluidBed.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Oxychlorination.html.

Randall P.M. 1994. "Pollution Prevention Strategies for Minimization of Industrial Wastes in the VCM-PVC Industry." *Environmental Progress* 13:269–277.

Rippen G. and Frank R. 1986. "Estimation of Hexachlorobenzene Pathways from the Technosphere into the Environment." In: *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, Lyon* (eds. Morris C.R. and Cabral J.R.P.) IARC Scientific Publication No. 77. International Agency for Research on Cancer.

UK Environment Agency. 1997. *A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK*. Research and Development Publication 3. Environment Agency, Bristol, United Kingdom.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.

Vinnolit. *VinTec By-product Recovery Process*. www.vinnolit.de/lizenz/recover.htm.

Vinnolit. *VinTec EDC Oxychlorination Process*. www.vinnolit.de/lizenz/oxy.htm.

Wiley Interscience. 2000. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition. John Wiley and Sons, New York.

World Chlorine Council. 2002. *Products of the Chlorine Tree*. worldchlorine.com/publications/pdf/chlorine.pdf.