

TARTALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Ez a referencia dokumentum, amely a klóralkáli iparban a BAT technológiákat tartalmazza, azt az információcserét tükrözi, mely a 96/61/EK Tanácsi Irányelv 16. cikkely (2) bekezdésének megfelelően került végrehajtásra. Erre a dokumentumra az előszó figyelembevételével kell tekinteni, mely bemutatja a dokumentum célkitűzéseit és használatának módját.

A klóralkáli ipar

A klóralkáli ipar az az ipar, amely klórgázt (Cl_2) és lúgokat, vagyis nátrium-hidroxidot (NaOH) és kálium-hidroxidot (KOH) állít elő sóoldatok elektrolízisével. A klóralkáli termékek előállításához használt legfőbb eljárások a higanykatódos, a diafragmás és a membráncellás elektrolízis, elsősorban nátrium-klorid (NaCl) mint tápsó használatával vagy pedig kisebb mértékben kálium-klorid (KCl) alkalmazásával kálium-hidroxid előállításához.

Mind a diafragmás eljárás (Griesheim cella, 1885) mind pedig a higanykatódos eljárás (Castner-Kellner cella, 1892) az 1800-as évek második felében születtek. A membráncellás módszert nemrégiben (1970) fejlesztették ki. Mindegyik eljárás más-más módszert használ az anódon képződött klór elválasztására a katódon közvetve vagy közvetlenül képződött nátrium-hidroxidtól és hidrogéntől. Jelenleg, a világ klór előállításának 95%-a elektrolízises módszerrel történik.

Az elektrolízises eljárások földrajzi eloszlása jelentősen (klór előállítási kapacitás) különbözik világszerte:

- Nyugat-Európában, a higanykatódos eljárás dominanciája érvényesül (2000 júniusában): 55%
- Egyesült Államok, diafragmás eljárás: 75%
- Japán, membráncellás eljárás: >90%

A fennmaradó nyugat-európai klór előállítási kapacitás (2000 júniusában) 22%-ban diafragmás eljárást, 20%-ban membráncellás eljárást és 3%-ban pedig egyéb eljárást alkalmaz.

1940 óta a klór előállítás látványosan növekedett a műanyagok, különösen a PVC és poliuretánok iránti egyre növekvő kereslet miatt. A '40-es évektől az aromás klórvegyületek előállítása (például klór-benzol a fenol szintézishez), a propilén-oxid szintézise (klórhidrinezési folyamatok), valamint a klórozott szénhidrogéneket tartalmazó oldószerek gyártása és a szerves klórvegyületek termelése fontos tényezők a klór egyre jobban terjedő használatában. Egy ország klór-előállítása jól jelzi az adott ország vegyiparának fejlettségi fokát.

1995-ben a klór világtermelésének kapacitása körülbelül 44 millió tonna volt és ebből az Európai Unió körülbelül 24%-ot tudhatott magáénak. 2000 júniusában a klór-termelés mértéke Nyugat-Európában 11.3 millió tonna volt. A klóralkáli ipar nemzetközi kapacitásának 65%-a három régióban koncentrálódott: Észak-Amerikában, Nyugat-Európában és Japánban. Az 1990-es évek elején tapasztalható visszaesés után, úgy tűnik, hogy mára Nyugat-Európában éves szinten az előállítás körülbelül 9 millió tonnában állandósult (1999-ben 9.2 millió tonna volt).

Európában a klóralkáli iparág az idők folyamán csak lassan fejlődött és jelenleg is földrajzilag szétszórt. A klór és nátrium-hidroxid szükségszerű együttes előállítása ekvivalens mennyiségben mindig is problémát jelentett a klóralkáli-ipar számára. Mindkét terméket nagyon különböző területeken alkalmazzák eltérő piaci feltételek mellett és nagyon ritka az olyan eset, amikor a két termék iránti kereslet egybeesik. Európa termelése megközelítőleg kiegyensúlyozott a klór előállítását illetően, és az alkáli-hidroxidok tekintetében hagyományosan a világ második legnagyobb exportőre; jelenleg pedig nettó importőre.

A klórt főleg klórtartalmú szerves vegyületek szintézisének használják. A VCM használata a PVC szintéziséhez változatlanul a klór-alkáli termelés mozgatórugója marad az európai országokban. A klórt körülményes gazdaságosan tárolni és szállítani ezért általában a felhasználók közelében állítják elő. Az Unióban előállított klór több mint 85%-át ugyanazokban a kémiai folyamatokban, vagy azokhoz csatlakozó helyszíneken használják.

A nátrium-hidroxidot rendszerint 50%-os vizes oldatként szállítják, amely hosszú ideig tárolható illetve egyszerűen szállítható (vasúti, közúti, vízi úton). A nátrium-hidroxid legfőbb alkalmazási területei ma a következők:

- vegyszerek: szerves és szervetlen vegyületek szintézise
- fémkohászat, timföld/alumínium ipar
- cellulóz- és papírgyártás
- textilipar
- szappanok, mosószerek
- víztisztítás
- fogyasztói termékek.

Nyersanyagbevitel és szennyezőanyag kibocsátás

Bizonyos nyersanyag-bevitelek és szennyező-kibocsátások a klóralkáli-ipar valamennyi folyamatára egyaránt jellemzők. Egyéb esetekben az adott eljárás, a bemenő só tisztasága és a termékek pontos tulajdonságai határozzák meg a fenti paramétereket .

Az input anyagok elsősorban só és víz, mint kiindulási anyagok; savak és kémiai csapadékképzők a szennyezőanyagok eltávolítására a betáplált sósvízben vagy pedig a kimenő klór/nátrium-hidroxid rendszerekben; hűtésre használt anyagok (CFC-k, HCFC-k, HFC-k, ammónia, stb.) használata a keletkezett klórgáz cseppfolyósításához és tisztításához. A klóralkáli eljárásához nagy mennyiségű elektromosságra van szükség és az elektromos energia a legnagyobb input.

A legfontosabb kimenő szennyezőanyagok, amelyek mind a három elektrolízises eljárás esetében gyakoriak, a klórgáz levegőbe, a szabad oxidáló hatású anyagok vízbe történő kibocsátása, valamint a hulladék sav, a hűtőközeg, és a betáplált sóból illetve sós vízből eltávolított szennyeződések.

A klóralkáli-iparból származó legfontosabb szennyeződés a higany, amely a higanykatódos eljárásnak tulajdonítható. A folyamat tulajdonságai miatt a higany az eljárás során emittálódhat a levegőbe, a vizekbe, kikerülhet a hulladék anyagokkal együtt és a termékekben. A teljes higanykibocsátás a levegőbe Nyugat-Európában 1998-ban 9.5 tonna volt, 0.2-3.0 Hg/tonnánkénti klór kapacitás mellett az egyes üzemekben.

A higanyvesztés nagy részét azonban a különböző folyamatokban termelődő hulladékok eltávolítása okozza. 1997-re az OSPARCOM a vissza nem forgatott szilárd hulladékokban 31 tonna higany mennyiséget regisztrált. A fel nem használt szilárd szennyezőanyagban található higany mennyisége 0-84 g volt a tonnánkénti klór kapacitásra vonatkoztatva 1998-ban az Euro Chlor jelentése alapján (lásd ennek a dokumentumnak a C Melléklete).

Jelenleg az Unióban körülbelül 12000 tonna higanyt tartalmaznak a klór előállítására használt higanykatódos cellák. Amikor az üzemeket átalakítják, vagy bezárják, nagy a lehetősége annak, hogy a higany a környezetbe kerül. Jelenleg nem létezik olyan uniós politika vagy törvényi szabályozás, amely szabályozná ennek a nagy mennyiségű tiszta higanynak a kezelését.

A diafragmás eljárás legnagyobb problémája az azbeszt. Mind a munkavállalókat érő potenciális veszély mind pedig a környezetbe történő kibocsátás komoly problémát jelent.

A talajt és a vizeket érő higany és a PCDD/F szennyezések a higanykatódos és diafragmás eljárással működő elektrolízis üzemeknek tulajdoníthatóan néhány régióban komoly környezeti problémát okoznak. A szennyeződés a higany szivárgásának és a grafitanódok használata során keletkező grafitiszapok tárolásának és más, az üzemi területeken és azok környékén található egyéb szennyezőanyagoknak tulajdoníthatók.

A membráncellás folyamatnak óriási ökológiai előnyei vannak, mivel sem higanyt sem pedig azbesztet nem használ és az energiafelhasználás szempontjából is a leghatékonyabb eljárás. Az említett előnyök ellenére, a membráncellás eljárásra történő áttérés lassú folyamat Nyugat-Európában mivel a legtöbb már létező elektrolízis üzem az 1970-es években került beüzemelésre 40-60 éves előrelátható élettartammal és a termelési kapacitásra változtatására sincs kereslet. Ugyanakkor törvényi kényszer sincs a technológiaváltáshoz.

A klóralkáli szektor input/output mellett fontos megemlíteni a termeléssel, kezeléssel és a klór tárolásával kapcsolatos biztonsági szempontokat.

Konklúziók a legjobb elérhető technológiákról (BAT)

A klór- és lúgtermelésben a BAT membráncellás technológiát jelent. Az azbesztmentes diafragmás eljárás szintén BAT-nak tekinthető. A BAT-nak megfelelő teljes energiahasználat a klórgáz termeléséhez és 50%-os nátrium-hidroxid esetén kevesebb, mint 3000kWh(AC) per tonna klór akkor, amikor a klór cseppfolyósítása nem történik meg és kevesebb, mint 3200kWh(AC) per tonna klór, amikor a klór cseppfolyósítása és elpárologatása is megtörténik.

Összes cella üzem

A klóralkáli anyagok előállításához használatos BAT technológia a következő intézkedéseket foglalja magában:

- Menedzsment rendszerek alkalmazása a környezeti, egészségügyi és biztonsági kockázatok csökkentéséhez klóralkáli üzem üzemeltetése során. A kockázati szintnek állandóan nulla felé kell közelítenie. A menedzsment rendszerek a következőket tartalmazzák:
 - szakemberképzés
 - főbb veszélyek azonosítása és értékelése
 - útmutatások a biztonságos működéshez
 - felkészülés a vészhelyzetekre és balesetek illetve baleset-közeli esetek rögzítése
 - folyamatos fejlesztés a visszajelzést és a tapasztalatok értékelését is beleértve.
- Klór-megsemmisítő egység tervezése, amely képes arra, hogy egy esetleges folyamatzavarnál a teljes cellatér gáztartalmát elnyelje addig, amíg az üzemet leállítják. A klórfelszívó egység megakadályozza, hogy klórgáz kerüljön a levegőbe vészhelyzet esetén és/vagy nem megfelelő üzemi működés következtében.

Az abszorpciós egységet úgy kell megtervezni, hogy a kibocsátott gáz klórmennyiségét csökkentse, mégpedig kevesebb, mint 5 mg/m³ mértékben a legrosszabb esetben. Minden klórtartalmú hulladékgáz áramot a klórfelszívó egységbe kell vezetni. BAT-nak tekintett technika esetén a levegőbe kibocsátott klór emissziós értéke normális működés esetén kevesebb mint 1 mg/m³ részleges cseppfolyósítás esetében, illetve kevesebb, mint 3 mg/m³ teljes cseppfolyósítás során.

Másrészt nem szabad engedni, hogy a klór megsemmisítő egységből a hipokloritok szisztematikusan a vízbe szivároghassanak.

- Kénsav felhasználásának/kibocsátásának minimalizálása a következő lehetőségek egy vagy több, illetve az ezekkel megegyező rendszerek használatával:
 - helyszíni betöményítés zárt rendszerű csőbepárló
 - hulladéksav használata pH-beállításhoz folyamat és hulladékvíz áramlásban
 - hulladéksav eladása olyan felhasználónak, aki elfogadja ezt a minőségű savat
 - a hulladéksav visszajuttatása a kénsav-gyártóhoz újradúsítás céljából.

Ha a kénsavat helyben újradúsítják zárt rendszerű csőbepárlóban, a felhasználás mértéke 0.1 kg sav/tonna termelt klór mennyiségre redukálható.

- Szabad oxidánsok vízbe történő kibocsátásának minimalizálása a következő módszerek alkalmazásával:
 - rögzített ágyas katalitikus redukció
 - kémiai redukció
 - ugyanolyan hatékonyságot eredményező bármely más módszer.

A szabad oxidánsoknak, BAT-nak megfelelő, vízbe történő emissziós szintje kevesebb, mint 10 mg/l. Ennek a környezetre gyakorolt teljes hatását kell figyelembe venni amikor a megsemmisítés módszerét alkalmazzák.

- Szén-tetraklorid használata – szabad klórgáz cseppfolyósítás és tisztítási folyamatok.
- A hidrogént, mint kemikáliát, vagy mint tüzelőanyagot kell alkalmazni, hogy az energiaforrásokat megőrizzék.

Membráncellás eljárást alkalmazó üzemek

A BAT technológiák a membráncellás üzemek esetében a következő intézkedéseket foglalják magukba:

- Klorát és bromát vízbe történő kibocsátásának csökkentése a következő módszerek alkalmazásával:
 - Savas körülmények az anolitban (pH 1-2) a klorát (ClO_3^-) és a bromát (BrO_3^-) keletkezésének csökkentése érdekében
 - Klorát megsemmisítés a sósvíz köráramlásban, hogy már a leeresztés előtt eltávolítsák a klorátot.

Az anolit savassága a membráncellás üzemek tervparamétere és nem lehet szabályozni anélkül, hogy a membráncella működését ne befolyásolná. Ha nem ez a választott módszer, akkor egy klorát-megsemmisítőre lehet szükség, hogy leeresztés előtt eltávolítsák a klorátot. A BAT-nak megfelelő klorát szint sósvízben 1-5 g/l és az ehhez kapcsolódó bromát-szint 2-10 mg/l (figyelembe kell venni azt, hogy a bromát-szint a sóban lévő brómid-tartalomtól függ)

- Használt membránok és tömítések megfelelő kezelése.

Higanykatódos üzemek

A legjobb alkalmazható technológiák a higanykatódos üzemek esetében a membráncellás technológiára való áttérést jelentik.

A higanykatódos üzemek hátralevő működési idejében minden intézkedést meg kell tenni ahhoz, hogy a környezetet megóvjuk. A legjobban üzemelő higanykatódos üzemek esetében a teljes, levegőbe, vízbe történő higanyvesztés mértéke 0.2-0.5 g Hg/tonna klór kapacitás éves átlagban. A higanyvesztés nagy része a folyamat során keletkező különböző hulladékokban

történik. Intézkedéseket szükségesek ahhoz, hogy minimalizálják a jelenlegi és jövőbeni higanykibocsátást, amely a kezelés során, tároláskor, feldolgozáskor, és higany-tartalmú hulladékok lerakásakor kerül a környezetbe. A higanykatódos üzemek leszerelését úgy kell megvalósítani, hogy megelőzzék ennek környezetre gyakorolt negatív hatását a bezárás folyamata alatt és után, éppúgy mint az emberi szervezet megvédése. Az 1.2 fejezet bővebb információt ad az elérhető technológiákról, a megelőzésről, és/vagy az emisszió csökkentéséről, valamint a hulladékok kezeléséről, az energiafelhasználásról, illetve a higanykatódos üzemek leszereléséről és a membráncellás technológiára való áttérésről.

Azbeszt diafragma cellás üzemek

A legjobb BAT technológiák az azbeszt diafragma cellás üzemeknek a membráncellás technológiára, illetve, amikor az energia újrahasznosítási kritérium is teljesült, a nem-azbeszt diafragmás eljárások alkalmazására való áttérését jelentik.

Az azbeszt diafragma cellás üzemek hátralevő működési időszakában minden intézkedést meg kell tenni ahhoz, hogy a környezetet, mint egészet megóvjuk. A 4.3 fejezet bővebb információt ad a BAT technológiákról, a prevencióról és/vagy az emisszió csökkentésének lehetőségeiről, a hulladékok és az energiahasználatról az azbeszt diafragma cellás üzemekben.