
Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce

Przemysł Chloro – Alkaliczny



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

**Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony
Środowiska i Gospodarki Wodnej na zamówienie
Ministra Środowiska**

Ministerstwo Środowiska
Warszawa, sierpień 2005 r.

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce

Przemysł Chloro – Alkaliczny

Opracowanie:

Zespół Specjalistów Technicznej Grupy Roboczej ds. Przemysłu Chemicznego

Przewodniczący TGR:
Andrzej Krześlak

Kierownik Zespołu Specjalistów:
Ginter Nawrat

Koordynatorzy :
Marian Maciejewski
Tomasz Małek

Współautorzy:
(lista zamieszczona w części ogólnej)

Ministerstwo Środowiska
Warszawa, sierpień 2005 r.

SPIS TREŚCI

1.0	PRZEDMIOT DOKUMENTU	5
1.1	INFORMACJE ZAWARTE W NINIEJSZYM DOKUMENCIE	8
2.0	ŹRÓDŁA INFORMACJI	9
3.0	CEL I ZAKRES STOSOWANIA DOKUMENTU	10
4.0	INFORMACJE OGÓLNE	10
4.1	ROZWÓJ SEKTORA CHLORO-ALKALICZNEGO	10
4.2	PRODUKCJA CHLORU I ALKALIÓW W EUROPIE	11
4.3	STOSOWANE TECHNOLOGIE	11
4.4	ZUŻYCIE CHLORU	12
4.5	ZUŻYCIE WODOROTLENKU SODU	13
4.6	ZUŻYCIE WODORU	14
4.7	PROBLEMY PRODUCENTÓW CHLORU I WODOROTLENKU SODU	14
4.8	ZWIĄZKI PRZEMYSŁU CHLORO-ALKALICZNEGO ZE ŚRODOWISKIEM	15
4.9	CHARAKTERYSTYKA KRAJOWEGO PRZEMYSŁU CHLOROWEGO	18
4.10	LITERATURA CYTOWANA	22
5.0	STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI ORAZ PRACE INNOWACYJNE	22
5.1	PROCES RTĘCIOWY	29
5.1.1	Elektrolizer z katodą rtęciową	32
5.1.2	Proces elektrolizy	34
5.1.3	Rozkład amalgamatu	35
5.2	PROCES PRZEPOŃOWY	35
5.2.1	Przepony bezazbestowe	40
5.2.2	Aktywowane katody	42
5.3	PROCES MEMBRANOWY	43
5.4	PODSUMOWANIE METOD PRODUKCJI CHLORU	48
5.5	PROCESY POMOCNICZE	48
5.5.1	Magazynowanie soli	49
5.5.2	Oczyszczanie i ponowne dosycanie solanki	49
5.5.3	Produkcja, magazynowanie i przesyłanie chloru	54
5.5.4	Produkcja, przechowywanie i transport ługu sodowego	59
5.5.5	Produkcja, magazynowanie i przesyłanie wodoru	60
5.6	PROCESY TOWARZYSZĄCE	61
5.6.1	Opis procesu technologicznego otrzymywania kwasu solnego metodą ciśnieniową	61
5.6.2	Opis procesu technologicznego otrzymywania podchlorynu sodu	63
5.6.3	Opis procesu technologicznego otrzymywania wapna chlorowanego	64
5.7	LITERATURA CYTOWANA	65
6.0	POZIOMY ZUŻYCIA I EMISJI	67
6.1	POZIOMY ZUŻYCIA ORAZ EMISJI INSTALACJI ELEKTROLIZY	67
6.1.1	Środki i materiały wprowadzane do produkcji	68
6.1.2	Substancje opuszczające instalację	73

6.2	ZANIECZYSZCZENIE MIEJSC ZAKŁADÓW CHLORO-ALKALICZNYCH	87
6.3	ASPEKTY BEZPIECZEŃSTWA INSTALACJI CHLORO-ALKALICZNYCH	87
6.4	LITERATURA CYTOWANA	89
7.0	WYMAGANIA NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK BAT	89
7.1	WSZYSTKIE INSTALACJE ELEKTROLIZY	90
7.1.1	Środki bezpieczeństwa	90
7.1.2	Jednostka absorpcji chloru	94
7.1.3	Anody metalowe	95
7.1.4	Ponowne załadowanie zużytego kwasu siarkowego na miejscu	95
7.1.5	Oczyszczanie ścieku zawierającego wolne utleniacze łącznie z niszczeniem podchlorynu	95
7.1.6	Skraplanie i oczyszczanie chloru bez czterochloru węgla	97
7.2	INSTALACJE ELEKTROLIZY RTĘCIOWEJ	97
7.2.1	Przegląd ograniczania emisji rtęci	97
7.2.2	Zamiana instalacji rtęciowych na technologię membranową	103
7.2.3	Likwidacja	105
7.3	INSTALACJE ELEKTROLIZY PRZEPONOWEJ	106
7.3.1	Zmniejszenie emisji i zrzutów azbestu	106
7.3.2	Zastosowanie bezazbestowego materiału na przepony	108
7.3.3	Zamiana instalacji elektrolizy z przeponami azbestowymi	110
7.4	INSTALACJE Z ELEKTROLIZERAMI MEMBRANOWYMI	111
7.4.1	Membrany wysokosprawne	111
7.5	LITERATURA CYTOWANA	111
8.0	MONITORING I ZARZĄDZANIE BEZPIECZEŃSTWEM	112
8.1	MONITOROWANIE CHLORU	112
8.1.1	System wczesnego ostrzegania o wypływie chloru	112
8.1.2	System ostrzegania pracowników	112
8.1.3	Ocena skuteczności systemów zapobiegania i minimalizacji awarii	112
8.2	MONITOROWANIE RTĘCI	112
8.2.1	Monitorowanie rtęci w powietrzu	112
8.2.2	Monitorowanie rtęci w wodzie	113
8.2.3	Monitorowanie rtęci w produktach	114
8.2.4	Gromadzenie się rtęci w urządzeniach	114
8.2.5	Gromadzenie się rtęci w szlamach i odpadach	115
8.2.6	Rtęć w odpadach uważanych za bezpieczne	115
8.3	MONITOROWANIE AZBESTU	115
8.4	ZARZĄDZANIE BEZPIECZEŃSTWEM I MONITORING ZAGROŻEŃ	116
8.5	LITERATURA CYTOWANA	118
9.0	NOWE TRENDY W ROZWOJU BAT	118
9.1	LITERATURA CYTOWANA	120
10.0	WNIOSKI KOŃCOWE	120

1.0 PRZEDMIOT DOKUMENTU

Niniejszy dokument dotyczący najlepszych dostępnych technik BAT (*Best Available Techniques*) w przemyśle chloro-alkalicznym jest oparty na Dokumencie Referencyjnym BAT, tak zwanym BREFie (BAT Reference Notes), który jest zapisem wymiany informacji przeprowadzonym zgodnie z art. 16 ust. 2 Dyrektywy Rady 96/61/WE, zwaną Dyrektywą IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control).

Przemysł chloro-alkaliczny

Przemysł chloro-alkaliczny zajmuje się produkcją chloru (Cl_2) oraz alkaliów: wodorotlenku sodu (NaOH) lub wodorotlenku potasu (KOH) – drogą elektrolizy roztworu soli – chlorków metali alkalicznych. Podstawowe technologie stosowane w produkcji chloro-alkalicznej, to elektroliza w elektrolizerze rtęciowym (proces rtęciowy), przeponowym (proces przeponowy) lub membranowym (proces membranowy) głównie z wykorzystaniem jako surowca chlorku sodu (NaCl) lub – w mniejszym stopniu chlorku potasu (KCl) – do produkcji wodorotlenku potasu.

Chlor wytwarzany jest w skali przemysłowej od końca dziewiętnastego wieku i od tego też czasu obserwuje się nieustanny wzrost jego produkcji. W roku 1887 produkcja światowa chloru wynosiła 115 ton (zużywany był głównie do bielenia) a obecnie blisko 50 milionów ton i ciągle rośnie. Od lat czterdziestych dwudziestego wieku produkcja chloru wzrosła gwałtownie w wyniku zwiększającego się zapotrzebowania na tworzywa sztuczne, szczególnie PCW i poliuretany. Produkcja związków aromatycznych zawierających chlor (np. chlorobenzenu do syntezy fenolu), tlenku propylenu (proces chlorohydrynowy), rozpuszczalników zawierających chlorowane węglowodory (trójchloroetylen, trójchloroetan, czterochlorek węgla) oraz nieorganicznych związków chloru także poważnie zwiększyła popyt na chlor w tym okresie.

Rozmieszczenie procesów chloro-alkalicznych na świecie pod względem zdolności produkcyjnej chloru jest zdecydowanie nierównomierne:

- Europa Zachodnia - dominacja procesu rtęciowego (2001 r.): 55%,
- Stany Zjednoczone - dominacja procesu przeponowego: 75%,
- Japonia - dominacja procesu membranowego: >90%.

W 1995 r. globalna zdolność produkcyjna chloru wynosiła ok. 44 miliony ton, z czego ok. 24% przypadało na Unię Europejską. W czerwcu 2000 r. zdolność produkcyjna chloru w Europie Zachodniej wynosiła 11,3 miliona ton. Zdecydowana większość całej światowej zdolności produkcyjnej przemysłu chloro-alkalicznego (ok. 65%) koncentruje się w trzech regionach: Ameryce Północnej, Europie Zachodniej i Japonii. Po spadku produkcji chloru na początku lat dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku, obecnie produkcja w Europie Zachodniej ustabilizowała się na poziomie 9÷10 milionów ton rocznie (9,2 miliona ton w 1999 r.). Sektor chloro-alkaliczny w Europie najbardziej rozwinął się w czasie ostatnich dwudziestokilku lat.

Zdolność produkcyjna Europejskiego przemysłu chlorowego (2001 r.) wynosi ponad 10 milionów ton, z czego prawie 6 milionów ton przypada na metodę rtęciową. Pozostałe metody to: 23% - metoda przeponowa i 22% - metoda membranowa oraz 1% - inne metody jak np. elektroliza kwasu solnego. Aktualnie w elektrolizerach rtęciowych Europy Zachodniej znajduje się ponad 15 000 ton rtęci i dalsze około 2 000 ton znajduje się w elektrolizerach Europy Środkowej i Wschodniej, z tego w Polsce ok. 350 ton.

W przemyśle chloro-alkalicznym zawsze istniał problem jednoczesnej produkcji chloru i wodorotlenku sodu w prawie równych ilościach. Te dwa produkty wykorzystywane są do całkiem różnych celów oraz charakteryzują się różną dynamiką zapotrzebowania rynkowego i tylko czasami przypadek sprawia, że popyt na nie jest taki sam. Popyt i podaż chloru są w Europie prawie równe gdyż wielkość produkcji kształtowana jest jego popytem. Inaczej jest z produkcją sody kaustycznej, której produkcja w procesie elektrolizy związana jest z ilością wyprodukowanego chloru i zwykle podaż przewyższa popyt. Z tego względu Europa od dawna była drugim co do wielkości eksporterem sody kaustycznej na świecie. Obecnie zaś jest ona importerem netto.

Materiały wyjściowe i usuwane zanieczyszczenia

Niektóre z materiałów wyjściowych oraz zanieczyszczeń usuwanych z przemysłu chloro-alkalicznego są wspólne dla wszystkich obecnie stosowanych procesów. Inne zależą od zastosowanej technologii elektrolizy, czystości wykorzystywanej soli oraz specyfikacji produktu.

Materiały wyjściowe, to przede wszystkim sól i woda będące surowcami, kwasy i inne chemiczne środki strącające, które usuwają zanieczyszczenia z wprowadzanej do produkcji solanki lub z wytwarzanego chloru i ługu sodowego, oraz czynniki chłodzące (związki węgla, chloru, fluoru i wodoru - CFC, HCFC, HFC, amoniak, itp.) do skraplania i oczyszczania wyprodukowanego gazowego chloru. W procesie chloro-alkalicznym zużywa się dużo energii elektrycznej i dlatego stanowi ona główny udział kosztów produkcji. Istotna jest przy tym możliwość dobowej zmiany obciążenia prądowego (pełne obciążenie w godzinach nocnych a minimalne w godzinach szczytowego zapotrzebowania energii) i pełne wykorzystywanie tańszej energii sprzedawanej według taryfy nocnej.

Główne substancje zanieczyszczające środowisko, wspólne dla wszystkich trzech procesów, to emisje do atmosfery gazowego chloru i do wody wolnych utleniaczy, kwasy porafinacyjne, czynniki chłodzące oraz zanieczyszczenia usunięte z soli użytej w procesie produkcji chloru. Spowodowane w przeszłości skażenie ziemi i dróg wodnych polichlorowanymi dibenzodiosksynami/dibenzofuranami (PCDD/Fs) przez zakłady chloro-alkaliczne stosujące metodę rtęciową i przeponową stanowi w niektórych miejscach poważny problem ekologiczny.

Główną substancją zanieczyszczającą środowisko w przemyśle chloro-alkalicznym jest rtęć, która stosowana jest w technologii rtęciowej. Ze względu na właściwości procesu, rtęć może być emitowana do środowiska poprzez powietrze, wodę, odpady oraz jako zanieczyszczenie produktów elektrolizy, czyli w produktach. W 1998 r. w Europie Zachodniej emisja rtęci ogółem do atmosfery, wody i w produktach elektrolizy z zakładów chloro-alkalicznych wynosiła 9,5 tony, sięgając od 0,2 do 3,0 g Hg/tonę zdolności produkcyjnej chloru w poszczególnych zakładach. Skażenie to wynika z dawniej praktykowanego składowania zanieczyszczonego rtęcią szlamu grafitowego będącego skutkiem stosowania anod grafitowych oraz z powodu oddziaływania innych odpadów zawierających rtęć, głównie zużytego grafitu, znajdujących się na terenie zakładów lub w ich pobliżu. W Polsce poziom emisji rtęci jest nieco wyższy, co wynika ze stosowanych w kraju, przestarzałych konstrukcyjnie elektrolizerów oraz późniejszego w stosunku do innych krajów, zajęcia się sprawami ekologicznymi związanymi z produkcją chloru.

Głównym problemem w technologii przeponowej jest natomiast azbest i dlatego istotnymi kwestiami są: potencjalne narażenie pracowników na kontakt z azbestem oraz emisja azbestu do środowiska. Zużycie azbestu wynosi około 0,12 kg azbestu/t chloru.

Proces membranowy charakteryzuje się właściwymi dla niego zaletami ekologicznymi, których dwa pozostałe starsze procesy nie mają. Nie stosuje się w nim, bowiem ani rtęci, ani azbestu i jest najbardziej wydajny energetycznie. Pomimo tych zalet, zmiana starych technologii na technologie membranowe przebiega w Europie Zachodniej powoli, gdyż większość zakładów produkcji chloru powstała w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, a ich trwałość eksploatacyjna wynosi od 40 do 60 lat, zaś powiększanie istniejącej zdolności produkcyjnej nie było potrzebne ze względu na niewielki wzrost popytu na chlor. Pewien wzrost zdolności produkcyjnych istniejących już zakładów wynikał też z ich modernizacji. Nie było również bodźca legislacyjnego, który zmuszałby do zamiany technologii rtęciowych na bardziej proekologiczne.

Należy również podkreślić szczególną wagę aspektów związanych z bezpieczeństwem podczas produkcji i przechowywania chloru oraz bezpiecznego postępowania z nim, w tym bezpiecznego transportu – niekiedy na duże odległości.

Wnioski dotyczące najlepszych dostępnych technik BAT

Za najlepszą dostępną technikę BAT dla produkcji chloro-alkalicznej uważa się technologię membranową. Zużycie energii ogółem związane z zastosowaniem najlepszej dostępnej techniki BAT do produkcji chloru gazowego i 50-procentowego roztworu wodorotlenku sodu wynosi mniej niż 3000 kWh (prąd zmienny) na tonę chloru z wyłączeniem skraplania chloru oraz mniej niż

3200 kWh (prąd zmienny) na tonę chloru, włączając w to skraplanie i odparowywanie chloru. Najlepszą dostępną technikę BAT może również stanowić bezazbestowa technologia przeponowa.

Wszystkie zakłady wykorzystujące elektrolizery do produkcji chloru i ługu sodowego

Najlepsze dostępne techniki BAT dla produkcji chloro-alkalicznej obejmują środki:

- Zastosowanie systemów zarządzania w odniesieniu do eksploatacji zakładu chloro-alkalicznego w celu zmniejszenia ryzyka ekologicznego, zdrowotnego i związanego z bezpieczeństwem. Poziom ryzyka powinien być bliski zera.
- Zastosowanie urządzeń zdolnych do absorpcji chloru w ilości odpowiadającej pełnej produkcji z elektrolizerów na wypadek zaburzeń technologicznych lub awarii, do momentu wstrzymania produkcji. Jednostka absorbująca chlor powinna umożliwić obniżenie zawartości chloru w emitowanym gazie do wartości wynoszącej w najgorszym wypadku mniej niż 5 mg/m³.
- Minimalizacja zużycia kwasu siarkowego dzięki zastosowaniu jego zateżnienia w wyparkach pracujących w obiegu zamkniętym lub wykorzystanie go do regulacji pH w strumieniach ścieków. Ponowne zateżnienie kwasu rozcieńczonego w procesie suszenia chloru na terenie zakładu, pozwala na ograniczenie zużycia do 0,1 kg kwasu/tonę produkowanego chloru. Możliwa jest także sprzedaż kwasu zużytego (rozcieńczonego) użytkownikowi akceptującemu taką jakość kwasu lub zwrot tego kwasu wytwórcy kwasu siarkowego do zateżnienia.
- Minimalizacja ładunku wolnych utleniaczy do wody poprzez zastosowanie redukcji z użyciem katalizatora stałego lub redukcji chemicznej. Emisje wolnych utleniaczy do wody związane z zastosowaniem BAT są niższe niż 10 mg/dm³.
- Wykorzystanie procesów skraplania i oczyszczania chloru bez użycia czterochlorku węgla.
- Wykorzystanie wodoru jako surowca chemicznego lub przynajmniej paliwa.

Zakłady wykorzystujące technologię rtęciową

Za najlepszą dostępną technikę BAT dla zakładów wykorzystujących technologię rtęciową uważa się przekształcenie ich w zakłady wykorzystujące technologię membranową. Jednak w ostatniej fazie funkcjonowania zakładów wykorzystujących technologię rtęciową należy podjąć wszelkie możliwe działania chroniące środowisko naturalne jako całość. Należy więc podjąć wszelkie działania, minimalizujące obecne i przyszłe emisje rtęci wynikające z transportowania, przechowywania, oczyszczania i składowania odpadów skażonych rtęcią ponieważ większość strat rtęci następuje wskutek jej obecności w różnorodnych odpadach technologicznych.

Likwidacja zakładów wykorzystujących technologię rtęciową powinna być przeprowadzana tak, aby nie miała ona negatywnego wpływu na środowisko podczas procesu ich zamykania i po ich zamknięciu, jak również powinna uwzględniać ochronę zdrowia ludzkiego. W dalszej części niniejszej pracy zostały szerzej omówione kwestie związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT w odniesieniu do zapobiegania i redukcji emisji rtęci, postępowania z odpadami i ich oczyszczania oraz likwidacji zakładów wykorzystujących technologię rtęciową oraz przekształcania ich w zakłady wykorzystujące technologię membranową. Należy pamiętać, że rtęć jest substancją trwałą lecz w środowisku wodnym może przekształcać się w metylek rtęci, swoją najbardziej toksyczną formę. W tym przekształcaniu uczestniczą bakterie beztlenowe, które mogą metabolizować nieorganiczną rtęć, a rtęć organiczna może być akumulowana w organizmach żywych. Metylek rtęci przenika przez barierę łożyskową oraz barierę krew-mózg i hamuje rozwój umysłowy dziecka jeszcze przed jego urodzeniem. Kontakt kobiet w wieku rozrodczym oraz małych dzieci z rtęcią stanowi najważniejsze zagrożenie dla ludzkości. Źródłem narażenia na kontakt z metylkiem rtęci jest najczęściej pożywienie gdyż koncentruje się on w wodnym łańcuchu pokarmowym, przez co populacje o wysokim spożyciu ryb są narażone najbardziej.

Zakłady stosujące technologię przeponową z wykorzystaniem azbestu

Najlepsze dostępne techniki BAT dla zakładów stosujących technologię przeponową z wykorzystaniem azbestu, to przekształcenie ich w zakłady wykorzystujące technologię membranową lub zastosowanie przepon bezazbestowych. Jednak w ostatniej fazie funkcjonowania

zakładów stosujących technologię przeponową z wykorzystaniem azbestu należy podjąć wszelkie możliwe działania chroniące środowisko naturalne jako całość. W dalszej części pracy szczegółowo omówiono najlepsze dostępne techniki BAT zapobiegające i redukujące emisje azbestu oraz ilości odpadów w zakładach stosujących technologię przeponową z wykorzystaniem azbestu.

Zakłady wykorzystujące technologię membranową

Najlepsze dostępne techniki BAT dla zakładów wykorzystujących technologię membranową obejmują następujące środki:

- Minimalizacja usuwania chloranu i bromianu do wody poprzez zastosowanie:
 - zakwaszanie anolitu (do $\text{pH}=1-2$) celem zminimalizowania tworzenia się chloranu(V) (ClO_3^-) i bromianu(V) (BrO_3^-),
 - procesów niszczenia chloranu w obiegu solanki przed jej oczyszczaniem.
- Odpowiednie postępowanie z zużytymi membranami i uszczelkami.

Kwasowość anolitu stanowi jednak parametr projektowy elektrolizerów membranowych i nie może ulec korekcie bez wpływu na jego funkcjonowanie. Jeżeli nie uwzględniono tego w projekcie, konieczne może być zastosowanie opcji rozkładu chloranu w celu jego usunięcia z solanki jeszcze przed jej oczyszczaniem. Poziom chloranu odpowiadający najlepszym technikom BAT w instalacji solanki wynosi $1\div 5 \text{ g/dm}^3$, zaś związany z nim poziom bromianu $2\div 10 \text{ mg/dm}^3$ (należy podkreślić, że poziom bromianu jest zależny od zawartości bromku w soli).

1.1 INFORMACJE ZAWARTE W NINIEJSZYM DOKUMENCIE

Informacje zawarte w niniejszym dokumencie mają być wykorzystywane jako materiał źródłowy przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT dla poszczególnych instalacji. Podczas ustalania warunków pozwoleń opartych na BAT należy zawsze brać pod uwagę ogólny cel, jakim jest osiągnięcie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości.

W rozdziale 4 przedstawiono informacje ogólne dotyczące przemysłu chloro-alkalicznego i charakterystykę krajowego przemysłu chloro-alkalicznego.

W rozdziale 5 przedstawiono informacje na temat poszczególnych procesów chloro-alkalicznych i wysiłków innowacyjnych w stosowanych w tym przemyśle metodach produkcji.

W rozdziale 6 przedstawiono dane i informacje dotyczące obecnych poziomów emisji i zużycia odzwierciedlające sytuację w istniejących instalacjach w momencie pisania tego materiału.

W rozdziale 7 przedstawiono techniki oraz poziomy emisji i zużycia, które generalnie uważa się za zgodne z BAT. Celem tego rozdziału jest podanie ogólnych wskazówek dotyczących poziomów zużycia i emisji, które można traktować jako punkt odniesienia przy określaniu warunków pozwoleń opartych na BAT. Należy podkreślić, że w niniejszym dokumencie nie proponuje się granicznych wielkości emisyjnych, a przy określaniu warunków pozwoleń trzeba będzie brać pod uwagę czynniki lokalne, specyficzne dla danego zakładu, takie jak charakterystyka techniczna instalacji, jej lokalizacja geograficzna oraz lokalne warunki środowiska, co wymaga negocjacji dopuszczalnych wielkości emisji i określenia sposobów dochodzenia do nich. Inaczej, przy tym należy traktować instalacje nowo budowane a inaczej instalacje już istniejące, niekiedy przestarzałe. W przypadku instalacji istniejących należy rozważyć sensowność ich ulepszania z ekonomicznego i technicznego punktu widzenia. Nawet tak oczywisty cel, jakim jest zapewnienie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości, będzie często wymagał wyważenia ocen różnych oddziaływań na środowisko, zaś na ostateczną ocenę będzie miała wpływ sytuacja lokalna. Zagwarantowanie wysokiego poziomu ochrony środowiska, biorąc pod uwagę możliwość emisji zanieczyszczeń na duże odległości (transgranicznych) powoduje, że warunki pozwoleń nie mogą być ustalane wyłącznie na podstawie warunków lokalnych. Kwestią najwyższej wagi jest to, aby organy wydające pozwolenia uwzględniły wszelkie okoliczności i temu służy niniejszy dokument. Podjęto próbę omówienia tych kwestii, jednak ich dogłębne rozpatrzenie nie jest możliwe.

W rozdziale 8 przedstawiono zagadnienia dotyczące monitoringu zagrożeń pochodzących od chloru, rtęci i azbestu, a także zarządzanie bezpieczeństwem.

2.0 ŹRÓDŁA INFORMACJI

Niniejszy dokument stanowi zestawienie informacji z wielu źródeł, w szczególności z:

1. Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloro-alkalicznym, Sewilla, grudzień 2001, tłumaczenie - styczeń 2004.
2. Dokument Referencyjny BAT dla ogólnych zasad monitoringu, lipiec 2003.
3. Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w produkcji metali nieżelaznych, grudzień 2001.
4. Dyrektywa Rady Unii Europejskiej 96/61/EC z dnia 24 września 1996 r.
5. *Zapobieganie i ograniczanie zanieczyszczeń*, tom 2, Dyrektywa IPPC i pozwolenia zintegrowane, Warszawa 2003.
6. Krajowy plan gospodarki odpadami, czerwiec 2002.
7. Ministerstwo Gospodarki: *Strategia dla przemysłu chemicznego w Polsce do roku 2010*, Warszawa czerwiec 2002.
8. L.Calvert Curlin, *Alkali and Chlorine Products, Chlorine and Sodium Hydroxide*, Kirk-Othmer –Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Ed. Vol. No. 1, John Wiley&Sons, Inc. 1991.
9. Seria wydawnicza „*Modern Chlor-Alkali Technology*”, tomy 1-7, wydawana przez Society of Chemical Industry w Londynie z częstotliwością jeden tom co 3 lata.
10. Z.Bukowski, *Pozwolenia zintegrowane*, Seria wydawnicza „Przemysł chemiczny a ochrona środowiska”, Włocławek – Toruń, 2004.
11. Dostępna literatura wymieniona w spisie literatury na końcu każdego z rozdziałów.
12. Prawo ochrony środowiska z dnia 27 kwietnia 2001 r. (Dz.U. 62. poz. 627 z późn. zm.)
13. www.EuroChlor.org.
14. www.mos.gov.pl, www.ukie.gov.pl, www.cios.gov.pl, www.europa.eu.int.
15. Informacje z zakładów produkujących chlor:
 - Zakłady Chemiczne „Zachem” w Bydgoszczy,
 - Zakłady Azotowe „Anwil” we Włocławku,
 - Zakłady Chemiczne „Rokita” w Brzegu-Dolnym,
 - Firma Chemiczna „Dwory” w Oświęcimiu,
 - Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach.

Obowiązujące rozporządzenia Ministra Środowiska dotyczą:

- z dnia 8 lipca 2004 r. (Dz. Nr 168, poz. 1763) z dnia 27 lipca 2004r. (Dz. Nr 180, poz.1867), gdzie obowiązującą wielkością jest dopuszczalna emisja rtęci przez Instalacje elektrolizy chlorków metali alkalicznych za pomocą elektrolizerów rtęciowych - średnia dobową w ściekach: 0,2 mg Hg/l oraz średnia dobową na tonę zainstalowanej zdolności produkcyjnej przy zastosowaniu - a) solanki obiegowej: 2,0 g Hg/t Cl₂);
- z dnia 5 grudnia 2002 r. (Dz.U. z 2003r. Nr 1, poz. 12) i 4 sierpnia 2003 r. (Dz.U. Nr 163, poz. 1584), gdzie obowiązującymi wielkościami są dopuszczalne zawartości chloru (100 µg Cl₂/m³), rtęci (0,7 µg Hg/m³) i liczby włókien lub masa azbestu (2350 włókien/m³ lub 0,1 mg azbestu/m³) w powietrzu;
- z dnia 26 lipca 2002 r. (Dz.U. Nr 122, poz. 1055), gdzie podaje się instalacje mogące powodować znaczne zanieczyszczenie środowiska jako całości, w punkcie 4) w przemyśle chemicznym:
- podpunkt 2) do wytwarzania podstawowych produktów chemii nieorganicznej - wymienione są: gazy: chlor lub chlorowodór i wodór, oraz zasady: wodorotlenek potasu i wodorotlenek sodu;
- z dnia 9 września 2002 r. (Dz.U. Nr 165, poz. 1359) w sprawie standardów jakości gleby;
- z dnia 8 kwietnia 2003 r. (Dz.U. Nr 80, poz.731) i 26 września 2003 r. (Dz.U. 177, poz.1736) w sprawie programów dostosowawczych i późniejszych terminach do uzyskania pozwolenia zintegrowanego informujących, że termin ten dla istniejących instalacji w przemyśle chloro - alkalicznym określono na dzień: 31 grudnia 2006 r.

3.0 CEL I ZAKRES STOSOWANIA DOKUMENTU

Według oferty na wykonanie pracy (Przewodnika Metodycznego) pt. „Najlepsze dostępne techniki (BAT) – wytyczne dla branży chemicznej” celem pracy jest opracowanie poradnika stanowiącego pomoc dla opracowujących wnioski o pozwolenia zintegrowane oraz dla wydających wnioski dotyczące przemysłu chloro-alkalicznego w zakresie informacji zawartych w BREF, rozszerzone o uwarunkowania polskiego przemysłu.

Niniejszy dokument dotyczy instalacji chemicznych do produkcji podstawowych związków nieorganicznych wymienionych w pkt 4.2 załącznika do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 26 lipca 2002r w sprawie rodzajów instalacji mogących powodować znaczne zanieczyszczenie poszczególnych elementów przyrodniczych albo środowiska jako całości. (punkty: 4.2.a chlor i 4.2.c wodorotlenek sodu i wodorotlenek potasu, załącznika I dyrektywy 96/61/WE).

Procesy związane z produkcją chloru i roztworu ługu poprzez elektrolizę solanki obejmują:

- rozładowywanie i magazynowanie soli,
- oczyszczanie i ponowne nasycanie solanki,
- procesy elektrolizy,
- technologie zatężania, oczyszczania i magazynowania roztworu wodorotlenku,
- technologie chłodzenia, suszenia, skraplania i magazynowania chloru przed ładowaniem,
- technologie chłodzenia, oczyszczania i magazynowania wodoru przed ładowaniem.

Poza opisem podstawowych czynności dotyczących wytwarzania chloru, niniejszy dokument odnosi się do substancji wymienionych w załączniku III Dyrektywy, które są procesowo związane z wytwarzaniem chloru i ługu, a których emisje mogą mieć wpływ na zanieczyszczenie środowiska:

W odniesieniu do powietrza:

5. Metale oraz ich związki (szczególnie rtęć).
7. Azbest (zawieszone cząstki stałe, włókna).
8. Chlor i jego związki.
13. Polichlorowane dibenzodioksyny i polichlorowane dibenzofurany (PCDDs/PCDFs).

W odniesieniu do wody:

1. Związki chlorowcoorganiczne oraz substancje, które mogą je tworzyć w środowisku wodnym.
7. Metale oraz ich związki (w szczególności rtęć).

W związku z wysoką toksycznością chloru, dokument odnosi się również do procedur zarządzania bezpieczeństwem w przemyśle chloro-alkalicznym.

Dokument niniejszy nie ujmuje zagadnień dotyczących środowiska i bezpieczeństwa, które nie są w sposób szczególny związane z sektorem chloro-alkalicznym.

4.0 INFORMACJE OGÓLNE

4.1 ROZWÓJ SEKTORA CHLORO-ALKALICZNEGO

Przez długi okres czasu znane były dwie metody produkcji chloru, tj. proces rtęciowy i proces przeponowy. Oba te procesy zostały wprowadzone do przemysłu prawie jednocześnie pod koniec dziewiętnastego wieku. Trzecia z obecnie stosowanych metod została wprowadzona do praktyki przemysłowej stosunkowo niedawno. Proces membranowy opracowano dopiero w roku 1970, co związane jest z rozpoczęciem wytwarzania odpowiedniej jakości membran jonowymiennych

oraz anod metalowych. Także począwszy od roku 1970 na świecie, w procesach przeponowym i rtęciowym, anody grafitowe były stopniowo zastępowane przez aktywowane anody tytanowe.

W każdym z tych procesów stosuje się inną metodę oddzielania chloru produkowanego na anodzie od wodorotlenku sodu i wodoru produkowanych pośrednio lub bezpośrednio na katodzie.

W Polsce ostatnie anody grafitowe zastąpiono anodami metalowymi w 2000 roku w elektrolizerach typu Standard-50. W nowszym procesie membranowym stosuje się już wyłącznie aktywowane anody tytanowe. Wdrożenie anod stałowymiarowych miało ogromny wpływ na dalsze kształtowanie się konstrukcji elektrolizerów i było przełomowe w rozwoju przemysłu chlorowego.

Światowa zdolność produkcyjna chloru wynosiła w 1995 roku około 44 milionów ton, z czego na Unię Europejską przypada około 24% tej zdolności. Ze światowej produkcji przemysłu chloro-alkalicznego 65% koncentruje się w trzech regionach: w Ameryce Północnej, Europie Zachodniej i Japonii. Zrównoważony wzrost popytu na chlor w USA i Europie spowodował rozwój mający na celu zaspokojenie tego rosnącego zapotrzebowania. Pomimo pewnych fluktuacji wielkości produkcji oraz stopnia wykorzystania zdolności produkcyjnych instalacji w latach osiemdziesiątych wykorzystanie to pozostawało w obu obszarach na poziomie pomiędzy 80%, a 95%. Pomimo recyklingu produktów chlorowych oraz zaliczenia przemysłu chlorowego do nieprzyjawnego dla środowiska naturalnego obserwuje się ciągły, choć w ostatnich latach z mniejszą dynamiką, wzrost produkcji chloru i wodorotlenku sodu. Obecnie ponad 95% światowej produkcji chloru uzyskuje się w procesie chloro-alkalicznym. Inne metody, w tym elektroliza kwasu solnego, obejmują łącznie zaledwie kilka procent zdolności produkcyjnej. Powszechnie uważa się, że produkcja chloru stanowi jeden ze wskaźników stopnia rozwoju przemysłu chemicznego każdego z analizowanych krajów. Według długotrwałych prognoz, przewidywany jest światowy wzrost zapotrzebowania na chlor i ług sodowy, jednak głównie w Ameryce Łacińskiej i Azji.

4.2 PRODUKCJA CHLORU I ALKALIÓW W EUROPIE

W 2000 roku, w 15 państwach Europy Zachodniej istniało 79 instalacji produkujących chlor. Po spadku produkcji chloru w Europie Zachodniej na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku wydaje się, że ustabilizowała się ona na poziomie 9÷10 milionów ton w skali rocznej (9,2 miliona ton w 1999). Sytuowało to Europę za Stanami Zjednoczonymi, z produkcją 11,2 miliona ton w roku 1994, jednak przed Japonią, ze zdolnością produkcyjną 4,2 miliona ton w roku 1995. Organizacja skupiająca producentów chloru *Euro Chlor* szacuje, że w krajach Unii Europejskiej przed ostatnim rozszerzeniem w bezpośredniej produkcji chloru i ługu sodowego zatrudnionych było ok. 46000 pracowników. Gdy uwzględnimy przemysł zależny od chloru oraz chloropochodnych, to liczba pracowników wyniesie ok. 2 milionów pracowników. Całkowita wartość produkcji sektora chloro-alkalicznego Europy Zachodniej wynosił przed ostatnim rozszerzeniem ok. 3 miliardy euro, a obrót wytworzony przez produkty związane z przemysłem chloro-alkalicznym wynosił ok. 230 miliardów euro, tzn. ok. 60% obrotu przemysłu chemicznego Europy Zachodniej. Należy jeszcze podkreślić, że procesy chloro-alkaliczne są jednymi z największych „konsumentów” energii elektrycznej, co daje zatrudnienie kolejnych pracowników.

Ostatnio popyt na chlor rośnie szybciej (ok. 2% rocznie), niż na wodorotlenek sodu (ok. 1% rocznie), co spowodowane jest głównie wysokim zapotrzebowaniem na tworzywa sztuczne otrzymywane z użyciem chloru. Powoduje to występowanie nadprodukcji wodorotlenku sodu, przy czym koncepcje jego zagospodarowania są różne zależnie od stosowanej metody produkcji (p. 4.7.). Sprzyja to zainteresowaniu innymi sposobami pozyskania chloru jak np. elektroliza chlorowodoru i kwasu solnego, będącymi substancjami operacji chlorowania w procesach syntezy organicznej.

4.3 STOSOWANE TECHNOLOGIE

Zasadniczymi technologiami stosowanymi w procesie produkcji chloru i wodorotlenku sodu są elektroliza rtęciowa, przeponowa oraz membranowa, głównie z zastosowaniem chlorku sodu jako surowca lub - w mniejszym zakresie - z zastosowaniem chlorku potasu do produkcji

wodorotlenku potasu. Inne procesy elektrochemiczne, w których produkowany jest chlor, obejmują coraz szerzej stosowaną elektrolizę kwasu solnego oraz elektrolizę stopionego chlorku metalu alkalicznego lub stopionych chlorków metali ziem alkalicznych, w których chlor jest produktem ubocznym. Stanowią one łącznie jedynie mniej niż 3% ogólnej zdolności produkcyjnej chloru.

Geograficzna lokalizacja tych trzech procesów na Świecie różni się w sposób znaczny dla poszczególnych regionów Świata [1]:

- w Europie Zachodniej - przewaga procesu rtęciowego: ~55%,
- w Stanach Zjednoczonych - przewaga procesu przeponowego: ~75%,
- w Japonii - zdecydowana przewaga procesu membranowego: >90%.

W przypadku produkcji ługu sodowego stosować można także proces wapniowo-sodowy jednak w Europie proces ten nie jest uznawany za korzystniejszy niż elektroliza chlorku sodu.

Mimo wysokich kosztów inwestycyjnych, metoda membranowa stanowi przyszłość światowego i krajowego przemysłu wytwórczego chloru, przynajmniej jeśli chodzi o nowo budowane zakłady. Świadczy o tym systematycznie wzrastający udział tej metody w światowej produkcji chloru i wodorotlenku sodu, chociaż wzrost ten nie jest aż tak dynamiczny jak na początku lat dziewięćdziesiątych prognozowano (Tabela 4.1.).

Tabela. 4.1. Udziały procentowe poszczególnych metod w światowej produkcji chloru i wodorotlenku sodu w latach 1980 ÷ 1999

Rok	Procentowy udział metody [%]:		
	diafragmowa	rtęciowa	membranowa
1980	53	45	2
1990	45	39	16
1995	45	34	21
1999	45	29	26
Prognoza na rok 2000, sporządzona w 1990 roku	35	15	50

Od roku 1975 proces membranowy rozwijał się bardzo dynamicznie aż do osiągnięcia wysokiego stopnia złożoności technologicznej oraz niskiego zużycia energii elektrycznej. Ma on ekologiczną przewagę nad oboma starszymi procesami, także pod względem energetycznym i ostatnio stał się najkorzystniejszym ekonomicznie procesem. Pomimo tych korzystnych cech zamiana technologii rtęciowych i diafragmowych na membranowe w Europie Zachodniej przebiega powoli, gdyż większość istniejących instalacji chloro-alkalicznych uruchomiono w latach siedemdziesiątych, a przy trwałości eksploatacyjnej instalacji 40÷60 lat nie ma zapotrzebowania na wzrost zdolności produkcyjnej chloru. Nie ma też legislacyjnego nacisku na zmianę technologii.

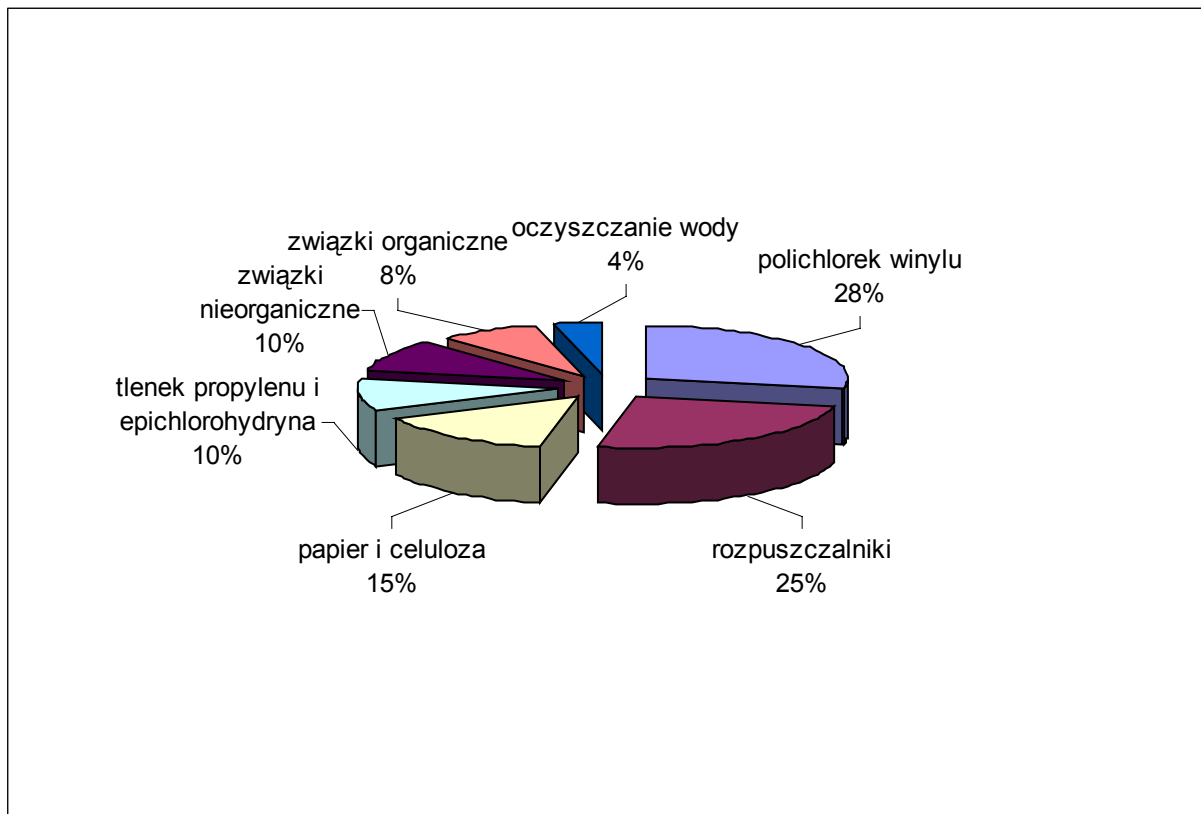
4.4 ZUŻYCIE CHLORU

Chlor jest szeroko stosowany w syntezie chlorowanych związków organicznych. Monomer chlorku winylu do syntezy PCW ciągle jest substancją napędzającą produkcję chloru w krajach europejskich. Chlor jest trudny do magazynowania i transportowania w sposób ekonomiczny i w związku z tym jest on zazwyczaj produkowany w pobliżu użytkowników. Gdy nie można znaleźć innych rozwiązań, chlor jest transportowany rurociągiem, transportem drogowym lub kolejowym.

Zastosowania chloru można podzielić na grupy:

- zastosowania organiczne stanowiące ok. 80% zużycia: produkcja polichlorku winylu, chlorometanu, fosgeny, chlorowanych rozpuszczalników organicznych (trójchloroeten, czterochloroeten), środki pośrednie do syntezy pestycydów lub produktów farmaceutycznych,
- zastosowania nieorganiczne stanowiące ok. 15% zużycia: synteza podchlorynu sodu, kwasu solnego, chlorków metali, bromu,
- zastosowania bezpośrednie stanowiące mniej niż 4% zużycia: oczyszczanie wody, przemysł celulozowo-papierniczy.

Eksport wolnego chloru z Europy poza region jest nieistotny. Więcej niż 85% chloru produkowanego w Europie stosuje się w tych samych lub przyległych miejscach w innych procesach chemicznych. Produkcja chloru i ługu jest zwykle współzależna z innymi procesami, w których zużywany jest chlor (głównie przemysł PCW).



Rysunek 4.1. Podstawowe kierunki zużycia chloru [2]

4.5 ZUŻYCIE WODOROTLENKU SODU

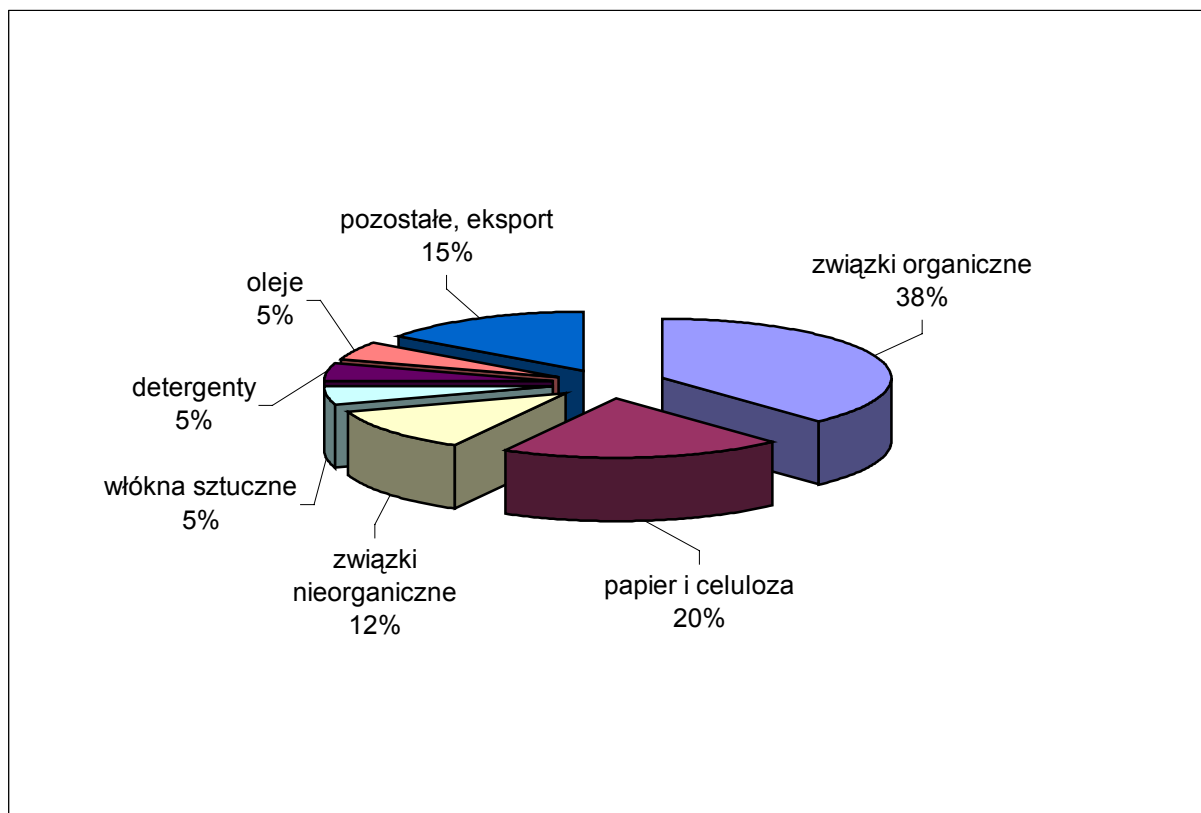
Elektroliza, początkowo wykorzystywana głównie do produkcji chloru, szybko zaczęła być potrzebna także do wytwarzania ługu sodowego niezbędnego dla szeregu nowych sektorów: sztucznych materiałów włókienniczych, detergentów, itd. Ilość wyprodukowanego ługu sodowego jest proporcjonalna do ilości chloru w proporcji ich mas cząsteczkowych ($40,00 : 35,45 = 1,128$). Zatem podczas elektrolizy wytwarza się 1,128 tony wodorotlenku sodu (100%) na 1 tonę chloru.

Wodorotlenek sodu jest zazwyczaj dostarczany jako 50% wodny roztwór NaOH i może być magazynowany przez długi czas, a także może być z łatwością transportowany na duże odległości (transportem kolejowym, drogowym i morskim). Obecnie ług sodowy wykorzystuje się do:

- produkcji chemikaliów: synteza związków organicznych lub nieorganicznych,
- produkcji celulozy i papieru i procesów oczyszczania wody,
- produkcji materiałów włókienniczych,
- produkcji mydła, środków powierzchniowo czynnych,
- oraz w metalurgii - wytwarzanie tlenku glinu do produkcji aluminium.

Wodorotlenek sodu, zwany też sodą kaustyczną, charakteryzuje się mniejszym niż chlor i zmiennym w czasie zapotrzebowaniem. W procesach, w których wodorotlenek sodu nie wchodzi w skład produktów finalnych, zachodzi, więc potrzeba utylizacji współproduktów w postaci soli o niskiej jakości, w których kationem jest sól, np. chlorku bądź siarczanu, będących uciążliwym dla środowiska odpadem. Utylizacja tych soli, podobnie jak odpadowego kwasu solnego z procesów syntezy związków organicznych, jest przedmiotem licznych badań, prowadzonych również w naszym kraju. Ług sodowy jest towarem sprzedawanym na całym świecie. Ze względu na opłacalność produkcji w Zatoce Meksykańskiej (tania energia elektryczna, sól oraz etylen), USA

jest największym eksporterem dwuchloru etylenu oraz ługu sodowego. Europa jest tradycyjnie drugim, co do wielkości eksporterem ługu. Głównymi obszarami importującymi są: Australia (alkalia dla przemysłu glinowego) oraz Azja Południowo-Wschodnia (dwuchlorek etylenu i ług).



Rysunek 4.2. Podstawowe kierunki zużycia wodorotlenku sodu [2]

4.6 ZUŻYCIE WODORU

Współproduktem przemysłu chlorowego jest wodór w ilości ok. 315 m³ na 1 tonę chloru (28 kg wodoru na 1 tonę chloru), znajdujący zastosowanie w procesach syntezy organicznej, przy otrzymywaniu wielkotonażowych związków nieorganicznych, np. chlorowodoru, metanolu, amoniaku, nadtlenu wodoru itp., bądź stanowi dodatek do paliw. Należy jednak stwierdzić, że zapotrzebowanie na wodór jest znacznie większe, bowiem metody elektrochemiczne stanowią zaledwie 5% globalnej produkcji wodoru. Przeważają metody oparte na wytwarzaniu i przeróbce gazu syntezowego. Wodór najczęściej jest zużywany na miejscu, zwykle jako środek opałowy.

4.7 PROBLEMY PRODUCENTÓW CHLORU I WODOROTLENKU SODU

Równoczesna produkcja chloru i wodorotlenku sodu w stałych proporcjach 1: 1,128 tony ługu sodowego (jako 100% NaOH) na tonę wyprodukowanego chloru, zawsze stanowiła problem dla przemysłu chloro-alkalicznego. Oba produkty są różnie wykorzystywane, mają różną dynamikę rynkową i bardzo rzadko zdarza się, aby istniało równocześnie jednakowe zapotrzebowanie na oba te produkty. Zależnie od tego, na który produkt przeważa zapotrzebowanie, drugi może być rozpatrywany jako produkt uboczny - stosownie do tego zmienia ulega jego cena. Fluktuacje cenowe mogą być znaczne. W przypadku nadmiernej podaży ługu ceny mogą spadać nawet do poziomu 20-30 USD za tonę, podczas gdy przy słabej podaży cena za tonę może wynosić 300 USD.

Sam chlor jest trudny do transportowania na duże odległości, jednak może być i jest z łatwością eksportowany jako dwuchlorek etylenu, prekursor PCW. Ponadto wzrost produkcji chloru w Europie będzie prawdopodobnie mniejszy niż w większości innych części świata. Podczas gdy w najbliższych 10 latach globalny wzrost produkcji chloru może wynosić średnio 2-3% rocznie, to w Europie będzie on mniejszy niż 1%/rok. Od kilku lat popyt na chlor rośnie szybciej (ok. 2%/rok),

niż na wodorotlenek (ok. 1%/rok), co wynika z wysokiego zapotrzebowania na tworzywa sztuczne otrzymywane z użyciem chloru [2]. Powoduje to występowanie nadprodukcji wodorotlenku sodu, przy czym koncepcje jego zagospodarowania są różne zależnie od stosowanej metody produkcji.

Stosunkowo najmniejsze trudności ze zbytem wodorotlenku sodu mają producenci stosujący metodę rtęciową lub membranową. Ze względu na duże stężenie (50 ÷ 70% wag.) roztworu wodorotlenku sodu, uzyskiwanego w procesie rozkładu amalgamatu sodu i nieobecność w nim chlorków, roztwór ten może być sprzedawany bezpośrednio z produkcji. W przypadku metody membranowej, katolit ma stężenie 30 ÷ 35% wag. i przed sprzedażą trzeba go zateżyć do 45 ÷ 50% wag. Wysoka czystość wodorotlenku sprawia, że nie ma problemu z jego zbytem [3].

Znacznie większe trudności ze zbytem mają producenci stosujący diafragmową metodę produkcji chloru. Ług otrzymywany tą metodą wymaga energochłonnego zateżenia (od ok. 12% do ok. 50% wag.) i oddzielenia od chlorku sodu. Mimo to, w dalszym ciągu zawiera jeszcze ok. 1% NaCl, co ogranicza jego przydatność dla wielu procesów, a dogłębne oczyszczanie wiąże się z dużymi kosztami. Nadprodukcja takiego wodorotlenku niejednokrotnie ogranicza produkcję potrzebnego do syntez chloru i stwarza konieczność jego zakupu u innych producentów. Sytuacja taka utrzymuje się od kilku lat w Z. Ch. „Zachem”, gdzie udział zakupionego chloru w stosunku do jego zużycia jest wysoki. Sytuacja jest kłopotliwa z uwagi na mogące nastąpić utrudnienia w transporcie chloru, szczególnie w obrębie miast. Trudności te, oraz uciążliwość odpadowego kwasu solnego powodują, że stosuje się neutralizację katolitu z elektrolizerów diafragmowych odpadowym kwasem solnym i wykorzystanie utworzonej w ten sposób solanki do elektrolizy [4].

W przypadku metody membranowej i rtęciowej próbowano sprzęgać proces elektrolizy z procesem wytwarzania pewnych poszukiwanych soli sodowych wytwarzanych wprost w elektrolizerze – w komorze katodowej bądź w komorze rozkładowej amalgamatu, co może zapobiegać nadprodukcji wodorotlenku sodu – jednak koncepcja ta nie wyszła poza sferę badań [5].

4.8 ZWIĄZKI PRZEMYSŁU CHLORO-ALKALICZNEGO ZE ŚRODOWISKIEM

Stosowane surowce oraz tworzenie się substancji zanieczyszczających środowisko w przemyśle chloro-alkalicznym zależą od stosowanej technologii, czystości soli oraz specyfikacji produktów. Ze względu na ogromną ilość energii elektrycznej zużywanej w procesie, energia także może być rozpatrywana jako surowiec istotny z punktu widzenia ochrony środowiska. Proces chloro-alkaliczny jest jednym z największych „konsumentów” energii elektrycznej (Tabela 4.2.).

Tabela 4.2. Wpływ metody produkcji chloru na zużycie energii i na zagrożenia ekologiczne

Metoda	Gęstość prądu [kA/m ²]	Stężenie NaOH [% mas.]	Zużycie energii		Zagrożenie ekologiczne	
			elektryczna DC [kWh/t Cl ₂]	para [GJ/t NaOH] w przel. na 100%	odpady; [g/t Cl ₂]	uciążliwość
Rtęciowa	10÷12	50	3300÷3700	—	rtęć; 2÷30	duża
Przeponowa	1,5÷2	12	2650÷3000	2,2÷12,5	azbest; 80÷120	średnia
Membranowa	4÷5	33	2250÷2550	0,5	—	mała

Historyczne, związane z istniejącymi wcześniej instalacjami, zanieczyszczenie ziemi i wód rtęcią oraz polichlorowanymi dibenzodiosksynami (PCDDs)/dibenzofuranami (PCDFs) stanowi w niektórych miejscach duży problem związany z zanieczyszczeniem środowiska. Badania wykazały, że chlorowane dioksyny/furany są środkiem rakotwórczym dla wielu gatunków zwierząt. Najbardziej groźne dla zdrowia są związki zawierające 4-6 atomów chloru, w tym szczególnie tetrachlorodibenzodiosksyna 2,3,7,8-TCDDs. Przypuszczalnie związki te są toksyczne i dla ludzi.

Przez wiele lat rtęć była także istotnym powodem zanieczyszczenia środowiska, ponieważ pewną ilość rtęci traci się w procesie. Przechodzi ona do powietrza, wody, produktów elektrolizy oraz odpadów. Rtęć zawarta w odpadach może się natomiast przedostawać do wody gruntowej. Dlatego operuje się terminem „toksyczność ekstrakcyjna” (EP toxicity). Termin ten odnosi się

zarówno do charakterystyki odpadu, jak i do testu, przy czym test nazywany jest procedurą ekstrakcyjną i jest przeznaczony do identyfikowania grupy odpadów, w których występuje prawdopodobieństwo wycieku do wody gruntowej składników toksycznych w stężeniach uznanych za niebezpieczne. Zgodnie z procedurą badawczą, w ramach testu sporządza się wyciąg wodny z odpadów, który jest analizowany w celu określenia stężeń toksycznych. W przypadku rtęci, maksymalne stężenie w tym wyciągu może wynosić $0,2 \text{ mg/dm}^3$. Nieorganiczna rtęć może być metabolizowana przez bakterie beztlenowe do formy wysoce toksycznego metylku rtęci, a ta organiczna rtęć jest kumulowana w organizmach żywych, a konkretniej uczestniczy w łańcuchu pokarmowym człowieka. Główna część traconej w procesie elektrolizy rtęci znajduje się w różnych odpadach z procesu, skąd rozproszona rtęć przechodzi do spływów wodnych. Gleba w różnych miejscach jest skażona rtęcią wskutek osadzania się zanieczyszczeń lub składania odpadów zawierających rtęć. Następną dużą pozycją jest „różnica w bilansie”. Bilans rtęci dla każdego z producentów chloru nigdy nie wynosi zero. Powodem jest to, że przez okres eksploatacji instalacji rtęć gromadzi się w różnych zakamarkach użytkowanych aparatów, urządzeń oraz konstrukcji.

Przemysł chloro-alkaliczny był największym użytkownikiem rtęci w latach 1989-1990 w USA i tego samego można się spodziewać w Europie [1]. Na podstawie Europejskiego Spisu Emisji Metali Ciężkich i Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych do Atmosfery w 15 państwach Unii Europejskiej największymi emiterami rtęci do atmosfery w roku 1990 były: elektrownie węglowe (najwyższa wartość 90,5 tony) oraz urządzenia do spalania odpadów komunalnych i niebezpiecznych oraz przemysł cementowy (37,7 tony). Odnotowano, że emisje przemysłu chloro-alkalicznego do atmosfery były nieco mniejsze i wyniosły 28,4 tony. Największą emisję rtęci do środowiska powodują wielkotonażowe instalacje zużywające surowce zawierające małe stężenia rtęci, lecz stosujące wysokie temperatury, przy których cała ilość rtęci przechodzi do atmosfery, a więc urządzenia do spalania odpadów komunalnych, medycznych i niebezpiecznych oraz kotły przemysłowe. Poza tym wymienione są pewne procesy produkcyjne, najczęściej cementownie i instalacje chlorowe, aczkolwiek emitują znacznie mniej niż instalacje spalające. Według *Euro Chloru* całkowita emisja rtęci pochodzącej z instalacji chloro-alkalicznych w Europie Zachodniej do atmosfery, wody oraz do produktów elektrolizy wynosiła już tylko 9,5 tony w roku 1998, mieszcząc się dla poszczególnych instalacji w zakresie pomiędzy $0,2\text{--}3 \text{ g Hg/tonę}$ zdolności produkcyjnej chloru. Na podstawie zakupów rtęci można stwierdzić, że w Polsce emisja rtęci z instalacji chloro-alkalicznych wynosi od 1 do 2 ton/rok. Decyzja 90/3 Komisji ds. Ochrony Środowiska Morskiego Północno-Wschodniego Atlantyku (z 14 czerwca 1990 r.) zaleca, aby istniejące rtęciowe instalacje chloro-alkaliczne zmniejszały swoją produkcję tak bardzo, jak tylko jest to możliwe. Celem jest całkowite zaprzestanie produkcji z udziałem rtęci do roku 2010.

Zagrożenie zdrowia związane ze skażeniem środowiska rtęcią i jej związkami

Zatrucie rtęcią jako choroba zawodowa jest znane od wieków. Jednak ryzyko środowiskowe zostało dostrzeżone dopiero w latach 50-ych. Pierwszym zarejestrowanym tego typu przypadkiem było zatrucie rtęcią dużej grupy osób systematycznie jedzących ryby złowione w zatoce Minamata (Japonia) [6]. Znajdowała się tam niewielka fabryka produkująca aldehyd octowy z wykorzystaniem związków rtęci jako katalizatora i usuwająca znaczne ich ilości do małej zatoki stanowiącej podstawowy obszar połowów dla okolicznych rybaków. Objawy choroby rozwijały się w ciągu kilku miesięcy. U setek osób stwierdzono poważne objawy uszkodzeń mózgu, niektóre z nich zmarły. Powiązanie choroby ze spożyciem ryb ustalone zostało bardzo szybko, lecz wykrycie, iż przyczyną był metylek rtęci, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ trwało znacznie dłużej. Bardziej spektakularnym przypadkiem było zatrucie metylkiem rtęci w Iraku w 1972 roku. Silnemu zatruciu uległy wtedy tysiące ludzi. Przyczyną zatrucia było ziarno zaprawione fungicydem zawierającym metylek rtęci. Hospitalizowano ponad 5000 osób, a około 500 zmarło. Objawy były podobne, lecz rozwój choroby był szybszy. Wiązało się to z większymi dawkami trucizny w krótszym czasie.

Zagrożenie zdrowia związane ze skażeniem środowiska azbestem

W odniesieniu do technologii przeponowej wymagane jest stosowanie dobrych zabezpieczeń i bezpiecznych technik ze względu na potencjalne narażanie pracowników na kontakt z włóknami azbestu i możliwość ich przedostawania się do środowiska. Podejmowane są przy tym starania zmierzające do zastąpienia azbestu innym materiałem włóknistym na przepony.

Problemem ekologicznym jest możliwość emisji azbestu do środowiska w toku wytwarzania diafragm jak też niekontrolowanej emisji w czasie składowania odpadów azbestowych, co stwarza konieczność maksymalnego ograniczenia stosowania azbestu. Azbest, dzięki włóknistej postaci i bardzo małej średnicy włókien, dobrej zwilżalności oraz dużej chemoodporności nadaje się jak żadne inne tworzywo naturalne do wytwarzania diafragm [7]. Szkodliwość azbestu dla zdrowia wynika głównie z postaci, w jakiej występuje, przy czym najgroźniejszy jest w formie pyłu drobnych włókienek o średnicy mniejszej niż 3 μm i długości powyżej 5 μm unoszących się w powietrzu, które łatwo dostają się do pęcherzyków płucnych i pozostają w nich na zawsze. Pył drobnych włókienek azbestu, których średnica jest wielokrotnie mniejsza od rozmiarów pojedynczych komórek tkanki płucnej, może powodować uszkodzenie jądra komórkowego i rozwój nowotworu. Wobec działań zmierzających do ograniczenia, a w przyszłości wyeliminowania stosowania azbestu w przemyśle, badania zmierzające do zastąpienia azbestu innymi materiałami włóknistymi odpornymi w warunkach pracy diafragmy, tj. w środowisku kwaśnego anolitu i silnie alkalicznego katolitu mają zasadnicze znaczenie dla rozwoju tej metody produkcji chloru.

Narosło wiele mitów jeśli chodzi o oddziaływanie chloru na środowisko. Pomimo ogólnie znanego faktu dużego znaczenia chloru w przyrodzie i gospodarce światowej szerzy się krytycyzm, podejrzliwość i niechęć w stosunku do chloru i produktów chlorowych. Obecne nieporozumienia i tarcia pomiędzy przemysłem i opinią publiczną z powodu potencjalnego niebezpieczeństwa związanego z produkcją i transportem chloru wynikają głównie z braku rzetelnej informacji i niedostatecznych kontaktów przemysłu ze społeczeństwem. Po części winę za obecną złą reputację chloru ponosi sam przemysł. W ciągu ostatnich trzydziestu lat zdarzały się w Świecie wypadki zatrucia chlorem i produktami chlorowymi. Wypadki te – odpowiednio skomentowane przez środki masowego przekazu – sprawiły, że „ludzie uważają dziś przemysł chlorowy za uosobienie zła, a wszystkie pochodne chlorowe za materiały niebezpieczne, których produkcja powinna być ograniczona, a nawet wręcz zakazana” [8]. Znaczenie chloru dla przemysłu chemicznego wynika z faktu, że jest to pierwiastek bardzo reaktywny, stosunkowo łatwo wchodzi w reakcję z mało reaktywnymi związkami chemicznymi otrzymywanymi z ropy naftowej. W rezultacie większość chloru zużywanego przez przemysł chemiczny nie opuszcza zakładu produkcyjnego jako gotowy produkt, lecz ze względu na duże powinowactwo i łatwość tworzenia się wiązania chlor-węgiel, służy jedynie do przeprowadzenia syntez chemicznych, których realizacja byłaby w innym wypadku niemożliwa lub wiązałaby się z nadmiernym zużyciem surowców. Przykładowo, niemiecka firma Bayer [8] zużywa rocznie około 800 tys. ton chloru w postaci chlorku sodu a jedynie 11% opuszcza zakłady w postaci gotowych produktów.

Przyszłość przemysłowych metod wytwarzania chloru należy do procesów membranowych. Zużywa się w nich o około 25% mniej energii elektrycznej niż w procesach rtęciowych i nawet po uwzględnieniu energii niezbędnej do zateżniania roztworu ługu sodowego do wymaganych 50% zużycie energii jest w ich wypadku o ok. 20% mniejsze. Niesłuszne jest przy tym twierdzenie, że chlor stanowi jedynie produkt uboczny procesu wytwarzania sody kaustycznej. Świadczą o tym m.in. liczby dotyczące produkcji i zużycia chloru oraz sody kaustycznej. Przykładowo, w Niemczech [8] w latach od roku 1950 do 1990 nastąpił 5-krotny wzrost dochodu narodowego brutto i 10-krotny wzrost produkcji chemicznej netto, a zużycie chloru wzrosło w tym czasie 16-krotnie lecz sody kaustycznej tylko 10-krotnie.

Zawsze w dyskusji na temat ryzyka związanego z produkcją chloru należy uwzględnić następujące fakty;

- ponad 50% obrotów, 25% stanu zatrudnienia i ok. 30% nakładów inwestycyjnych pozostają w ścisłym związku z produkcją chloru i ługu sodowego,
- jedynie 25% chloru jest stosowane poza przemysłem chemicznym i farmaceutycznym,

- produkcja chloru i jego pochodnych jest ściśle kontrolowana, przy czym ponad 56% chloru wraca do środowiska w postaci chlorków a ponad 44% opuszcza zakłady w postaci związków chlorowych, z czego połowa przypada na wyroby trwałego użytku (okna, rury i różne części z PCW); reszta przechodzi na składowiska odpadów stałych,
- w całej Europie odzyskuje się ok. 380 tys. ton odpadów „chlorowych”, z których otrzymuje się blisko 200 tys. ton „wtórnego chloru” (głównie w postaci HCl i rozpuszczalników chlorowych) oraz energię o wartości ponad 7 mln. USD,
- przyroda wytwarza duże ilości związków chlorowych emitowanych bezpośrednio do środowiska; przykładowo ilość chlorku metylu wytwarzanego przez glony i bakterie morskie szacuje się na 5÷28 mln. ton rocznie, emisję czterochlorku węgla z naturalnych źródeł szacuje się na 0,2÷1,7 mln. ton rocznie, a chlorowodoru pochodzenia wulkanicznego – na 400 tys. ton rocznie, a chlorowodoru z mórz i oceanów – na ok. 300 tys. ton rocznie, co w przeliczeniu na chlor wynosi więcej niż cała światowa produkcja chloru [8].

Obecnie, że przeciętny roczny wzrost produkcji chloru i ługu sodowego wynosi ok. 1%. Zakłada się przy tym, że w Europie, Japonii, USA i Kanadzie zużycie chloru będzie wzrastać o ok. 0,8% rocznie ze względu na coraz powszechniejszy recykling produktów chlorowych. Szacuje się, że większy wzrost produkcji i zużycia chloru nastąpi jedynie w krajach Środkowego Wschodu, Azji południowej i w niektórych krajach rozwijających się [8].

W związku z niebezpiecznymi substancjami i mediami wprowadzanymi do procesu oraz substancjami wyjściowymi z sektora chloro-alkalicznego istotne jest wykazanie jak istotne dla środowiska naturalnego, a także dla operatorów instalacji chlorowych są aspekty bezpieczeństwa związanego z produkcją, przesyłaniem oraz magazynowaniem chloru i substancji niebezpiecznych stosowanych w produkcji. Szczególnie niebezpieczny jest przewóz ciekłego chloru w cysternach kolejowych na znaczne odległości, w tym także przez węzły kolejowe wielkich miast.

4.9 CHARAKTERYSTYKA KRAJOWEGO PRZEMYSŁU CHLOROWEGO

Aktualnie w Polsce istnieje pięć zakładów produkujących chlor zlokalizowanych w dużych kombinatach chemicznych. Łączna ich zdolność produkcyjna wynosi 400 tys. ton/rok, przy czym wielkość produkcji w ostatnich kilku latach wynosiła ok. 320 tys. ton/rok, co stanowi jedynie ok. 0,7% produkcji światowej. Przy tym zdolność produkcyjna instalacji diafragmowych wynosi ok. 230 tys. ton chloru na rok, a instalacji rtęciowych ok. 180 tys. ton chloru na rok. Sytuacja w krajowym przemyśle jest zróżnicowana, jednak wszystkie zakłady przeprowadziły w ostatnich latach prace modernizacyjne mające na celu zmniejszenie emisji substancji niebezpiecznych, głównie azbestu bądź rtęci do środowiska oraz poprawę wskaźników techniczno-ekonomicznych. Postęp ten dokonał się dzięki zastąpieniu anod węglowych grafityzowanymi anodami metalowymi, tj. aktywowanymi anodami tytanowymi we wszystkich istniejących w Polsce instalacjach – najpóźniej w *F.Ch. Dwory* bo dopiero w roku 2000.

Największą i najnowocześniejszą w kraju jest wytwórnia chloru w *Zakładach Azotowych ANWIL SA* we Włocławku (Tabela 4.3.). Zdolność produkcyjna instalacji wynosi 180 tys. t Cl_2 /rok, lecz zdolność ta nie jest w pełni wykorzystana. Instalacja wyposażona jest w nowoczesne elektrolizery przeponowe firmy *Diamond Shamrock, Inc.* typu MDC-55 na obciążenie prądowe 120 kA z aktywowanymi anodami tytanowymi rozprężnymi firmy *Oronzio De Nora Permelec SpA.* oraz diafragmami azbestowymi modyfikowanymi o żywotności wynoszącej ok. 1 roku. Problemem jest wynikające z technologii przeponowej zanieczyszczenie ługu sodowego solami NaCl, NaClO_3 i Na_2SO_4 , duża energochłonność oraz stosowanie azbestu. Perspektywy rozwoju Zakładów oparte na światowym wzroście zapotrzebowania na PCW stanowią podstawę planów zwiększenia produkcji tego tworzywa, co wymaga zwiększenia produkcji chloru, a tym samym zwiększenia zdolności produkcyjnej instalacji chlorowej. Zakłady czynią starania do przejścia na technologię membranową i równocześnie modernizują elektrolizery diafragmowe celem obniżenia energochłonności procesu. Budowa instalacji membranowej już się rozpoczęła.

Drugi krajowy kombinat stosujący przeponową metodę produkcji chloru, *Zakłady Chemiczne „Zachem”* w Bydgoszczy, w latach 1988÷1990 dokonał modernizacji instalacji produkcji chloru polegającej na zastąpieniu starych elektrolizerów rosyjskich typu BGK-17 z anodami grafitowymi nowymi elektrolizerami POLEL–30/50 kA. Elektrolizery te wyposażone są w elektrody tytanowe aktywowane tlenkami rutenu i tytanu oraz diafragmy modyfikowane opracowane w *Zakładzie Elektrochemii Stosowanej Instytutu Chemii, Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii Politechniki Śląskiej* oraz *Zakładu Projektowego Zakładów Chemicznych* w Oświęcimiu. Elektrody wykonano w *Zakładach Aparatury Chemicznej „Metalchem”* w Opolu, natomiast elektrolizery – w *Zakładach Urządzeń Chemicznych „Metalchem”* w Kościanie. Zdolność produkcyjna tego zakładu po modernizacji wynosi 50 tys. ton chloru na rok. Elektrolizery POLEL pozwoliły na znaczne zmniejszenie zużycia jednostkowego energii elektrycznej – wskaźnik ten obniżył się o 400 kWh/tonę Cl_2 . Zastosowanie tych elektrolizerów pozwoliło też na wydłużenie okresów międzyremontowych, zmniejszenie zużycia azbestu oraz poprawę jakości chloru. Oprócz takich samych trudności, jakie występują w *Z. A. Anwil*, *Z. Ch. Zachem* dodatkowo borykają się z problemem utylizacji odpadowego kwasu solnego. W związku z tym opracowano oryginalną koncepcję zwiększenia produkcji chloru uwzględniającą rozwiązanie tego problemu poprzez budowę instalacji elektrolizy odpadowego kwasu solnego. Przewiduje się również modernizację instalacji baterii wyparnej do zateżniania katolitu. Produkcja chloru w ilości 50 tys. t Cl_2 /rok zabezpieczy te potrzeby.

Pozostałe trzy zakłady wymienione w tabeli 4.3. stosują metodę rtęciową, z której, ze względu na znaczną emisję rtęci do środowiska, zgodnie z porozumieniami międzynarodowymi, należy zrezygnować do roku 2010. Dość nowoczesna wytwórnia chloru, oparta na tej metodzie produkcji, znajduje się w *Zakładach Chemicznych „Rokita” SA* w Brzegu Dolnym i posiada zdolność produkcyjną 120 tys. t Cl_2 /rok. Wyposażona jest w elektrolizery typu Uhde 230-110 z anodami tytanowymi aktywowanymi – typu DSA-Runner firmy *Oronzio De Nora Permelec SpA.* Bardzo istotny dla tej metody wskaźnik zużycia rtęci wynosi ok. 7 g Hg/t Cl_2 i jako jedyny w kraju tylko nieznacznie przewyższa wartość 6 g Hg/tonę Cl_2 określoną jako dopuszczalną przez Konwencję Helsińską dotyczącą ochrony wód Bałtyku i podpisaną przez Polskę w 1974 roku. Pozostałe wskaźniki są porównywalne do wykazywanych przez światowy przemysł chlorowy. Zakład prowadzi prace studialne nad przejściem na metodę membranową w okresie do 2010 roku.

W znacznie gorszej sytuacji są pozostałe dwa zakłady stosujące jeszcze metodę rtęciową, tj. *Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A.* i *Firma Chemiczna Dwory S.A.* w Oświęcimiu. Jak wynika z tabeli 4.3., stosują one przestarzałe elektrolizery Standard–50 wyprodukowane ponad 40 lat temu w byłej NRD na obciążenie maksymalne 65 kA, które już zmodernizowano i anody grafityzowane zastąpiono anodami stałowymi DSA–Runner również firmy *Oronzio De Nora Permelec SpA.* Pozwoliło to na znaczne zmniejszenie wskaźnika zużycia rtęci (z ok. 70 g Hg/t Cl_2 w okresie stosowania anod grafitowych do ok. 20 g Hg/t Cl_2) oraz zmniejszenie jednostkowego zużycia energii elektrycznej o ok. 15%. Pomimo dodatkowych działań zmierzających do obniżenia strat rtęci, wskaźnik ten kilkakrotnie przekracza wzmiankowaną już dopuszczalną wartość. Udało się natomiast bardzo poważnie obniżyć dobowy zrzut rtęci obecnej w ściekach dzięki dodatkowym filtrom z węgla aktywowanego zainstalowanym na drodze przepływu ścieków. Podobnie obniżono zawartość rtęci w produkowanym wodorotlenku sodu.

W Zakładach w Tarnowie w latach 1996-1998 przeprowadzono już regenerację anod stałowymi, które pracują poprawnie do chwili obecnej. Ponadto, w 1994 roku uruchomiono instalację oczyszczania ścieków z hal elektrolizy od rtęci. Oczyszczanie polega na redukcji związków rtęci hydrazyną, a następnie jej odfiltrowaniu na filtrze niemieckiej firmy BHS z napyłonym węglem aktywnym. Zabieg ten zmniejsza zawartość rtęci z kilkudziesięciu do poniżej 1 ppm. Od 1997 roku pracuje również instalacja filtracji ługu sodowego na filtrze tej samej firmy, w którym warstwę filtracyjną stanowi węgiel aktywny. Operacja ta pozwoliła na zmniejszenie zawartości rtęci w ługu sodowym z 2 ppm do 0,02 ppm. Z powodu wyłączenia produkcji chlorku winylu z acetyleny zmniejszono w tym zakładzie produkcję chloru do ok. 35 tys. t Cl_2 /rok. W perspektywie najbliższych kilku lat przewiduje się dalszą modernizację instalacji. Brana jest także

pod uwagę rezygnacja z produkcji chloru. W 2004 r. przeprowadzono szereg prac remontowo-modernizacyjnych, co zaowocuje znacznym ograniczeniem strat rtęci już w 2005 roku.

We wszystkich zakładach chlorowych przewidywane są dalsze działania proekologiczne i modernizacyjne związane ze wzrostem produkcji chloru bądź z obniżeniem emisji szkodliwych substancji do środowiska.

Tabela 4.4. Charakterystyka krajowego przemysłu chlorowego

Zakłady	Zdolność produkcyjna / produkcja w 2000 r [t/rok]	Charakterystyka i typ elektrolizerów	Anodowa gęstość prądu [kA/m ²]	Obciążenie prądowe instalacji [kA]	Wskaźniki zużycia			
					prądu DC [kWh/t Cl ₂]	solu [t NaCl/t Cl ₂]	rtęci [g/t Cl ₂]	azbestu [kg/t Cl ₂]
Zakłady Azotowe ANWIL S.A. We Włocławku	180 000 ----- 120 000	- przeponowe - Diamont Shamrock MDC-55 – 150 szt. - anody DSA rozprężne - od czasu rozruchu	2,0	120	2 880	1,68	–	0,11
Zakłady Chemiczne „Zachem” w Bydgoszczy	50 000 ----- 48 000	- przeponowe - Polel 30/50 kA – 200 szt. - aktywowane elektrody tytanowe AET - od 1990 r.	1,5 ÷ 2,0	30 ÷ 40	2 830	1,90	–	0,10
Zakłady Chemiczne „Rokita” S.A. w Brzegu Dolnym	120 000 ----- 90 000	- rtęciowe - Uhde 230-110 – 46 szt. - anody DSA–Runner - od czasu rozruchu	11,2	250	3 450	1,68	<7	–
Zakłady Azotowe w Tarnowie– Mościcach S.A.	35 000 ----- 29 000	- rtęciowe - Standard 50 – 60szt. - anody DSA–Runner - od 1991 r.	5,5	65	3 300	1,70	<20	–
Firma Chemiczna Dwory S.A. w Oświęcimiu	37 000 ----- 31 000	- rtęciowe - Standard 50 – 54 szt. - anody DSA–Runner - od 2000 r.	5,5	65	3 300	1,68	<20	–

4.10 LITERATURA CYTOWANA

1. Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloro-alkalicznym, Sewilla, 2001.
2. W. Gnot, G. Nawrat, *Technologia chemiczna na przełomie wieków*, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000, s. 321.
3. G. Nawrat, W. Gnot; *Przemysł Chemiczny* 2000, **79**, nr 10, s. 330.
4. T. Wilusz, W. Gnot, G. Nawrat, M. Gonet, *Przemysł Chemiczny* 2001, **80**, nr 8, s. 343.
5. B. Pisarska, W. Gnot, R. Dylewski; *Technologia chemiczna na przełomie wieków*, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000, s. 331.
6. R. Szpagta, *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994.
7. G. Nawrat, W. Gnot, A. Małachowski, T. Buczek-Karczewska, R. Zembko, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Chemia, z. 142*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001, s. 145.
8. *Przemysł Chemiczny* 1993, **72**, nr 4, komunikaty - s.166.

5.0 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI ORAZ PRACE INNOWACYJNE

Przemysł chloro-alkaliczny, poprzez rozpuszczenie soli w wodzie i jej rozkład w elektrolizerze, wytwarza równocześnie chlor oraz roztwór ługu (wodorotlenku sodu lub potasu). Wraz z chlorem i roztworem ługu wytwarzany jest wodór. W chloro-alkalicznym procesie elektrolizy roztwór chlorku metalu alkalicznego (solanka) jest rozkładany za pomocą prądu stałego. W Europie najczęściej stosowany jest chlorek sodu, znacznie rzadziej chlorek potasu (około 3-4% zdolności produkcyjnej) [1]. Są także stosowane inne procesy, takie jak elektroliza kwasu solnego lub elektroliza stopionego chlorku sodu, jednak stanowią one tylko około 3% ogólnej zdolności produkcyjnej chloru w Europie. W przemysłowej chloro-alkalicznej instalacji produkcyjnej wykonuje się szereg operacji przedstawionych na schematach (Rysunki 5.6., 5.12. i 5.14.).

Elektroliza stopionych soli sodowych, która jest stosowana celem uzyskania metalicznego sodu, a w której chlor jest jedynie produktem towarzyszącym, opisana jest w dokumencie referencyjnym BAT dotyczącym metali nieżelaznych, ponieważ sól jako metal alkaliczny należy do tej grupy metali. Chlor natomiast, jako substancja niebezpieczna, której nie można się pozbyć w sposób najprostszy do atmosfery - musi zostać z utylizowany.

Istnieją trzy podstawowe procesy elektrolitycznej produkcji chloru, przy czym tylko reakcja katodowa jest zależna od stosowanej metody produkcji. Reakcja anodowa jest taka sama. Tymi trzema metodami produkcji są: proces przeponowy (elektrolizer Griesheim'a, 1885 r.), proces rtęciowy (elektrolizer Castner-Kellner'a, 1892 r.) oraz proces membranowy (1970 r.). Każdy proces charakteryzuje się innym rozwiązaniem konstrukcyjnym elektrolizerów, a tym samym i innym sposobem wydzielania chloru wytworzonego na anodzie, a także innym sposobem oddzielania chloru od ługu sodowego i wodoru, wyprodukowanego bezpośrednio lub pośrednio na katodzie. Przedstawienie zasad eksploatacji poszczególnych elektrolizerów podają schematy (Rys. 5.1.-5.3.).

Podstawowe reakcje w elektrolizie roztworu chlorku sodu to:

- na anodzie: jony chlorkowe są utleniane tworząc jest chlor gazowy ($\text{Cl}_2\uparrow$),
- na katodzie: w elektrolizerach membranowych i przeponowych woda jest rozkładana tworząc wodór gazowy ($\text{H}_2\uparrow$) i jony wodorotlenowe (OH^-), natomiast w procesie rtęciowym tworzy się amalgamat sodu ($\text{Na}\cdot n\text{Hg}$), który wyprowadzany jest z elektrolizera, a wodór ($\text{H}_2\uparrow$) i jony wodorotlenowe (OH^-) powstają w rozkładniku, w reakcji sodu zawartego w amalgamacie z wodą.

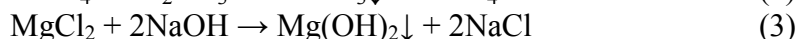
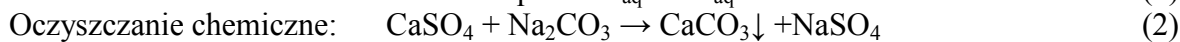
Przygotowanie solanki jest różne w poszczególnych metodach produkcji chloru. W procesie diafragmowym może być użyta solanka naturalna względnie solanka z podziemnego ługowania soli. W metodzie rtęciowej i membranowej konieczne jest stosowanie soli stałej. Proces jej oczyszczania jest taki sam w przypadku procesów diafragmowego i rtęciowego – oczyszczanie chemiczne. W przypadku procesu membranowego – oczyszczanie musi być dwustopniowe. Oprócz oczyszczania chemicznego trzeba stosować oczyszczanie na złożach jonitowych ze względu na bardzo szkodliwy wpływ jonów wapnia i magnezu na membrany, co odbija się na ich żywotności.

W każdej z metod wyróżnić można cztery zagadnienia:

- I) przygotowanie i oczyszczanie solanki,
- II) elektroliza solanki,
- III) otrzymywanie, osuszanie i skraplanie chloru,
- IV) otrzymywanie i zateżnianie ługu sodowego.

I) Przygotowanie i oczyszczanie solanki:

Rozpuszczanie soli, chlorku sodu – NaCl, przebiega jednakowo dla wszystkich procesów:



$\text{CaCO}_3\downarrow$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$ substancje odpadowe po chemicznym oczyszczaniu solanki

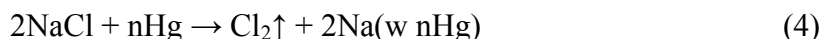
II) Elektroliza:

Tabela 5.1. Reakcje przebiegające w elektrolizerze rtęciowym

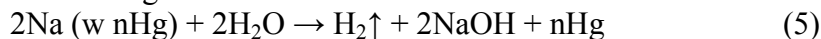
Strefa	Reakcje chemiczne; przemiany fazowe	Zakres pH	Potencjał rozkładowy*) [V]
Anoda	$2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2\uparrow$ $\text{H}_2\text{O} - 2e = 1/2\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$ $2\text{OH}^- - 2e = 1/2\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $6\text{ClO}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6e = 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ + 3/2\text{O}_2\uparrow$	powyżej 7 powyżej 7	+1,359 +1,229 +0,401
Anolit	$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- = \text{Cl}_3^-$ $\text{Cl}_{2(\text{g})} = \text{Cl}_{2(\text{aq})}$ $\text{Cl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$ $\text{HClO} = \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ $\text{ClO}^- + 2\text{HClO} = \text{ClO}_3^- + 2\text{HCl}$ $2\text{ClO}^- + \text{HClO} = \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$ $\text{HClO} = \text{HCl} + 1/2\text{O}_2\uparrow$ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	powyżej 4 5,9÷6,3 6,3÷6,7	
Katoda	$2\text{Na}^+ + \text{nHg} + 2e \rightarrow 2\text{Na}(\text{w nHg})$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$		-1,77 -0,828
Rozkładacz amalgamatu	$2\text{Na}(\text{w nHg}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH} + \text{nHg}$ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$		

*) w warunkach elektrolizy przemysłowej

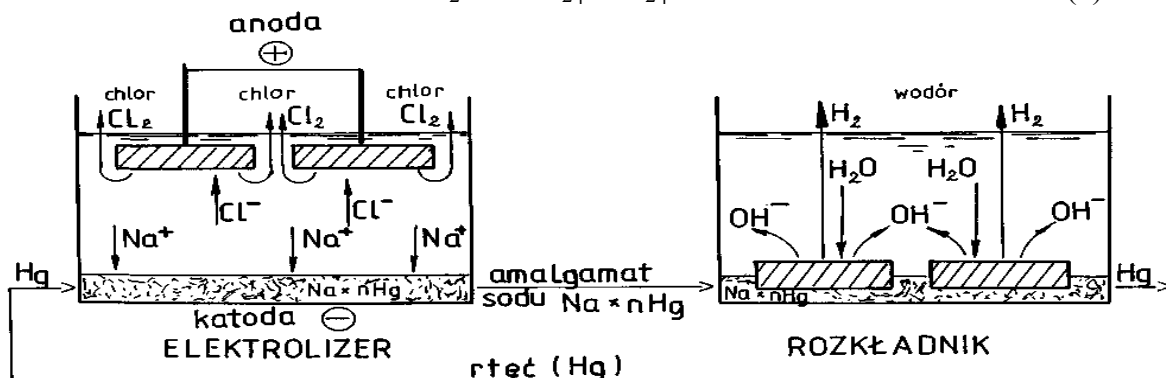
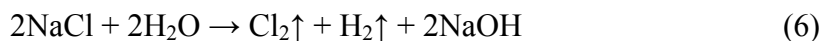
Reakcja sumaryczna elektrolizera:



Reakcja sumaryczna rozkładacza amalgamatu:



Reakcja sumaryczna procesu:



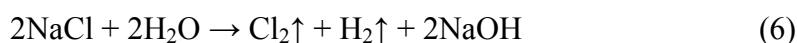
Rysunek 5.1. Schematyczne przedstawienie zasady eksploatacji elektrolizerów rtęciowych

Tabela 5.2. Reakcje przebiegające w elektrolizerze diafragmowym i membranowym:

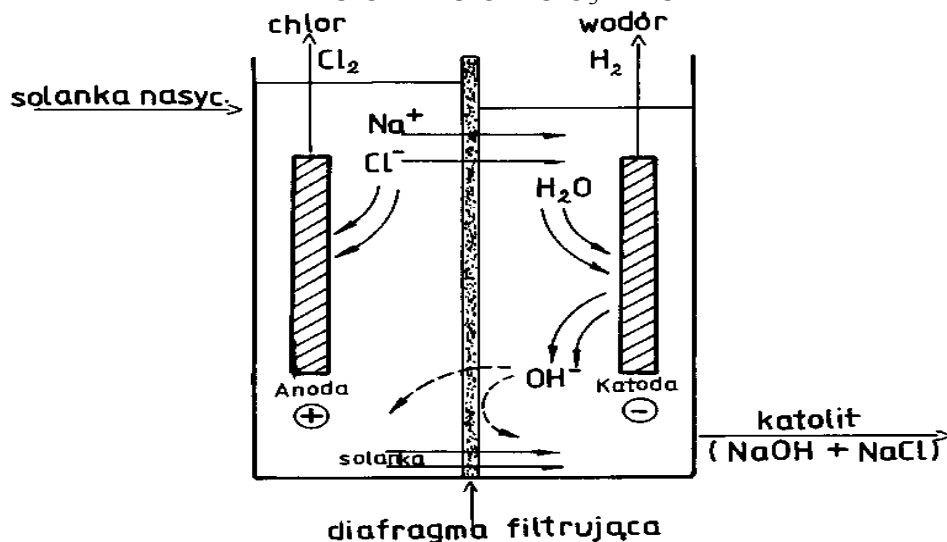
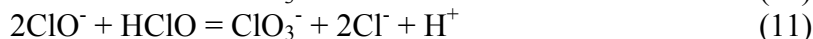
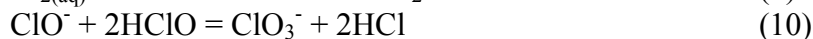
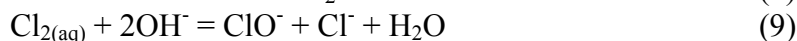
Strefa	Reakcje chemiczne; przemiany fazowe	Zakres pH	Potencjał rozkładowy E*) [V]
Anoda	Jak w tabeli 5.1.		
Anolit	Jak w tabeli 5.1.		
Katoda	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$		-0,828
Katolit	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$		

*) w warunkach elektrolizy przemysłowej

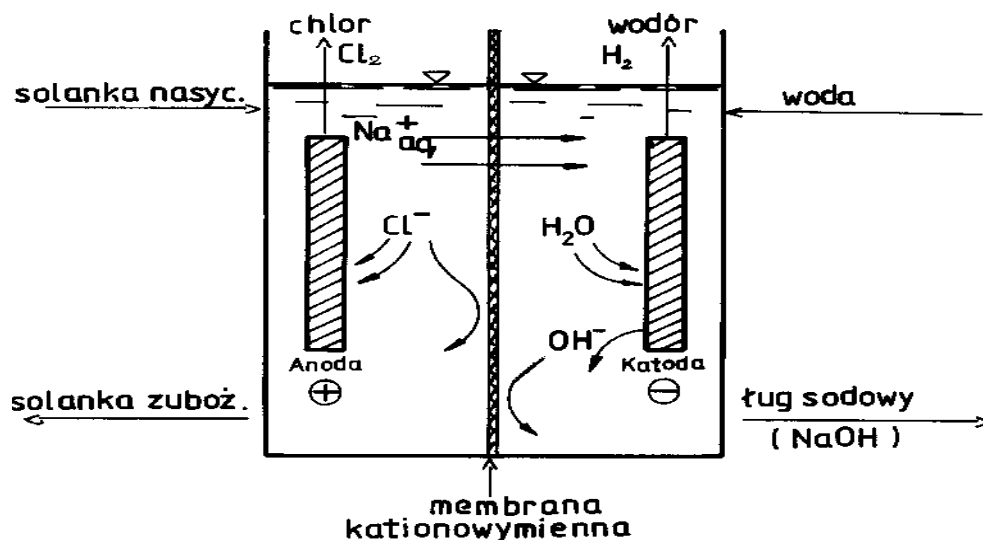
Reakcja sumaryczna procesu:



Reakcje przebiegające w diafragmie elektrolizera przeponowego:



Rysunek 5.2. Schematyczne przedstawienie zasady eksploatacji elektrolizerów diafragmowych



Rysunek 5.3. Schematyczne przedstawienie zasady eksploatacji elektrolizerów membranowych

Tabela 5.3. Reakcje i zestawienie wartości potencjałów standardowych anody i katody

Wyszczególnienie	Sposób elektrolizy	
	Rtęciowa	Diafragmowa i membranowa
Reakcja anodowa	$2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$	$2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$
Potencjał anodowy	$E_A^0 = 1,36 \text{ V}$	$E_A^0 = 1,36 \text{ V}$
Reakcja katodowa	$\text{Na}^+ + n\text{Hg} + e \rightarrow \text{Na} \cdot n\text{Hg}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
Potencjał katodowy	$E_K^0 = -1,77 \text{ V}$	$E_K^0 = -0,828 \text{ V}$
Reakcja sumaryczna	$2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + n\text{Hg} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Na} \cdot n\text{Hg}$	$2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
Różnica potencjałów	$E_{A-K}^0 = 3,13 \text{ V}$	$E_{A-K}^0 = 2,188 \text{ V}$

Zużycie energii elektrycznej w procesie elektrolizy:

Rozwój przemysłu chlorowego związany jest głównie z dążeniem do poprawy wskaźników ekonomicznych procesu, a przede wszystkim z dążenia do zmniejszenia jednostkowego zużycia energii elektrycznej Z_j [kWh/kg] wyrażonego równaniem [2]:

$$Z_j = \frac{E_z \cdot 100}{m_h \cdot W_p} \quad (12)$$

gdzie:

- E_z - napięcie zaciskowe elektrolizera, V,
- m_h - równoważnik elektrochemiczny, kg/kAh,
- W_p - wydajność prądowa, %.

Głównym celem optymalizacji procesu elektrolizy jest zmniejszenie napięcia zaciskowego E_z :

$$E_z = /E_a - E_k/ + /\eta_a/ + /\eta_k/ + E_\Omega + E_{(t)} \quad (13)$$

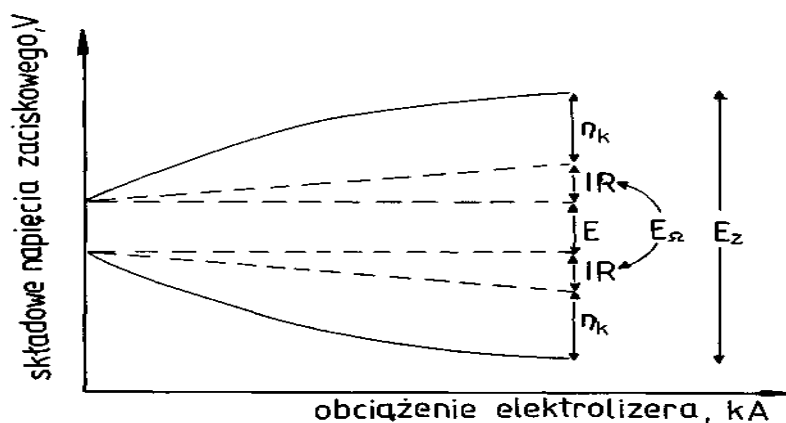
gdzie:

- $E_a - E_k$ - napięcie rozkładowe procesu (E), V,
- η_a - nadpotencjał reakcji anodowej, V,
- η_k - nadpotencjał reakcji katodowej, V,
- $E_\Omega = \Sigma I \cdot R$ - suma napięć tworzących się w czasie elektrolizy w roztworze elektrolitu, diafragmie i na elementach konstrukcyjnych elektrolizera, V,
- $E_{(t)}$ - składnik określony stabilnością elektrokatalityczną powłoki aktywnej w funkcji czasu, V.

Wartość napięcia rozkładowego w danych warunkach procesu (temperatura, stężenie solanki, gęstość prądu) zależy wyłącznie od reakcji elektrodowych, więc wartość napięcia zaciskowego można zmniejszyć jedynie przez obniżenie nadpotencjału anodowego i katodowego $/\eta_a/ + /\eta_k/$ i obniżenie spadku napięcia na diafragmie lub membranie (Rysunek 5.4. i tabela 5.4.). Cel ten można

osiągnąć, stosując elektrody z odpornych tworzyw o wysokiej elektrokatalityczności (zależnej od składu chemicznego i fazowego tworzywa) oraz diafragmy i membrany wykonane z materiałów o odpowiedniej i stabilnej porowatości w czasie eksploatacji.

Rozwój przemysłu chlorowego następował głównie dzięki postępowi prac nad nowymi tworzywami elektrodowymi i nowymi diafragmami oraz rozwojowi procesów membranowych. Do chwili opracowania anod metalowych konstrukcja elektrolizerów rtęciowych i diafragmowych nie była zmieniana w istotny sposób, natomiast systematycznie poprawiano jakość materiałów, z których były wykonywane elektrody i diafragmy. W wypadku elektrolizerów rtęciowych poprawia się jakość anod oraz wprowadzono komputerowy system sterowania odległością międzyelektrodową. W celu zmniejszenia emisji związków rtęci do środowiska opracowano sposób ich wyłapywania. Ścieki pochodzące z elektrolizy zaczęto poddawać redukcji za pomocą hydrazyny, a wydzieloną rtęć odfiltrowywano na filtrze z węgla aktywnego. W wypadku elektrolizerów diafragmowych poprawia się nie tylko jakość anod, ale także jakość diafragm i katod. Prace nad dalszym ich doskonaleniem wciąż trwają. Największy postęp osiągnięto w zakresie membran. Wzrosła też liczba dostępnych modeli elektrolizerów membranowych, jedno- i dwubiegunowych [3]. Użycie membran wiąże się z koniecznością stosowania anod i katod najwyższej jakości, charakteryzujących się bardzo dobrą odpornością na korozję, dużą aktywnością i stabilnością eksploatacyjną w czasie.



Rysunek 5.4. Zależność wielkości składników bilansu napięciowego od obciążenia elektrolizera

Tabela 5.4. Składowe napięcia zaciskowe elektrolizerów (L. Calvert Curlin, Alkali and Chlorine Products, Chlorine and Sodium Hydroxide, reprinted from Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Ed. Vol. No. 1, John Wiley & Sons, Inc. 1991.)

Wyszczególnienie	Sposób elektrolizy		
	rtęciowa ^{*)}	diafragmowa ^{**)}	membranowa ^{***)}
Potencjał anody	1,32 V	1,32 V	1,32 V
Potencjał katody	-1,83 V	-0,93 V	-0,93 V
Nadpotencjał anody	0,10 V	0,03 V	0,03 V
Nadpotencjał katody	-0,40 V	-0,28 V	-0,15 V
Omowy spadek napięcia:			
- roztwór	0,15 V	0,12 V	0,05 V
- diafragma lub membrana	–	0,38 V	0,35 V
- zestaw anodowy		0,11 V	
- korpus katodowy	0,20 V	0,15 V	0,37 V
Napięcie zaciskowe	4,0 V	3,32 V	3,2 V

^{*)} $D_A = 10 \text{ kA/m}^2$; ^{**) $D_A = 2,3 \text{ kA/m}^2$; ^{***)} $D_A = 3,6 \text{ kA/m}^2$.}

Koszty produkcji chloru można także obniżyć zmniejszając odległość międzyelektrodową i poprawiając cyrkulację solanki w przestrzeniach przebiegających przez elektrody, np. stosując układy hydrodynamiczne "DESP" lub "Runner" i układ elektrod z minimalną odległością międzyelektrodową

("zero gap" – zerowa szczelina) opracowanych przez firmę *Oronzio De Nora Group* (napiecie zaciskowe zmniejsza się o ok. 0,15 V) [4]. Rozwiązanie "DESP" (Diaphragm Energy Saving Program), stosowane w elektrolizerach diafragmowych, polega na montażu specjalnych wkładek tytanowych w formie kominów umieszczonych wewnątrz anod. Powoduje to zasysanie pęcherzyków chloru z przestrzeni międzyelektrodowej. Identyczne działanie w wypadku elektrolizy rtęciowej mają wkładki tytanowe o konstrukcji przystosowanej do elektrolizerów poziomych, określane jako anody typu "Runner (R)", które, jak się podkreśla, powodują zintensyfikowanie cyrkulacji solanki w przestrzeni przy anodowej, a tym samym poprawiają warunki hydrodynamiczne w przestrzeni międzyelektrodowej.

Rozwiązanie "zero gap" polega na zmniejszeniu niemal do zera odległości między powierzchnią anody a diafragmą [5]. Rozwiązanie to wymaga jednak równomiernego rozkładu grubości diafragmy w obrębie całego elektrolizera, dzięki czemu uzyskuje się bardzo dobre hydrodynamiczne warunki przepływu solanki przez diafragmę. Umożliwia to utrzymywanie powierzchni diafragmy od strony anolitu w stanie lekko zakwaszonym lub obojętnym.

Charakterystyka trzech głównych procesów elektrolizy została przedstawiona w tabeli 5.3.

Tabela 5.5. Charakterystyka metod produkcji chloru [1]

Metoda	Rtęciowa	Przeponowa	Membranowa
Jakość ługu	-wysoka, -zawartość chlorków: <30 ppm NaCl, -zawartość rtęci: 5-150 µg Hg/dm ³ , (przed oczyszczeniem poziom Hg jest pomiędzy 2,5-25 mg Hg/dm ³) Nie nadaje się do zastosowań w przemyśle spożywczym	-niska, -zawartość chlorków: 1,0-1,5% wag. NaCl, (przed oczyszczeniem zawartość NaCl wynosi około 18%) -zawartość chloranu: 0,1% NaClO ₃ , Nie nadaje się do niektórych zastosowań	-bardzo wysoka, -zawartość chlorków: <50 ppm NaCl, -nie zawiera śladów rtęci ani, -zawartość chloranów w ługu 32%: 15-20 ppm, Nadaje się do wszelkiego rodzaju zastosowań
Stężenie ługu	-roztwór 50%	-roztwór 12%, -wymaga zateżnienia do 50%	-roztwór 33%, -wymaga zateżnienia do 50%
Jakość chloru	-wysoka, -zawiera niski poziom tlenu (<0,1%) i wodoru	-zawartość tlenu pomiędzy 1,5 a 2,5%,	-zawartość tlenu pomiędzy 0,5% a 2%, (zależnie od tego, czy stosowana jest solanka zakwaszona)
Jakość wodoru	- zawiera śladowe ilości rtęci i nie nadaje się do wszystkich zastosowań	- wysoka, nadaje się do wszystkich zastosowań	- wysoka, nadaje się do wszystkich zastosowań
Solanka	-oczyszczanie chemiczne wymagane, (zależy od czystości stosowanej soli)	-oczyszczanie chemiczne wymagane, (zależy od czystości stosowanej soli)	-wymagane jest oczyszczanie dwustopniowe (po oczyszczaniu chemicznym stosuje się jeszcze oczyszczanie na jonitach), (Wymagana jest solanka o bardzo wysokiej czystości ponieważ zanieczyszczenia gwałtownie pogarszają charakterystykę eksploatacyjną membran)
Przebieg procesu przy zmiennym obciążeniu prądowym	-dobre działanie przy zmiennym obciążeniu prądowym, dla niektórych hal elektrolizerów możliwe jest obniżenie obciążenia do 30% obciążenia pełnego, (w niektórych państwach Europy jest to ważne – łagodzenie rytmu dobowego poboru energii)	-tolerowana jest tylko nieznaczna zmiana obciążenia prądowego i przepływów solanki (utrzymanie skutecznego działania przepony)	-dobre działanie przy zmiennym obciążeniu prądowym, jednak nieco gorsze niż w przypadku metody rtęciowej, -pogarsza się jakość produktu i selektywność membrany przy zbyt niskich obciążeniach, (poniżej 40-60% obciążenia nominalnego)

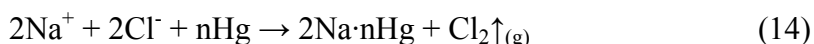
5.1 PROCES RTĘCIOWY

Metoda rtęciowa, w której używa się rtęci jako materiału katodowego [6,7], stosowana jest w *Zakładach Chemicznych „Rokita” S.A.* w Brzegu Dolnym, *Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A.* i *Firmie Chemicznej Dwory S.A.* w Oświęcimiu. Rtęć, biorąca udział w procesie elektrolizy, działa toksycznie na organizm człowieka, a ponadto metoda ta stwarza wysokie zagrożenie dla środowiska naturalnego, co powoduje, że jest ona stopniowo wycofywana z praktyki przemysłowej na korzyść metody membranowej.

W roku 1999 tym sposobem wytwarzano 58% całej ilości chloru produkowanego w Europie Zachodniej. Jak to przedstawiono na rysunku 5.5., proces rtęciowy zachodzi w dwóch etapach. Oczyszczona i nasycona solanka, zawierająca około 25% chlorku sodu, przepływa przez wydłużone „koryto” wanny elektrolitycznej, które jest lekko pochylone w dół w stosunku do poziomu. Po stalowym dnie wanny elektrolitycznej cienka warstewka rtęci przepływa współprądowo z solanką, lecz znacznie szybciej niż solanka. W niewielkiej odległości nad katodą zawieszony jest zespół anodowy. Prąd elektryczny przepływając przez elektrolizer rozkłada solankę przepływającą poprzez wąską przestrzeń między elektrodami, uwalniając metaliczny sód na katodzie. Chlor jest gromadzony nad zespołem anodowym i przesyłany do procesu oczyszczania.

Uwalniany na powierzchni katody sód metaliczny natychmiast tworzy z rtęcią amalgamat. Stężenie amalgamatu jest utrzymywane w granicach 0,2-0,4% wag. sodu, w związku z czym amalgamat przepływa swobodnie po dnie elektrolizera, przy czym pożądaną wartością jest 0,3%. Ciekły amalgamat przepływa z wanny elektrolitycznej do oddzielnego reaktora nazywanego rozkładnikiem lub rozkładaczem, w którym reaguje z wodą w obecności katalizatora, tak zwanego rusztu grafitowego tworząc wodorotlenek sodu i wodór. Pozbawiona sodu rtęć jest przesyłana z powrotem do wanny elektrolitycznej i używana ponownie.

Operacja elektrolizy w wannie elektrolitycznej przebiega według reakcji:



Operacja rozkładu amalgamatu w rozkładniku przebiega według reakcji:



Anolit, czyli solanka „zubożona” względnie „wyczerpana”, opuszczający elektrolizer jest nasycony rozpuszczonym chlorem, czyli „zachlorowany” i musi być odchlorowany przed zawróceniem do procesu dosycania solą.

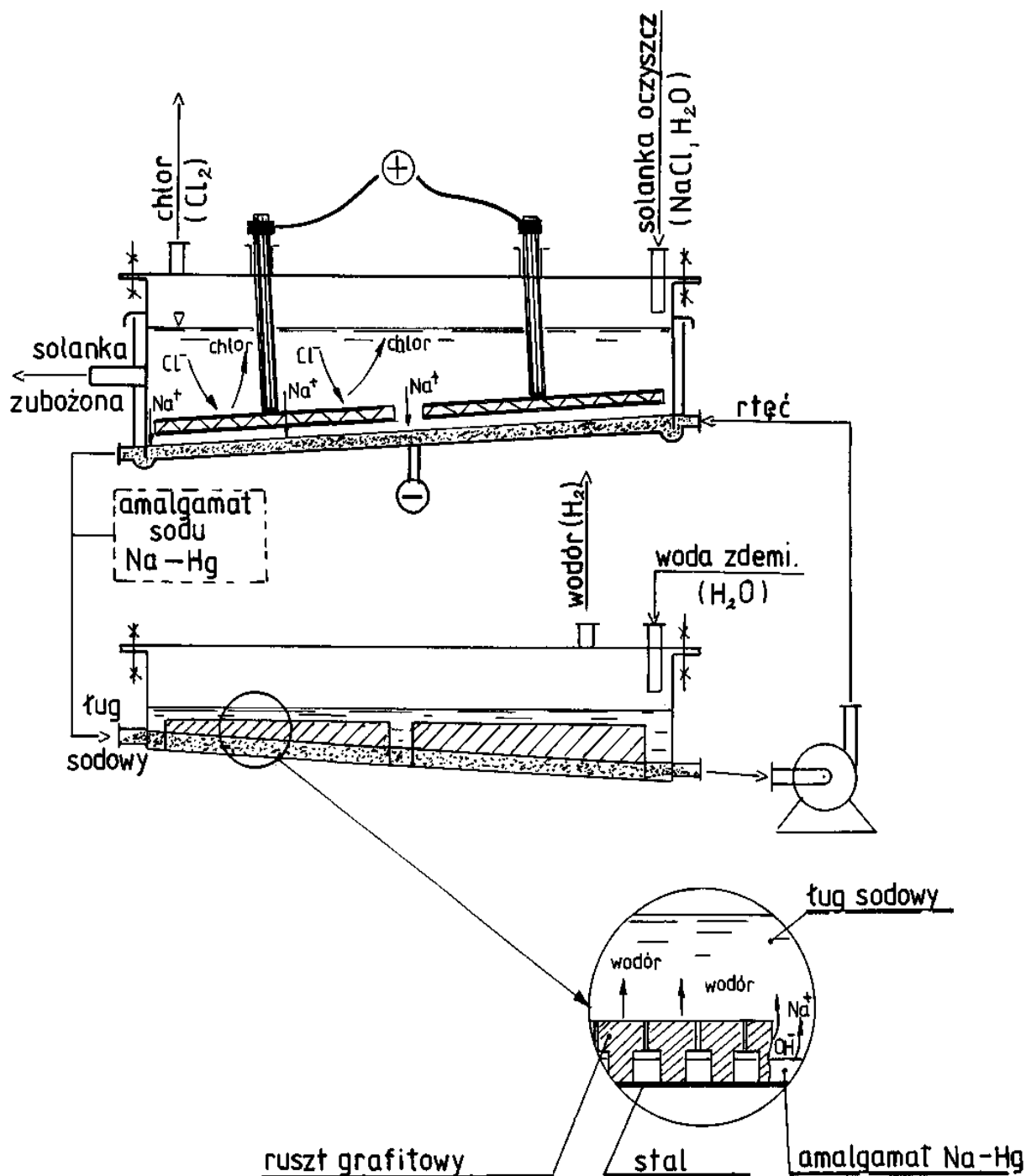
Roztwór wodorotlenku sodu wytwarzany w rozkładniku ma stężenie około 50%, przy czym maksymalna odnotowana wartość wynosiła ponad 70%. Rozkładnik może być rozpatrywany jako krótkozwarte ogniwo galwaniczne, w którym ruszt grafitowy jest katodą, a amalgamat sodowy anodą. Prowadzono prace zmierzające do odzyskania energii elektrycznej z tego ogniwa.

Elektrolizer rtęciowy działa dzięki wysokiemu nadpotencjałowi wydzielania wodoru panującemu na rtęci, co powoduje, że na katodzie wyładowują się jony sodu obecne w roztworze a nie jony wodorowe. Jednak zanieczyszczenia pojawiające się na powierzchni rtęci mogą przeciwdziałać temu zabezpieczeniu nadpotencjałem i powodować miejscowe przechodzenie wodoru do chloru (wodór może tworzyć mieszaninę wybuchową (>4% obj. H₂ w chlorze lub powietrzu). Obecność nawet śladowych ilości niektórych metali, takich jak tytan, wanad, może powodować tworzenie się wysepek o obniżonym nadpotencjale wydzielania wodoru co może prowadzić do niebezpiecznych ilości wodoru w gazie anodowym grożących wybuchem.

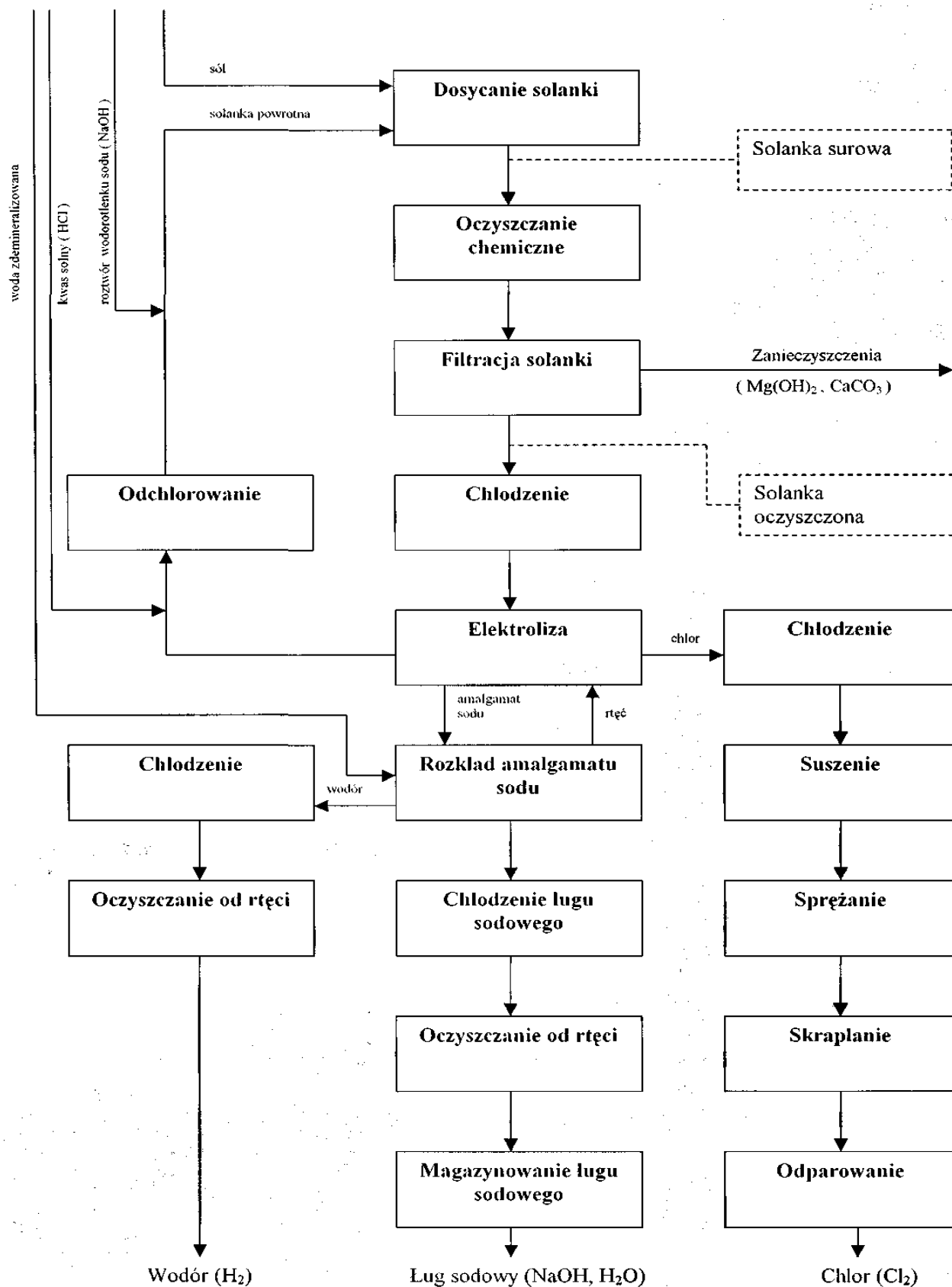
Proces elektrolizy w elektrolizerach rtęciowych jest zwykle prowadzony tak, aby utrzymać stężenie soli w zubożonej solance odprowadzanej z wanny elektrolitycznej w granicach 21-22% wag. Odpowiada to rozkładowi jedynie 15-16% soli podczas pojedynczego przejścia przez elektrolizer. Dalszy rozkład soli do niższego stężenia w solance obniżyłoby zbyt przewodność elektryczną solanki zwiększając napięcie zaciskowe E_Z . Zjawisku spadku stężenia jonów chlorkowych w przestrzeni przyanodowej towarzyszy strata wydajności prądowej, co grozi

wydzielaniem się tlenu na anodzie wraz z wydzielanym chlorem.

Część zubożonej solanki, a w niektórych przypadkach cała jej ilość, jest następnie odchlorowywana, ponownie dosycana solą (stałą) i zwracana do procesu elektrolizy - do zasilania elektrolizera. Niektóre instalacje stosują usuwanie niewielkich ilości solanki i wprowadzają świeżą solankę jako uzupełnienie w celu zabezpieczenia przed gromadzeniem się w solance zanieczyszczeń, głównie siarczanów. Rysunek 5.6. przedstawia schemat technologiczny elektrolizy rtęciowej.



Rysunek 5.5. Schemat działania elektrolizera rtęciowego



Rysunek 5.6. Schemat technologiczny elektrolizy rtęciowej

5.1.1 Elektrolizer z katodą rtęciową

Elektrolizer jest wykonany z wydłużonej, lekko nachylonej wanny oraz gazoszczelnej pokrywy. Wanna jest wykonana ze stali, a jej ściany boczne są wyłożone ochronną, nieprzewodzącą powłoką, zwykle gumową, celem zabezpieczenia przed zetknięciem się wanny z agresywnym anolitem tak, aby ograniczyć styk solanka-katoda wyłącznie do powierzchni rtęci. Tym samym unika się żrącego działania roztworu elektrolitu na stal. Nowoczesne wanny elektrolityczne mają szerokość 1–1,25 m oraz długość 10–25 m. W rezultacie powierzchnia elektrolizera może być większa niż 30 m². Wielkość elektrolizerów może zmieniać się w szerokim zakresie, umożliwiając uzyskanie żądanej wielkości produkcji chloru. Już w stadium projektowania mogą być wykorzystane programy komputerowe do optymalizacji wielkości elektrolizera, ilości elektrolizerów w szeregu oraz optymalnej gęstości prądu, jako funkcji kosztu energii elektrycznej oraz kosztu kapitałowego. Stalowa podstawa dna jest szlifowana i wykonana tak gładko jak to jest tylko możliwe, celem zapewnienia swobodnego i bez żadnych zawirowań przepływu rtęci w postaci ciągłej warstewki i nigdzie nieprzerwanej strugi. W przypadku przerw w ciągłości strugi rtęci, na gołej (nieosłoniętej) stalowej katodzie będzie się tworzył ług sodowy z jednoczesnym wydzielaniem się wodoru, który będzie gromadził się wraz z chlorem w komorze elektrolizera. Ze względu na to, że wodór i chlor tworzą wysoce wybuchową mieszaninę, niezbędna jest wielka ostrożność i ciągła kontrola procesu, celem uniknięcia wydzielania się wodoru wewnątrz elektrolizera rtęciowego.

Charakterystyka katody: Katoda jest tworzona przez warstewkę rtęci, która wskutek odchylenia elektrolizera od poziomu płynie z jednego jego końca do drugiego.

Na każdym końcu wanny elektrolitycznej znajduje się „zamknięcie” oddzielające przestrzeń gdzie gromadzi się chlor gazowy od atmosfery oraz przegrody do oddzielania strumieni rtęci i solanki, służące także do wymywania rtęci oraz umożliwiające usuwanie tak zwanego „masła rtęciowego” utworzonego przez zanieczyszczenia zawarte w solance. „Masło rtęciowe” to jest zwykle słabo płynny amalgamat magnezu i wapnia.

Cały elektrolizer jest odizolowany od podłogi, aby zabezpieczyć go przed ucieczkami prądu tworzącymi prądy błądzące. Zwykle kolejne wanny elektrolityczne umieszcza się szeregowo wykonując elektryczne połączenie katody jednej wanny z anodami następnej wanny. Poszczególne elektrolizery mogą być bocznikowane dla ułatwienia konserwacji lub wymiany.

Charakterystyka anody: Do późnych lat sześćdziesiątych w Europie Zachodniej anody do procesu elektrolizy były wykonywane z grafitu lub węgla grafityzowanego. Anody te były tanie, łatwo dostępne i można je było poddawać obróbce mechanicznej. Niekorzystną cechą tworzywa grafitowego był stosunkowo duży nadpotencjał wydzielania chloru, a elektrolizerów wyposażonych w takie anody – było duże napięcie zaciskowe. Ponadto anody grafitowe mają niejednorodną strukturę i są wrażliwe na zanieczyszczenia solanki solami kwasów tlenowych. W reakcji z tlenem wydzielającym się obok chloru w procesie anodowym dają produkty zanieczyszczające chlor, a niespalone cząstki grafitu osypują się. Produkty korozji anod zanieczyszczają nie tylko produkty elektrolizy, ale i same elektrolizery. W przypadku elektrolizerów rtęciowych osypujący się grafit jest przyczyną powstawania krótkozwartych ogniw na powierzchni rtęci i wzrostu zawartości wodoru w chlorze, a w przypadku elektrolizerów diafragmowych – powodem zatykania się diafragm, które stopniowo stają się nieprzepuszczalne dla solanki. W czasie elektrolizy elektrody grafitowe zużywają się z szybkością wynoszącą 2÷10 kg/t Cl₂. Zwiększa się, więc stopniowo odległość międzyelektrodowa i wzrasta napięcie zaciskowe elektrolizerów, a w konsekwencji rośnie zużycie energii elektrycznej [2].

Poszukiwania anod metalowych, które nie miałyby wad elektrod grafitowych, trwały od dawna. Wyniki badań elektrochemicznego zachowania się tytanu w warunkach polaryzacji anodowej dały podstawy do opracowania i zastosowania niekorodujących anod metalowych. Próby wykorzystania platynowanych anod tytanowych (PTA) stosunkowo szybko zarzucono ze względu na dość duże straty platyny (ok. 0,2 g Pt/t Cl₂) i dużą wrażliwość tych anod na zwarcia z katodą rtęciową. Zastąpienie powłoki platynowej powłoką platynowo-irydową [8,9] pozwoliło na zmniejszenie strat metali szlachetnych do ok. 0,1 g/t Cl₂. Duża żywotność anod tytanowych wynika

z właściwości tytanu, który w czasie polaryzacji anodowej pokrywa się tlenkową warstwą pasywną zapobiegającą korozji metalu. Proces wydzielania chloru przebiega na powierzchni pokrytej powłoką aktywną, np. platynową, którą wcześniej (w procesie wytwarzania anod) nakłada się na podłoże tytanowe dobrze wytrawione i pozbawione warstwy pasywnej. Na miejscach nie pokrytych powłoką aktywną ponownie tworzy się – w warunkach polaryzacji anodowej – nieprzewodząca warstwa pasywna. Zużytą warstwę aktywną można wielokrotnie regenerować. Podłożem elektrod metalowych najczęściej jest tytan, ale użyć można także cyrkonu lub tantalu. Z punktu widzenia trwałości elektrod najlepszym podłożem byłby tantal, jednak wysoka cena uniemożliwia jego powszechne stosowanie jako tworzywa anodowego.

Przełomowym w badaniach nad elektrodami było odkrycie, że tlenki metali szlachetnych stanowią lepsze tworzywo anodowe aniżeli czyste metale. Szczególne znaczenie mają dwutlenek rutenu i dwutlenek irydu, charakteryzujące się dużym przewodnictwem elektronowym, zupełną niewrażliwością na zwarcia z katodą rtęciową oraz bardzo małym nadpotencjałem wydzielania chloru (ok. 50 mV). Tlenki metali szlachetnych, podobnie jak platyna w wypadku anod PTA, powinny być osadzone na podłożu z innego metalu, wykazującego bardzo dobrą odporność na korozję w warunkach polaryzacji anodowej. Podstawą do opracowania konstrukcji stosowanych do tej pory anod metalowych, zwanych anodami stałowymiarowymi (DSA) był patent H. B. Beera [10÷12]. Nowe anody, były wykorzystane najwcześniej w skali przemysłowej przez firmę *Oronzio De Nora Permelec SpA.* i miały warstwę aktywną z roztworu stałego tlenków $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ osadzoną na tytanie. Opracowanie anod stałowymiarowych miało duży wpływ na dalsze prace nad konstrukcją elektrolizerów i na modernizację instalacji chlorowych. W latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku opracowane anody tytanowe pokrywane dwutlenkiem rutenu (RuO_2) i dwutlenkiem tytanu (TiO_2) tworzących roztwór stały zaczęto stosować już w skali przemysłowej. Użycie anod metalowych pokrytych RuO_2 i TiO_2 zmniejszyło zużycie energii o około 10%, a ich trwałość okazała się wielokrotnie większa niż grafitowych. W ostatnich latach pojawiło się wiele konkurencyjnych rozwiązań konstrukcji anod, których celem jest polepszenie odprowadzania gazu z przestrzeni międzyelektrodowej i tym samym zmniejszenie oporowych strat prądu i polepszenie mieszania solanki w obrębie przestrzeni przebiegu elektrodowej, dzięki czemu zmniejsza się spadek stężenia jonów chlorkowych w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni anody i poprawia się trwałość powłoki aktywnej, np. anody typu Runner – DSA (R).

Dzięki zastosowaniu takich anod:

- zmniejszono jednostkowe zużycie energii elektrycznej i straty rtęci,
- zwiększono wydajność prądową przy wzroście gęstości prądu,
- zoptymalizowano budowę elektrolizerów stosując mniejszą odległość międzyelektrodową,
- opracowano diafragmy modyfikowane teflonem charakteryzujące się minimalnym pęcznieniem,
- zmniejszono straty metalu szlachetnego (obecnie wynoszą poniżej 0,1 g Ru/t Cl_2 i są nawet mniejsze niż w wypadku powłok stopowych Pt-Ir; straty te zależą od składu chemicznego powłoki aktywnej i stosowanej gęstości prądu), a także wydłużono okresy międzyremontowe oraz poprawiono warunki pracy obsługi i zaplecza remontowego.

Anody grafitowe pracowały nie dłużej niż 12 miesięcy i trzeba było wymieniać je na nowe, natomiast anody tytanowe aktywowane dwutlenkami rutenu i tytanu w stosunku molowym $\text{RuO}_2 : \text{TiO}_2 = 40 : 60$ mogą być eksploatowane w nieprzerwany sposób w czasie kilku lat przy obciążeniu do 12 kA/m². Dwutlenek rutenu jest składnikiem zapewniającym elektroaktywność powłoki, natomiast dwutlenek tytanu podnosi odporność korozyjną warstwy aktywnej i pełni funkcję inertnego wypełniacza [13]. Zasadniczym warunkiem dużej odporności na korozję warstwy tlenkowej podczas polaryzacji anodowej jest występowanie obydwu jej składników w takiej samej formie krystalicznej, w tym wypadku tetragonalnej (struktura rutylu). Inne tlenki metali, które wchodziły w skład powłoki aktywnej krystalizują także w takiej formie krystalicznej, tworząc roztwór stały tlenków. Podobieństwo sieci krystalicznej tlenków jest warunkiem niezbędnym tworzenia się roztworów stałych i zapewnienia dobrej odporności na korozję i stabilnej aktywności elektrochemicznej w czasie. W dalszych pracach koncentrowano się jedynie na modyfikacji składu warstwy tlenkowej w celu poprawy jakości anod bądź obniżenia kosztów wytwarzania powłoki aktywnej. Użyto m.in. dwutlenku

cyny, który występuje także w formie rutyłowej i jest izomorficzny z pozostałymi tlenkami [14]. Parametry sieciowe dwutlenku cyny są tak bardzo podobne do parametrów sieciowych dwutlenku rutenu i rutyłowej odmiany dwutlenku tytanu, że SnO_2 - łatwiej nawet niż RuO_2 - tworzy roztwór stały z TiO_2 . Dwutlenek cyny – podobnie jak dwutlenek krzemu [15,16] – powoduje stabilizację przede wszystkim fazy katalitycznie aktywnej, tj. tlenku metalu szlachetnego, i wydłużenie żywotności anod. Jako modyfikator powłok aktywnych wykorzystano także tlenek kobaltu w celu podwyższenia nadpotencjału wydzielania tlenu i zmniejszenia zawartości tlenu w gazie anodowym [17].

Uszkodzenie powłoki, jakie może nastąpić, jest zależne od typu elektrolizera, w którym anoda jest stosowana. Trwałość anod metalowych w elektrolizerach przeponowych przekracza nawet 12 lat, natomiast w membranowych i rtęciowych wynosi 4-8 lat. W procesie rtęciowym nieuniknione są krótkie zwarcia wskutek kontaktu z katodą rtęciową, które powodują fizyczne zużywanie się powłoki anodowej. Konieczne jest kontrolowanie poziomu zanieczyszczeń w solance; związkami mającymi negatywny wpływ na anody metalowe są na przykład kwasy organiczne, fluorek oraz mangan. Prowadzenie operacji przy użyciu solanki wysoce alkalicznej ($\text{pH} > 11$) może spowodować szybkie zniszczenie powłoki. Konieczne jest również unikanie zbyt niskiego stężenia NaCl powodującego wydzielanie się tlenu z chlorem.

Żywotność anod stalowymiarowych zależy od gęstości prądu stosowanej w czasie ich eksploatacji. Gęstość ta jest ściśle związana z potencjałem anodowym elektrod. Stwierdzono, że potencjał anodowy wyższy niż 1,45÷1,50 V powoduje anodowe utlenianie dwutlenku rutenu do lotnego RuO_4 [13]:



W warunkach przemysłowej elektrolizy roztworu chlorku sodu, reakcje anodowe przebiegają przy niższym potencjale rozkładowym, co dostatecznie zabezpiecza trwałość powłoki aktywnej:



Przy nadpotencjale wydzielania chloru rzędu 50 mV, potencjał anod nie przekracza wartości 1,45 V, nawet przy bardzo wysokich gęstościach prądu anodowego.

Ważnym modyfikatorem powłok aktywnych jest dwutlenek irydu, który dodany do dwutlenku rutenu i dwutlenku tytanu powoduje wydłużenie żywotności powłoki aktywnej. Powłoka aktywna, w której głównym składnikiem jest dwutlenek irydu, umożliwia stosowanie aktywowanych anod także w środowiskach siarczanowych i chlorkowo-siarczanowych (anody z powłokami aktywnymi z dwutlenku rutenu i dwutlenku tytanu bez dodatku dwutlenku irydu [18] nie mogą być używane w tych środowiskach). Anody tytanowe z powłoką $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ mogą być bezpiecznie stosowane jedynie w środowiskach chlorkowych o odczynie kwaśnym i obojętnym. W środowisku alkalicznym trwałość anod zmniejsza się.

Rozwiązania konstrukcyjne anod także wpływają na przebieg procesu elektrolizy [19]. Celem poprawy warunków hydrodynamicznych w przestrzeni międzyelektrodowej stosuje się anody typu "Runner (R)" – DSA (R), które powodują zintensyfikowanie cyrkulacji solanki w przestrzeni przy anodowej dzięki zasysaniu pęcherzyków chloru z przestrzeni międzyelektrodowej [4]. Konstrukcja anod umożliwia prowadzenie procesu elektrolizy przy gęstości prądu $D_{\text{Amax}} = 12 \text{ kA/m}^2$, co związane jest z zapewnieniem dobrego rozproszania prądu w obrębie całej powierzchni czynnej anody oraz dobrych styków elektrycznych pomiędzy doprowadzeniami prądu i tytanowym korpusem anody [19].

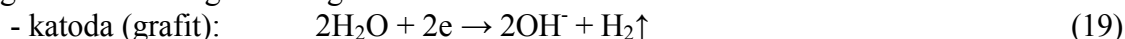
5.1.2 Proces elektrolizy

Operacja elektrolizy w wannie elektrolitycznej prowadzona jest w temperaturze podwyższonej, wynoszącej około 70÷80°C. W tej temperaturze przewodność solanki oraz płynność rtęci są wyższe niż w temperaturze otoczenia. Taka temperatura może być uzyskana przez podgrzewanie nasyconej solanki przy użyciu pary i dodatkowo jest podwyższana w wannie elektrolitycznej ciepłem wytwarzanym wskutek oporu elektrycznego solanki. Proces wymaga czystej solanki z małą ilością lub w ogóle bez zanieczyszczeń solami metali ciężkich, aby uniknąć niebezpieczeństwa eksplozji elektrolizera wskutek wytwarzania się w elektrolizerze wodoru. Proces rtęciowo-amalgamatowy powoduje wzrost zanieczyszczenia środowiska rtęcią.

5.1.3 Rozkład amalgamatu

Rozkładnik działa w temperaturze około 90÷130°C, która jest wynikiem zachodzących w nim reakcji chemicznych, które przebiegają z udziałem wprowadzanego ciekłego amalgamatu z wanny elektrolitycznej. Amalgamat jest rozkładany w rozkładnikach poziomych, umieszczanych wzdłuż lub pod spodem elektrolizera lub znacznie częściej, mniej więcej od lat 70-tych, w rozkładnikach pionowych umieszczonych na końcu elektrolizera. Rozkładniki przemysłowe są zasadniczo krótko zwartymi ogniwami elektrochemicznymi, w których potencjał amalgamatu sodu jest mocno elektroujemny i wynosi ok. -1,8 V wzgl. NEW. Najbardziej pospolitym katalizatorem jest grafit, zwykle aktywowany tlenkami żelaza, niklu lub kobaltu albo węglnikami molibdenu lub wolframu.

Amalgamat rozkłada się w krótkozwartym ogniwie utworzonym przez bezpośredni kontakt amalgamatu i rusztu grafitowego:



Proces rtęciowy ma przewagę nad przeponowym oraz membranowym, ponieważ wytwarza chlor gazowy prawie bez tlenu oraz 50% roztwór wodorotlenku sodu. Jednak elektrolizery rtęciowe charakteryzują się wyższym napięciem rozkładowym i w związku z tym działają pod wyższym napięciem zaciskowym niż elektrolizery przeponowe i membranowe i w związku z tym zużywają więcej energii elektrycznej prądu stałego (wyłączając zateżnienie ługu sodowego parą wodną z 12% do 50% wag. w elektrolizie przeponowej i z 33% do 50% w elektrolizie membranowej).

Proces rozkładu amalgamatu przebiega w niemal poziomym, nieznacznie nachylonym korycie. Amalgamat spływa po dnie i styka się z rusztami (grzebieniami) grafitowymi, bądź pływającymi, bądź dociśniętymi do dna oraz z wodą (właściwie z roztworem NaOH).

W drugim rozwiązaniu, proces przebiega w wieży wypełnionej kawałkami grafitu różnej formy. Amalgamat przepływa od góry przez dysze i spływa w dół stykając się z grafitowymi rusztami. Woda zdemineralizowana doprowadzana jest we wspólnym kierunku z amalgamatem.

Korzystne cechy elektrolizerów rtęciowych w stosunku do przeponowych i membranowych to:

- wysokiej jakości ług sodowy, bez zanieczyszczeń jonami chlorkowymi i chloranowymi(V),
- mała zawartość tlenu w gazie anodowym,
- możliwość dokonywania częstych i prowadzonych w szerokich granicach zmian obciążenia,
- eksploatacja przy mniej czystej solance od wymaganej w elektrolizerach membranowych.

W przypadku stosowania tej metody proces powoduje zagrożenie zanieczyszczenia środowiska rtęcią. Ponadto proces charakteryzuje się dużym zużyciem energii elektrycznej a do dosycania solanki wymaga stosowania soli stałej.

5.2 PROCES PRZEPONOWY

Metoda diafragmowa, w której używa się azbestu jako materiału na diafragmy [6,7], stosowana jest w Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy oraz w Zakładach Azotowych „Anwil” we Włocławku. Azbest stosowany w procesie elektrolizy, działa szkodliwie na organizm człowieka, a ponadto metoda ta stwarza wysokie zagrożenie dla środowiska naturalnego, co powoduje stopniowe zastępowanie azbestu innymi materiałami włóknistymi lub konwersję instalacji diafragmowych na membranowe.

Proces diafragmowy został opracowany w latach osiemdziesiątych XIX wieku w USA i był pierwszym przemysłowym procesem produkcji chloru i ługu sodowego z solanki. W Ameryce Północnej elektroliza przeponowa jest ciągle podstawową technologią i stanowi około 70% całej produkcji chloru w USA. Proces ten różni się od rtęciowego tym, że wszystkie reakcje zachodzą w obrębie jednego urządzenia, a roztwór wypływający z elektrolizera zawiera zarówno sól, jak i ług sodowy. Przeponę stosuje się celem oddzielenia chloru wydzielającego się na anodzie oraz wodoru i ługu sodowego wytwarzanych bezpośrednio na katodzie. Bez oddzielającej te produkty przepony wodór i chlor weszłyby natychmiast w reakcję ze sobą grożąc eksplozją elektrolizera, a ług sodowy i chlor weszłyby w reakcję tworząc chloran(I) sodu zwany podchlorynem sodu, NaClO i powstający w reakcji następnej chloran(V) sodu, NaClO₃.

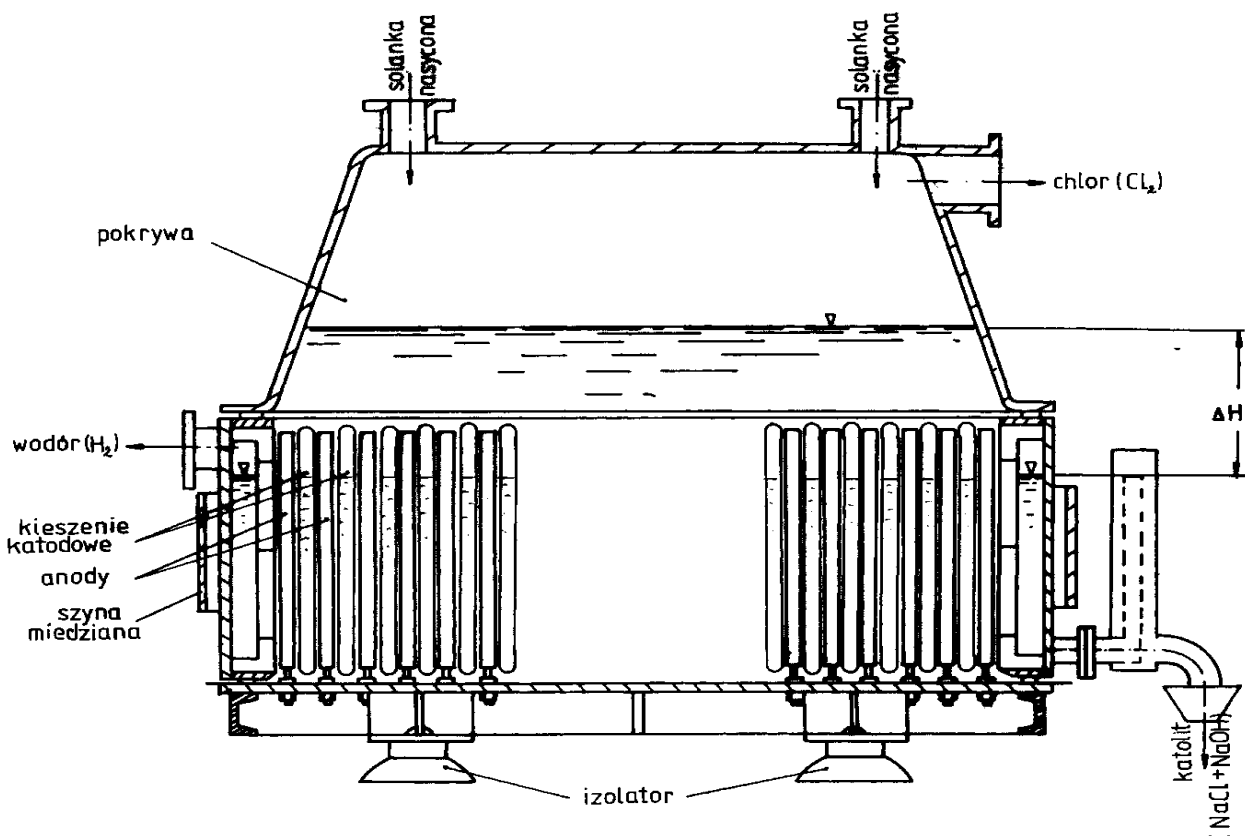
Przepona jest zwykle wykonywana z azbestu i oddziela solankę znajdującą się w komorze anodowej (anolit) od zawierającego ług sodowy katolitu (znajdującego się w komorze katodowej) [5,6]. Oczyszczona solanka wchodzi do przestrzeni anodowej i przenika, przesącza się powoli przez przeponę, do komory katodowej. Szybkość przenikania jest regulowana przez utrzymywanie wyższego poziomu cieczy w przestrzeni anodowej dla wytworzenia dokładnie regulowanego ciśnienia hydrostatycznego anolitu (Rysunek 5.7.). Szybkość przenikania jest określana jako kompromis między niską szybkością przepływu solanki, przy której wytwarzałoby się żądane wysokie stężenie ługu sodowego w katolicie (katolit - roztwór wypływający z elektrolizera), a wysoką szybkością przepływu solanki dla ograniczenia migracji wstecznej jonów hydroksylowych z katolitu do anolitu, która obniża wydajność prądową katody, gdyż każda, najmniejsza nawet ilość jonów hydroksylowych obniża wydajność prądową procesu. Szybkość przesączenia się solanki przez diafragmę dobiera się tak, aby 50% chlorku sodu zawartego w solance zasilającej uległo przemianie do wodorotlenku sodu, a pozostała ilość chlorku sodu – też 50% - pozostała nieprzereagowana w procesie elektrolizy. Nasycona solanka (około 25% NaCl) przepływa powoli przez elektrolizer gdzie jest rozkładana w procesie elektrolizy do około 50% swojego pierwotnego stężenia (jest to tak zwany stopień przemiany solanki, który wynosi około 50%) w porównaniu z 16% rozkładem soli w elektrolizerach rtęciowych. Ciepło wytwarzające się podczas przepływu prądu stałego przez elektrolizer przeponowy podnosi temperaturę roboczą roztworu elektrolitu do 80÷99°C.

W Polsce eksploatowane są dwa typy elektrolizerów diafragmowych: „MDC-55” produkcji firmy *Diamond Shamrock* i jego polski odpowiednik „MK-55” oraz całkowicie polska konstrukcja: „Polel 30/50 kA”. Elektrolizery „MK-55” i „Polel 30/50 kA” wytwarzane są przez *P. P. Metalchem-Kościan* i oparte są na najbardziej rozpowszechnionej obecnie konstrukcji elektrolizerów diafragmowych, to jest elektrolizerów typu *Hookera* z pionowym ułożeniem elektrod. Typowy, nowoczesny elektrolizer diafragmowy składa się z szeregu na przemian ustawionych anod i komór katody (Rysunek 5.8.). Istotną zaletą tych elektrolizerów jest zwarta budowa, lecz wadą ich jest pionowe ułożenie diafragmy, którą stanowi osadzona na siatce stalowej, będącej katodą, warstwa mieszaniny włókien azbestu i modyfikatora [20,21]. Takie ułożenie diafragmy powoduje, że jej osadzanie możliwe jest jedynie metodą próżniową z zawiesiny włókien, zwanej „pulpą”. Zasadniczym problemem technologicznym jest przy tym równomierność grubości diafragmy oraz równomierność rozkładu gęstości prądu na całej powierzchni katody.

Charakterystyka katody: Część robocza katody, na której zachodzi wydzielanie wodoru, wykonana jest z gęsto tkanej siatki ze stali niskowęglowej w postaci szeregu wąskich komór, tzw. kieszeni katodowych o szerokości ok. 30 mm i wysokości ok. 800 mm. Siatkę katodową wykonuje się z drutu o średnicy ok. 2,3 mm stosując wymiary oczka ok. 1,9×1,9 mm i poddaje zginiotowi na prasie. Prąd do kieszeni jest doprowadzany z pobocznicy wykonanych z grubej blachy stalowej z odpowiednimi otworami, do których przyspawane są na całym obwodzie końce kieszeni. Pobocznicę natomiast przyspawane są od góry i od dołu do kołnierzy, do których prąd dopływa z blach stalowych wzdłużnych, stanowiących ścianki boczne elektrolizera. Ścianki te są połączone metodą wybuchową z szynami miedzianymi, które doprowadzają prąd elektryczny do elektrolizera. Sumaryczna powierzchnia robocza katod jest dość znaczna i wynosi ok. 20 m² w przypadku elektrolizerów Polel oraz ok. 55 m² w przypadku MK-55. Równomierność rozkładu gęstości prądu w obrębie siatek katodowych nie jest idealna, ze względu na spadki napięcia w elementach konstrukcyjnych, przez które zasilane są kieszenie katodowe [21]. Wszystkie elektrolizery przeponowe wytwarzają roztwór, który zawiera około 11% wag. ługu sodowego oraz 18% wag. chlorku sodu (równomolowe stężenie NaCl i NaOH). Roztwór ten jest odparowywany do ok. 50% NaOH (wag.), przy którym to stężeniu cała sól, z wyjątkiem resztkowego 1,0÷1,5% wag., wykrystalizowuje i wypada jako tak zwana sól wypadowa. Wytwarzana sól jest bardzo czysta i zwykle jest stosowana do dosycania solanki zubożonej (Rysunek 5.9.). Ten wysokiej jakości chlorek sodu jest czasem stosowany jako surowiec do procesu rtęciowego lub membranowego. Schemat możliwego zintegrowanego kompleksu elektrolizy membranowej i diafragmowej przedstawia rysunek 5.13. Schemat działania elektrolizera przedstawiają rysunki 5.7. i 5.8. a schemat technologiczny elektrolizy diafragmowej przedstawia rysunek 5.9.

The diagram illustrates an electrolytic cell with two main compartments separated by a central diaphragm. The left compartment is labeled 'poliester' (polyester) and contains a cathode connected to the negative terminal (-). The right compartment is labeled 'stal' (steel) and contains an anode connected to the positive terminal (+). The electrolyte is 'solanka oczyszcz. (NaCl, H₂O)' (cleaned brine). At the cathode, hydrogen gas ('wodór (H₂)') is produced. At the anode, chlorine gas ('chlor (Cl₂)') is produced. The central diaphragm allows the passage of 'OH⁻' ions from the cathode compartment to the anode compartment. A 'katalit' (catalytic) section is shown at the bottom, containing 'NaOH, NaCl, H₂O'. A detailed view of the diaphragm structure is shown in the bottom right corner, indicating it is a porous material.

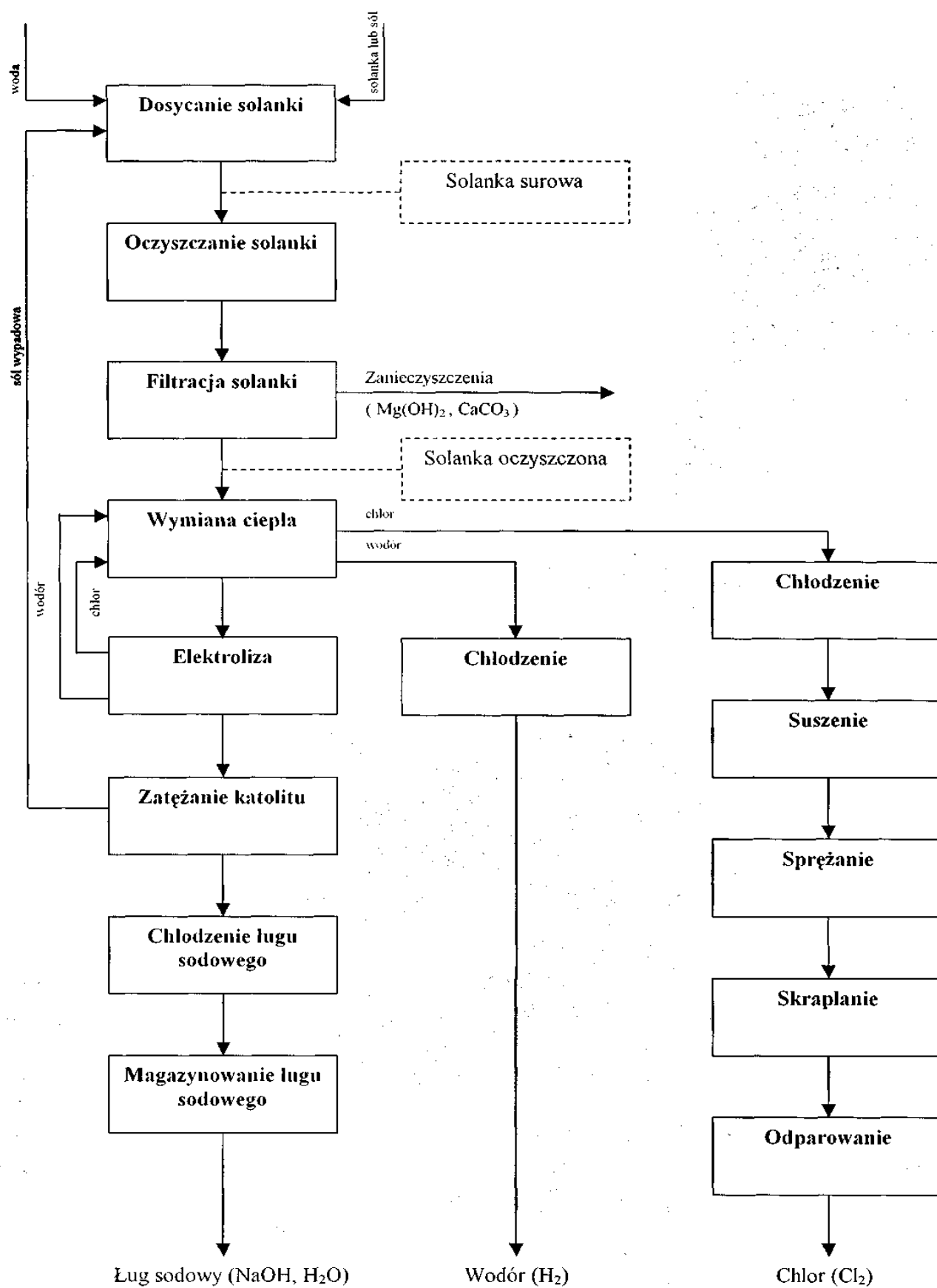
37



Rysunek 5.8. Elektrolizer diafragmowy po zmontowaniu do eksploatacji

Charakterystyka diafragm: Właściwy rozdział gazowych produktów elektrolizy oraz maksymalne ograniczenie przenikania jonów hydroksylowych z przestrzeni katodowej do anodowej w przepływowym elektrolizerze diafragmowym do produkcji chloru i wodorotlenku sodu osiąga się przez stworzenie odpowiednich warunków hydrodynamicznych przepływu solanki przez diafragmę. Diafragmą jest spieczona warstwa krótko- i długowłóknistego azbestu chryzotylowego $Mg_6[(OH)_8Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$, osadzona na stalowej siatce, która stanowi katodę elektrolizera. Diafragmy azbestowe mają wiele wad, które powodują pogarszanie się warunków wymiany masy w czasie elektrolizy. Jednym z podstawowych problemów techniczno-ekonomicznych procesu elektrolizy jest stosunkowo szybki spadek przepuszczalności diafragm, stopniowy wzrost oporności elektrycznej i konieczność wymiany diafragm po upływie około roku eksploatacji [22]. Ponadto diafragmy wykazują tendencję do pęcznienia podczas elektrolizy. Zjawisko to ma decydujący wpływ na jakość produktów elektrolizy i ekonomikę procesu, zwłaszcza w wypadku nowoczesnych elektrolizerów wyposażonych w aktywowane anody tytanowe (anody DSA), charakteryzujących się zwartą budową i małą odległością międzyelektrodową (w takich elektrolizerach stosuje się intensywne warunki prądowe), co wymagało opracowania diafragm charakteryzujących się minimalnym pęcznieniem; opracowano diafragmy modyfikowane teflonem

Problem ten w pewnym stopniu rozwiązują tzw. modyfikowane diafragmy azbestowe, zwane także polimerowo-azbestowymi, otrzymywane głównie metodą opracowaną przez firmę *Diamond Shamrock, Inc.* (USA). Metoda ta polega na próżniowym osadzaniu na siatkach katodowych mieszaniny włókien azbestowych i termoplastycznego polimeru, głównie politetrafluoroetyleny (PTFE) o handlowej nazwie teflon lub tarflen i ich termicznej obróbce. Dużo uwagi poświęca się jakości azbestów, a w szczególności azbestów amfibolowych, które są bardziej kwasoodporne niż azbest chryzotylowy, powszechnie stosowany do sporządzania diafragm.



Rysunek 5.9. Schemat technologiczny elektrolizy diafragmowej

Wprawdzie wzmacnianie diafragm polimerem i poprawianie ich właściwości różnymi dodatkami w znacznym stopniu zmniejsza ryzyko pęcznienia, to jednak całkowicie go nie eliminuje, a także nie zapobiega zmianom strukturalnym wewnątrz diafragmy podczas eksploatacji. Zmiany te zachodzą w wyniku wytrącania się trudno rozpuszczalnych związków wapnia i magnezu, gromadzących się głównie w przykatodowej, alkalicznej strefie diafragmy [22]. Stąd też prace badawcze nad podniesieniem jakości diafragm azbestowych zmierzają ku poprawie ich struktury i zwiększeniu stabilności w czasie eksploatacji. Interesującą koncepcją jest strefowe zróżnicowanie czynnej porowatości wskrośnej diafragmy, tj. w kierunku przepływu roztworu elektrolitu (w ten sposób ogranicza się dostęp zanieczyszczeń naniesionych przez roztwór do wnętrza porów oraz ułatwia odpływ związków wytrącających się w diafragmie podczas elektrolizy).

Właściwości takie wykazują diafragmy anizotropowe charakteryzujące się zróżnicowaną strefowo porowatością czynną, zwiększającą się w kierunku przepływu roztworu. Dzięki zastosowaniu diafragm, w których rozmiary porów są coraz większe zgodnie ze zwiększającymi się rozmiarami cząstek wytrącających się z zanieczyszczeń w czasie przepływu roztworu, mniejsza jest możliwość osadzania się trudno rozpuszczalnych związków wewnątrz porów [23]. Następuje wydłużenie się okresów międzyremontowych wskutek zwiększonej żywotności diafragm, poprawa wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu elektrolizy i zmniejszenie, bardzo istotnego ze względów ekologicznych, zużycia azbestu.

Stosowanie elektrod stałowymiarowych (DSA) najnowszych generacji umożliwia wydłużenie, do ok. 10 lat (żywotność anod DSA przy obciążeniu do $2,5 \text{ kA/m}^2$), międzyremontowego okresu pracy elektrolizerów diafragmowych, natomiast żywotność znanych diafragm w najlepszym razie wynosi 3 lata. Stanowi to jeden z istotnych czynników ograniczających pełne wykorzystanie zalet nowoczesnych elektrolizerów wyposażonych w elektrody stałowymiarowe. Charakter zmian, jakim ulega diafragma w czasie eksploatacji, prowadzi do wniosku, że dla zwiększenia jej żywotności korzystnym zabiegiem może być nie tylko poprawa struktury, lecz także regeneracja w drodze ługowania odpowiednimi reagentami osadzających się zanieczyszczeń [24].

Reagentami mogą być typowe kwasy organiczne i aminokwasy, będące w szerokim zakresie pH czynnikami kompleksującymi i eluującymi jony wapnia, magnezu i żelaza (np. EDTA). Mogą to też być glinokrzemiany oraz polifosforany (mieszanki tych związków wykazują efekt synergistyczny), które mają silne właściwości wiążące jony wielowartościowe. Jednak nawet dokładne odizolowanie elektrolizera w czasie jego przemywania (z zastosowaniem tego rodzaju czynników) od ciągu technologicznego nie wyklucza możliwości przedostania się regeneracyjnego roztworu do całego układu i spowodowania zakłóceń procesu elektrolizy. Ponadto, sposób taki jest dodatkowym źródłem ścieków. Dlatego też bardziej racjonalnym rozwiązaniem wydaje się ługowanie diafragm zakwaszoną solanką, mimo że w środowisku tym roztwarzają się głównie związki wapnia, a w mniejszym stopniu związki magnezu i pozostałe zanieczyszczenia. Najtrudniejsze do wyługowania są związki żelaza, niklu i miedzi. Wodorotlenek żelaza pochodzi z korozji aparatury stalowej, natomiast źródłem związków niklu może być korozja aparatury wyparnej katolitu, a związków miedzi - korozja doprowadzeń prądowych anod i miedzianych den elektrolizerów. Wymiana rurociągów i zbiorników stalowych na armaturę z tworzyw sztucznych (zwykle ze zbrojonego poliestru) zmniejsza w znacznym stopniu ilość żelaza w solance.

Dużym postępm w tym zakresie może być wprowadzenie do przemysłu diafragm bezazbestowych, wytwarzanych z udziałem chemoodpornych polimerów. Możliwość wdrożenia układu katodowo-diafragmowego, w którym jest zastosowana zarówno aktywowana katoda, jak i diafragma bezazbestowa lub anizotropowa w elektrolizerze wyposażonym w aktywowane anody tytanowe, może mieć decydujące znaczenie dla konkurencyjności tej metody produkcji chloru w stosunku do pozostałych metod [25], szczególnie w stosunku do metody membranowej, która wymaga bardzo dokładnego oczyszczania solanki zasilającej (łącznie z wykorzystaniem jonitów).

5.2.1 Przepony bezazbestowe

Ze względu na potencjalne narażenie pracowników na azbest oraz jego przedostawanie się do środowiska czynione są starania zmierzające do zastąpienia azbestu innym materiałem na przepony.

Rozwój przepon bezazbestowych rozpoczął się w połowie lat osiemdziesiątych XX wieku i są one obecnie z powodzeniem stosowane przez niektóre firmy. We wszystkich przeponach bezazbestowych stosowany jest taki sam materiał podstawowy, mianowicie polimer fluorowęglowy, głównie PTFE (Teflon®). Różnice występują w stosowanych wypełniaczach oraz sposobie obróbki i nakładania hydrofobowych włókien PTFE w celu utworzenia przepuszczalnej i hydrofilowej przepony.

Wobec tych proekologicznych działań zmierzających do ograniczenia, a w przyszłości całkowitego wyeliminowania, stosowania azbestu w przemyśle, są prowadzone prace nad diafragmami bezazbestowymi. Jedną z propozycji były diafragmy mikroporowate [26] wykonane z porowatej folii teflonowej. Jednak nie były one stosowane, głównie ze względu na ich hydrofobowość.

Duże nadzieje wiąże się z diafragmami polimerowo-ceramicznymi *Polyramix* firmy *OxyTech Systems, Inc.* (USA). Są one już w fazie wdrażania przemysłowego [27]. Wytwarza się je z mieszaniny włóknistego polimeru fluorowęglowego i tlenku metalu podgrupy tytanu. Za najbardziej odpowiednie surowce uważa się dwutlenek cyrkonu i PTFE (teflon). Do zawiesiny włókien dodaje się jeszcze zagęszczacza, np. gumy ksantanowej, w celu zwiększenia stopnia przylegania świeżo nałożonej warstwy włókien do siatki katodowej. Jednak gęstość tych diafragm jest ok. dwukrotnie większa niż azbestowych, a koszt ok. 10-krotnie większy. Zaletą diafragm polimerowo-ceramicznych jest duża żywotność oceniana na minimum 3 lata nieprzerwanej eksploatacji, z możliwością kilkakrotnej regeneracji, dzięki czemu sumaryczna żywotność może wynieść ok. 10 lat (dzięki dużej chemoodporności można stosować każde warunki procesu ługowania zanieczyszczeń, co w wypadku azbestu reaktywnego w stosunku do kwaśnego środowiska nie byłoby możliwe, bo prowadziłoby do zniszczenia diafragmy – ograniczeniem jest tylko odporność stalowych siatek katodowych na korozję w roztworze ługującym). Duża chemoodporność tych diafragm sprawia, że są odporne na znaczne zmiany obciążenia prądowego, a nawet na wyłączenia prądu, szkodliwe w wypadku diafragm azbestowych. Diafragmy *Polyramix* wykonuje się w analogiczny sposób jak diafragmy azbestowo-polimerowe i w tych samych urządzeniach. Jedynym dodatkowym zabiegiem jest nadanie składnikom diafragmy polimerowo-ceramicznej odpowiedniej zwilżalności. Przemywa się więc je wodnym roztworem *n*-butanolu o stężeniu wynoszącym ok. 6 % (przed włączeniem elektrolizera do eksploatacji oraz po każdym dłuższym postoju).

Interesującą propozycją są diafragmy bezazbestowe, opracowane przez firmę *PPG Industries, Inc.* (USA) [28], które w pewnym stopniu łączą cechy diafragm anizotropowych i polimerowo-ceramicznych. Diafragma *Tephram* składa się z mieszaniny drobno- i grubowłóknistego teflonu. Od strony anolitu pokrywa się ją cienką warstwą chemoodpornego granulatu nieorganicznego, stanowiącego najprawdopodobniej związki metali podgrupy tytanu. Do włókien teflonowych, przed procesem ich nakładania, jest dodawana substancja jonoselektywna, powodująca polepszenie zwilżalności diafragmy. Koszt diafragmy *Tephram* jest ponad 4-krotnie większy niż diafragmy polimerowo-azbestowej, a żywotność wynosi ponad 3 lata. Nie ma doniesień o możliwościach jej regeneracji, z czego należy sądzić, że wykorzystanie całego okresu żywotności możliwe jest przy znacznym zastrzeżeniu wymagań, co do czystości solanki poddawanej elektrolizie (powinna ona być dokładnie oczyszczona, głównie ze związków, które mogą wytrącać się w środowisku alkalicznym).

Diafragmy bezazbestowe nakładane z zawiesiny włókien umożliwiają stosowanie wyższych gęstości prądu, co jednak wiąże się z napięciem zaciskowym wyższym niż w wypadku użycia konwencjonalnych diafragm.

Prowadzone są prace nad konstrukcją elektrolizerów diafragmowych z przeponami bezazbestowymi z włóknin technicznych, wytwarzanych fabrycznie. Fabryczne wytwarzanie diafragm daje dobrą powtarzalność ich gęstości, a tym samym i dobry rozkład przepuszczalności dla solanki. Równomierny rozkład przepuszczalności solanki daje równomierny rozkład gęstości prądu i co za tym idzie wzrost żywotności anod i katod. Ponadto diafragmy te będąc odporne na kwaśne środowisko, dają szerokie możliwości stosowania kwaśnych roztworów celem ich regeneracji. Można przewidywać, że elektrolizer wyposażony w takie diafragmy, aktywowane katody oraz anody tytanowe mógłby pracować nieprzerwanie przez 8 lat, wyłączając przerwy na regenerację diafragm.

5.2.2 Aktywowane katody

Wiele różnych typów aktywowanych powłok katodowych opracowuje się w celu zredukowania zużycia energii elektrycznej przez elektrolizer. Muszą one być mocne, ponieważ strumień wody stosowany do usuwania przepony z siatki katodowej mógłby uszkodzić taką katodę.

Francuska firma *Rhône Poulenc* opracowała nową generację separatorów zawierających dodatkową, przewodzącą prąd warstwę (prekatodę) umieszczoną między siatką katodową a diafragmą. Prekatoda wykazuje właściwości elektrokatalityczne w procesie wydzielania wodoru [29]. Jest nią włóknista matryca o grubości 1÷2 mm, aktywowana metalami z grupy żelazowców lub platynowców, a zwłaszcza niklem Raneya. Prekatoda, która ma lepsze właściwości filtracyjne niż siatka katodowa, umożliwia wytwarzanie diafragmy o większym udziale frakcji drobnowłóknistych, korzystnych dla właściwego kształtowania warunków hydrodynamicznych przepływu solanki przez diafragmę. Diafragma może być wtedy cieńsza. Prekatoda może być stosowana w zestawie z diafragmą zarówno polimerowo-ceramiczną, jak też polimerowo-azbestową, jednak ze względu na koszt prekatody korzystne jest stosowanie diafragmy bezazbestowej (dłuższa żywotność zespołu katodowo-diafragmowego). W przemyśle na pełną skalę zastosowano przeponę zintegrowaną z aktywowaną prekatodą i stwierdzono, że w takim przypadku występuje oszczędność energii w wyniku redukcji zużycia energii elektrycznej oraz poprawy wydajności prądowej. Stwierdzono także, że zastosowanie aktywowanej prekatody zwiększyło trwałość przepony.

Elektrolizery dwubiegunowe: Zarówno przeponowe, jak i membranowe elektrolizery do produkcji chloru oraz wodorotlenku sodu są klasyfikowane jako jednobiegunowe lub dwubiegunowe. Określenie nie odnosi się do zachodzących reakcji chemicznych, które we wszystkich elektrolizerach wymagają oczywiście dwóch elektrod, to jest anody i katody, lecz do konstrukcji wanny elektrolitycznej lub zespołu. Jeśli chodzi o instalacje chloro-alkaliczne, znacznie więcej jest wyposażonych w elektrolizery jednobiegunowe niż dwubiegunowe. Wanna elektrolityczna jednobiegunowa jest zmontowana tak, że wszystkie anody w elektrolizerze oraz katody są ułożone równolegle. W rezultacie takiego układu wszystkie pojedyncze układy anoda-katoda w elektrolizerze mają takie samo napięcie, wynoszące 3 do 4 V. Wanny elektrolityczne dwubiegunowe mają jednostkowe zespoły anodowe jednego elektrolizera podłączone bezpośrednio do katody następnego elektrolizera, przez co spadek napięcia między elektrolizerami jest zmniejszany do minimum. Zestawy takie są montowane szeregowo podobnie do prasy filtracyjnej, a w jeden obwód można połączyć do 200 takich pojedynczych celek elektrolizerów.

Elektrolizer dwubiegunowy jako pierwsza wybudowała firma *Dow Chemical Co.* Elektrolizer taki składał się z 40÷60 komór (sekcji - celek elektrolitycznych). Każda sekcja zawierała elektrodę grafitową z wyjątkiem skrajnych, przy czym każda elektroda jest z jednej strony anodą, a z drugiej katodą. Od strony katodowej przymocowana jest dodatkowo perforowana blacha stalowa połączona z płytą grafitową. Poszczególne elementy złożone są razem - na przemian: strona anodowa-strona katodowa dokładając jeszcze diafragmę azbestową rozdzielającą anodę grafitową od blachy stalowej będącej katodą, a całość jest zabetonowana. Elektrolizer był bardzo ekonomiczny, jednak jego zwarta i nierozbieralna budowa utrudniała remonty i dlatego elektrolizer ten nie rozpowszechnił się. Obecnie, dzięki anodom metalowym wrócono do tego pomysłu i włoska firma *Oronzio De Nora* oraz *PPG Industries, Inc.* (USA) opracowały konstrukcję rozbieralnego elektrolizera dwubiegunowego, jednak zainteresowanie tymi elektrolizerami zostało osłabione na skutek wzrostu popytu na elektrolizery membranowe [30].

Elektrolizery diafragmowe z przeponami bezazbestowymi z włóknin technicznych, wytwarzanych fabrycznie stanowią nowe perspektywy dla elektrolizerów dwubiegunowych. Fabryczne wytwarzanie diafragm daje dobrą powtarzalność ich gęstości, a tym samym i dobry rozkład przepuszczalności dla solanki, a równomierny rozkład przepuszczalności solanki daje równomierny rozkład gęstości prądu i co za tym idzie wzrost żywotności anod i katod. Ponadto diafragmy te będąc odporne na kwaśne środowisko, dają szerokie możliwości stosowania kwaśnych roztworów celem ich regeneracji. Można przewidywać, że elektrolizer dwubiegunowy z takimi

diafragmami otwiera nowe możliwości rozwoju tej metody produkcji chloru i może stanowić alternatywne rozwiązanie dla diafragm bezazbestowych wytwarzanych techniką próżniową z zawiesiny włókien.

Korzystne cechy elektrolizerów przeponowych w stosunku do rtęciowych i membranowych to:

- działanie przy niższym napięciu zaciskowym niż elektrolizery rtęciowe,
- eksploatacja przy mniej czystej solance od wymaganej w elektrolizerach membranowych,
- możliwość wykorzystywania solanek o stężeniu chlorku sodu poniżej 300 g NaCl/dm³.

Proces wymaga prawie stałego obciążenia w czasie eksploatacji. W przypadku stosowania przepon azbestowych proces powoduje zagrożenie zanieczyszczenia środowiska azbestem. Zapanowanie nad emisją azbestu do środowiska jest jednak zdecydowanie łatwiejsze niż nad emisją rtęci, który ponadto stanowi zdecydowanie mniejsze zagrożenie dla środowiska niż rtęć.

5.3 PROCES MEMBRANOWY

W latach siedemdziesiątych XX wieku rozwój membran jonowymiennych umożliwił zastosowanie nowej technologii produkcji chloru, procesu elektrolizy membranowej. Pierwsze membrany jonowymiennie zostały opracowane na początku lat siedemdziesiątych XX wieku przez firmę *Du Pont* (Nafion), następnie przez *Asahi Glass* (Flemion), która w roku 1975 zbudowała pierwszą w Japonii przemysłową instalację membranową. Spowodowało to wprowadzenie w Japonii przepisów dotyczących ochrony środowiska. Skażenie rtęcią nie pochodzącą z przemysłu chloro-alkalicznego, jakie miało miejsce w Minamata, zmusiło władze do zakazania wszelkich procesów rtęciowych i w połowie lat osiemdziesiątych XX wieku Japonia była pierwszym państwem, które na wielką skalę wprowadziło proces membranowy. W Japonii istnieją jeszcze dwie instalacje rtęciowe (*Toagosei Co.* oraz *Nippon Soda Co.*) produkujące wodorotlenek potasu (łączna produkcja obu instalacji wynosi 45 000 ton/rok), którym pozwolono działać ze względu na wytwarzanie wysokiej jakości KOH, który jest potrzebny w przemyśle optycznym. Powód, dla którego technologia membranowa nie może uzyskać takich samych wyników jak rtęciowa w produkcji wodorotlenku potasu nie jest jednak znany.

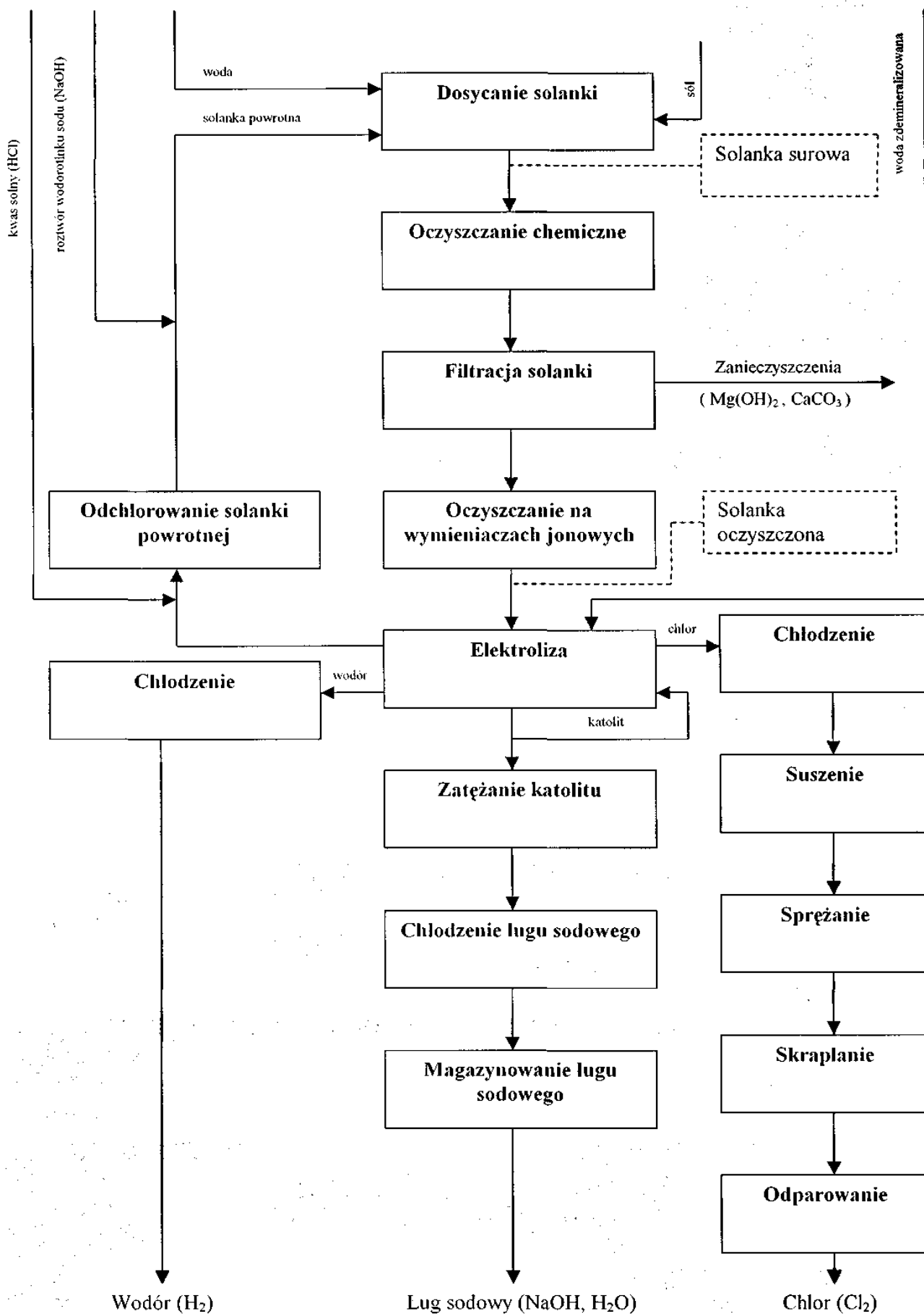
Obecnie jest to najbardziej obiecująca i najszybciej rozwijająca się technika produkcji chloru i alkaliów, która bez wątpienia zastąpi z czasem obie pozostałe techniki. Można to wywnioskować z faktu, że od roku 1987 praktycznie 100% nowo wybudowanych instalacji chloro-alkalicznych stosuje proces membranowy. Wymiana istniejących elektrolizerów rtęciowych i przeponowych na membranowe zachodzi powoli ze względu na dużą trwałość dotychczas stosowanych elektrolizerów oraz na wysokie koszty kapitałowe takiej wymiany.

W procesie tym anoda i katoda są oddzielone przez nieprzepuszczającą wody, lecz przewodzącą uwodnione jony membranę [6,7] (Rysunek 5.13.). Solanka przepływa przez przestrzeń anodową, w której jony chlorkowe są utleniane do chloru gazowego. Uwodnione jony sodu migrują przez membranę do przestrzeni katodowej, przez którą przepływa roztwór wodorotlenku sodu. Woda odmineralizowana dodawana do obiegu katolitu jest zużywana w procesie produkcji, gdzie tworzy się wodór gazowy oraz jony wodorotlenowe. Jony sodu oraz jony wodorotlenowe wspólnie tworzą ług sodowy, który zazwyczaj doprowadzany jest do stężenia 32-35% poprzez recykulowanie roztworu przed jego odprowadzeniem z elektrolizera. Membrana zapobiega migracji jonów chlorkowych z przestrzeni anodowej do katodowej w związku, z czym wyprodukowany roztwór wodorotlenku sodu nie zawiera soli jak w procesie przeponowym. Zubożona solanka jest odprowadzana z przestrzeni anodowej i ponownie nasycona solą (Rysunek 5.14.). Jeśli zachodzi potrzeba uzyskania ługu sodowego o stężeniu 50%, wytworzony roztwór wodorotlenku musi być zateżniony przez odparowywanie (przy użyciu pary wodnej).

Materiałem katodowym stosowanym w elektrolizerach membranowych jest albo stal nierdzewna, albo nikiel. Katody są najczęściej pokrywane powłoką aktywną (katalizatorem procesu wydzielania wodoru), który jest bardziej stabilny niż podłoże i który zwiększa pole powierzchni oraz obniża nadpotencjał procesu wydzielania wodoru. Stosowane na powłoki materiały obejmują Ni-S, Ni-Al poddawane procesowi wyługowywania glinu celem uzyskania silnie rozwiniętej

Membrany stosowane w przemyśle chloro-alkalicznym są zwykle wykonane z polimerów, tak zwanych perfluorowanych. Mogą one mieć od jednej do trzech warstw, jednak zazwyczaj posiadają dwie. Jedna z nich składa się z perfluorowanego polimeru (pochodnych teflonu) z podstawionymi grupami karboksylowymi i jest zwrócona w stronę katody. Aby zapewnić odpowiednią wytrzymałość mechaniczną membrany, jest ona zwykle wzmacniana włóknami PTFE. Membrany muszą pozostawać trwale i stabilne, pomimo że z jednej strony są wystawiane na działanie chloru, natomiast z drugiej - stężonego roztworu wodorotlenku sodu. Ekonomiczna trwałość membran stosowanych w przemyśle chloro-alkalicznym wynosi ok. trzech lat, jednak trwałość ta waha się w zakresie od dwóch do pięciu lat w zależności od stosowanych parametrów pracy elektrolizerów.





Rysunek 5.11. Schemat technologiczny elektrolizy membranowej

Charakterystyka membran: Rozdział katolitu od anolitu w elektrolizerach membranowych zapewnia jonoselektywna membrana kationowymienna, która umożliwia przenoszenie jonów tylko jednego znaku – kationów. Na szerszą skalę membrany jonowymienne zaczęto wykorzystywać w latach pięćdziesiątych w elektrolizerach do odsalania wód. Poprawa jakości membran, a szczególnie opracowanie metody wytwarzania bardzo odpornych membran z polimeru fluoro-węglowego (teflonu) w latach siedemdziesiątych, umożliwiło zastosowanie ich do produkcji chloru i wodorotlenku sodu. Obecnie używane membrany otrzymuje się najczęściej w wyniku kopolimeryzacji tetrafluoroetylenu i eteru perfluorowinyloвого, zawierającego prekursor grupy jonowymiennej [31,32]. W wypadku membrany kationitowej grupami tymi są najczęściej grupy: sulfonowa $-\text{SO}_3^-$, karboksylowa $-\text{COO}^-$ lub fosfinowa $-\text{PO}_2\text{H}^-$. Grupy jonowymienne znajdują się na powierzchni membrany oraz na ściankach mikroporów o średnicy kilku nanometrów, przechodzących przez membranę na wskroś łącząc jej przeciwległe strony, zwanych klasterami. Membrana taka jest jeszcze dodatkowo wzmocniona siateczką PTFE, powodującą zwiększenie wytrzymałości mechanicznej. Tajniki produkcji membran jonowymiennych są ściśle strzeżone przez producentów, a o stopniu skomplikowania technologii produkcji świadczy to, że jak do tej pory w świecie, jedynie w czterech firmach wytwarza się membrany do elektrolizy chlorków metali alkalicznych (membrany te oddzielają kwaśny anolit, którym jest zachlorowana solanka o stężeniu ok. 250 g NaCl/dm^3 , $\text{pH} = 2,5$ i temperaturze ponad 90°C , od alkalicznego katolitu, którym jest ponad 30-procentowy roztwór wodorotlenku sodu o tej samej temperaturze). Membrany *Nafion* [33] produkuje firma *Du Pont de Memours and Co.* (USA), a membrany *Aciplex* [34], *Asahi Chemical*, *Flemion* [35] i *Neosepta* produkują firmy japońskie *Asahi Chemical Industry Co.*, *Asahi Glass Co.* i *Tokuyama Soda*. Membrany te pozwalają na otrzymywanie roztworów wodorotlenku sodu o stężeniu 30÷35 % wag. zawierającego najwyżej 0,001÷0,003 % NaCl, z wydajnością prądową 95÷96 % przy dopuszczalnej gęstości prądu liczonej na powierzchnię geometryczną membrany, równej 4 kA/m^2 i napięciu zaciskowym 2,90÷3,00 V. Zużycie jednostkowe energii elektrycznej wynosi ok. 2100 kWh/t NaOH , co odpowiada ok. 2350 kWh/t Cl_2 . Właściwości membran związane są z jej masą równoważnikową MR , która wyraża masę tworzywa membrany w jednostkach masy atomowej, przypadającą na jedną wartościowość grupy jonogennej. Większa masa równoważnikowa oznacza większą selektywność, ale także mniejszą nasiąkliwość i większą oporność elektryczną. Z tego względu opracowano membrany dwuwarstwowe, w których warstwę cieńszą stanowi membrana o wyższej MR i większej selektywności (strona katodowa elektrolizera), a warstwę grubsza stanowi membrana o niższej MR i mniejszej oporności elektrycznej (strona anodowa). Membranę taką wytwarza się najczęściej z dwóch osobnych membran sprasowanych w wysokiej temperaturze. Najbardziej znane membrany *Nafion* są wytwarzane w czterech rodzajach różniących się stopniem dopuszczalnego zateżania katolitu i opornością elektryczną. Jednak najczęściej stosuje się membrany dwuwarstwowe serii 900, umożliwiające otrzymywanie wodorotlenku sodu o stężeniu 33÷35 %. Firma *Asahi Glass Co.* produkuje membrany dwuwarstwowe umożliwiające wytwarzanie roztworu NaOH o stężeniu 50 % bezpośrednio w komorach katodowych elektrolizerów, co likwiduje konieczność zateżania katolitu. Proces elektrolizy przebiega jednak wtedy pod nieco wyższym napięciem, co okupione jest zwiększonym zużyciem energii elektrycznej [36].

W związku z koniecznością likwidacji instalacji rtęciowych do produkcji chloru, spowodowaną wymogami ochrony środowiska, zapotrzebowanie na chlor będzie pokryte produkcją pochodzącą z instalacji diafragmowych i membranowych z katodami stałymi. Wzrost zainteresowania tymi metodami wynika także z postępu w zakresie materiałów diafragmowych (wydłużenie ich żywotności, poszukiwania materiałów bezazbestowych). Dalszy rozwój omawianych metod zależy głównie od poprawy właściwości eksploatacyjnych katod, (dotyczy to szczególnie sytuacji, gdy stosuje się minimalną odległość międzyelektrodową).

Charakterystyka katod aktywowanych: Jako tworzywo katodowe w elektrolizerach diafragmowych stosowana jest powszechnie stal niskowęglowa, a w elektrolizerach membranowych nikiel, przy czym zarówno żelazo jak i nikiel należą do grupy metali o średnim nadpotencjale wydzielania wodoru wynoszącym $200 \div 300 \text{ mV}$ przy gęstościach prądu stosowanych w przemyśle. Katody powinny mieć powłoki aktywne o małym nadpotencjale

wydzielania wodoru, dużej odporności na korozję i właściwościach elektrokatalitycznych, stabilnych w warunkach procesu katodowego elektrolizy chlorku sodu, umożliwiających zmniejszenie o 10÷15 % zużycia energii elektrycznej [37].

Jak wynika z dotychczasowych badań, energooszczędne katody dla procesów elektrochemicznych można uzyskać przez nakładanie na odpowiednie podłoże elektrokatalitycznych powłok składających się z:

- metali szlachetnych lub ich stopów [38],
- tlenków metali szlachetnych [39,40],
- niklu porowatego, tzw. niklu Raneya [41],
- stopów niklu lub kobaltu [42].

Szczególnie interesujące są stopy metali o różnych typach konfiguracji elektronowej, z których jeden metal silnie adsorbuje wodór [43] i stopy amorficzne typu metal-metal lub metal-metaloid (bor lub fosfor) [44]. Korzystne jest stosowanie powłok stopowych, w których głównymi składnikami są nikiel i kobalt [45] nałożonych na odpowiednio przygotowane podłoże niklowe [46]. Powłoki zawierające nikiel i kobalt uzyskuje się metodami: galwaniczną, chemiczną i termiczną. Fizykochemiczne właściwości tak otrzymanych elektrod zależą przede wszystkim od składu chemicznego i sposobu ich wytwarzania [47]. W wypadku aktywacji katod elektrolizerów przemysłowych służących do produkcji chloru i wodorotlenku sodu, przy wyborze sposobu otrzymywania powłoki aktywnej powinno uwzględnić się uwarunkowania techniczne związane z konstrukcją korpusów katodowych i ich gabarytami. Uwzględnić należy także sposób eksploatacji elektrolizerów wynikający z konieczności dość częstych wyłączeń prądu związanych z remontami i innymi postojami instalacji w czasie, których elektrolizery nie są opróżniane z roztworu chlorku sodu i w związku z tym narażone są na korozję tworzywa katodowego związaną z brakiem ochrony jaką stwarza polaryzacja katodowa w czasie elektrolizy. W środowisku alkalicznym korzystne jest stosowanie powłok kobaltowych i niklowo-kobaltowych modyfikowanych metalami szlachetnymi, nakładanych metodą termicznej dekompozycji odpowiednich soli na podłożu niklowym [48,49].

Zmniejszenie zagrożeń ekologicznych związanych z materiałami stosowanymi w produkcji chloru wymaga zaprzestania stosowania metody rtęciowej na korzyść metody diafragmowej lub membranowej, w których używane są katody stałe. Zmniejszenie energochłonności produkcji chloru metodą diafragmową i pracochłonności obsługi instalacji chlorowych związane jest natomiast z zastosowaniem diafragm bezazbestowych i aktywowanych katod o żywotności porównywalnej z żywotnością aktywowanych anod tytanowych wynoszącą do 10 lat eksploatacji, co odpowiednio wydłuży okres międzyremontowy elektrolizerów. Oferowane przez wytwórców elektrolizery membranowe wyposażone są już w aktywowane katody niklowe.

Elektrolizery dwubiegunowe: Układ elektrolizerów membranowych może być jedno- lub dwubiegunowy. Tak jak w procesie przeponowym elektrolizery dwubiegunowe mają mniejszy spadek napięcia między sobą niż elektrolizery jednobiegunowe. Ilość elektrolizerów połączonych razem w ten sam obwód jest jednak ograniczona. Oszacowano, że w porównaniu z elektrolizerami dwubiegunowymi, straty energii wynikające ze stosowania elektrolizerów jednobiegunowych wynoszą około 150 kWh na tonę produkowanego chloru [50,51].

Korzystne cechy elektrolizerów membranowych w stosunku do rtęciowych i przeponowych to:

- działanie przy niższym napięciu zaciskowym niż elektrolizery rtęciowe,
- możliwość dokonywania zmian obciążenia prądowego w cyklu dobowym umożliwiające pełne wykorzystanie tańszej taryfy nocnej,
- wyższa czystość ługu sodowego niż ług wytwarzany w elektrolizerach diafragmowych,
- niższe zużycie energii elektrycznej niż w metodzie rtęciowej i diafragmowej i niższe zużycie energii w postaci pary niż w metodzie diafragmowej,
- zdecydowanie mniejsze zagrożenie dla środowiska niż w metodzie rtęciowej i diafragmowej.

Metoda membranowa wymaga jednak stosowania wysokiej jakości solanki zasilającej, co wymaga dwustopniowego procesu oczyszczania solanki (także na złożach jonitowych) oraz bardzo dokładnego odchlorowania solanki powrotnej kierowanej do procesu dosycania, a sam proces dosycania wymaga stosowania soli stałej.

5.4 PODSUMOWANIE METOD PRODUKCJI CHLORU

Chociaż metoda membranowa łączy zalety metody rtęciowej i przeponowej, co do czystości produktów elektrolizy, wymaga jednak stosowania solanki zasilającej o bardzo dużej czystości a do zasilania komór katodowych stosowania wody zdemineralizowanej. Membrany kationitowe są bardzo wrażliwe na wiele zanieczyszczeń często występujących w mediach technologicznych. Grupy jonogenne mogą trwale wiązać się z jonami metali wielowartościowych, co prowadzi do stopniowej utraty właściwości jonoselektywnych. Najbardziej szkodliwe jony wapnia i magnezu, mogą, oprócz dezaktywacji grup jonogennych, wytrącać się (w postaci wodorotlenków) w mikroporach, co powoduje stopniowe niszczenie struktury membran. Niewystarczające jest, więc chemiczne oczyszczanie solanki, stosowane w przypadku metod rtęciowej i diafragmowej. Musi ono być uzupełnione dogłębnym oczyszczaniem w kolumnach jonitowych w celu oddzielenia niepożądanych kationów i zmniejszenia łącznego stężenia wapnia i magnezu do wartości poniżej $0,1 \text{ mg/dm}^3$.

W instalacji produkcyjnej roztwór chlorku sodu znajduje się w obiegu zamkniętym i solanka zubożona, o stężeniu $220\div 240 \text{ g NaCl/dm}^3$ wypływająca z komory anodowej jest dosycana przy użyciu soli stałej. Po dosyceniu, solanka ta zawiera także pewną ilość rozpuszczonego chloru, który musi być całkowicie usunięty przed skierowaniem jej do kolumn jonitowych. Powodem tego jest brak odporności jonitów używanych w procesie oczyszczania solanki na działanie chloru aktywnego zawartego w zachlorowanej solance. Stosuje się trójstopniowe odchlorowanie solanki, przy czym ostatni stopień polega na chemicznej redukcji resztek chloru (ok. $0,1 \text{ g Cl}_2/\text{dm}^3$) przy użyciu nadtlenu wodoru lub kwasu mrówkowego. Z jednej strony, przedostanie się jonów wielowartościowych do elektrolizerów grozi zniszczeniem drogich membran, a z drugiej strony, przedostanie się chloru aktywnego do kolumn jonitowych grozi zniszczeniem jonitów. Oznacza to, że stopień skomplikowania procesu technologicznego jest dość wysoki, a sam proces powinien być realizowany przez pracowników o odpowiednich kwalifikacjach pod groźbą dużych strat finansowych, co powoduje podrożenie procesu [52-54]. Korzystną cechą elektrolizerów membranowych jest wytwarzanie bardzo czystego roztworu wodorotlenku sodu i zużywanie mniejszej ilości energii elektrycznej niż w innych procesach. Poza tym w procesie membranowym nie stosuje się tak wysoce toksycznych materiałów jak rtęć czy azbest. Z kolei niekorzystną cechą jest fakt, że wyprodukowany ług sodowy może wymagać odparowywania w celu zwiększenia stężenia oraz, w niektórych przypadkach, że wyprodukowany chlor gazowy może wymagać obróbki w celu usunięcia tlenu. Ponadto solanka wchodząca do elektrolizera membranowego musi być bardzo wysokiej czystości, co często wymaga kosztownych dodatkowych operacji oczyszczania przed elektrolizą.

Elektrolizery przeponowe mogą zużywać solankę naturalną lub solankę otrzymaną przez podziemne ługowanie złoża soli. Wytwarzają one roztwór, który zawiera około 11% wag. ługu sodowego oraz 18% wag. chlorku sodu (równomolowe stężenie NaCl i NaOH). Roztwór ten jest odparowywany do ok. 50% wag. NaOH, przy którym to stężeniu cała sól, z wyjątkiem resztkowej ilości wynoszącej $1,0\div 1,5\%$ wag., wykryształizowuje i wypada jako tak zwana sól wypadowa. Wytwarzana sól wypadowa jest bardzo czysta i zwykle jest stosowana do dosycania solanki doprowadzanej do instalacji chlorowej. Ten wysokiej jakości chlorek sodu jest czasem stosowany jako surowiec do dosycania solanki zubożonej wypływającej z elektrolizerów w procesie rtęciowym lub membranowym gdzie korzystne jest stosowanie soli stałej a nie solanki. Schemat możliwego zintegrowanego kompleksu elektrolizy membranowej i diafragmowej przedstawia rysunek 5.12.

5.5 PROCESY POMOCNICZE

Poza elektrolizerami, które pozostają „sercem” linii produkcyjnej chloru, istnieją jeszcze inne operacje i stadia procesowe oraz urządzenia, które są wspólne dla technologii rtęciowej, przeponowej oraz membranowej. Są to: rozładowywanie i magazynowanie soli, oczyszczanie i ponowne nasycanie solanki, obróbka chloru, obróbka ługu sodowego i obróbka wodoru.

5.5.1 *Magazynowanie soli*

Solanka stosowana w procesach rtęciowym i membranowym jest zazwyczaj dosycana solą stałą, chociaż w niektórych instalacjach stosuje się solankę kopalnianą, przy jednokrotnym przejściu przez elektrolizer (tzn. bez recyrkulacji solanki).

Solanka jest zwykle wytwarzana przez rozpuszczenie świeżej soli w wodzie lub solance zubożonej z procesów rtęciowego i membranowego. Podstawowym surowcem jest zazwyczaj sól stała: sól kamienna, sól z odparowania wody morskiej albo odparowywana próżniowo sól z oczyszczonej solanki kopalnianej.

Sól jest zwykle przechowywana w pomieszczeniach na terenie zamkniętym. Sól próżniowa wymaga szczególnego zabezpieczenia ze względu na jej wysoką czystość.

5.5.2 *Oczyszczanie i ponowne dosycanie solanki*

Oczyszczanie solanki:

Jak widać na rysunkach 5.6., 5.9. proces oczyszczania solanki w technologiach rtęciowej i przeponowej obejmuje tylko etap wstępny (chemiczny), natomiast w technologii membranowej (Rys. 5.11.) dodatkowy etap wtórny (jonitowy). Operacja taka jest potrzebna, aby usunąć wszelkie niepożądane składniki (aniony siarczanowe, kationy Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} oraz inne metale), które mogą niekorzystnie wpływać na przebieg procesu elektrolizy solanki. Na złożoność jednostki oczyszczania solanki istotny wpływ mają zarówno jakość surowca, jak i wymagania odnoszące się do jakości solanki.

5.5.2.1 Oczyszczanie wstępne

Strącanie:

W początkowym stadium oczyszczania, do strącania jonów wapnia i magnezu w postaci węglanu wapnia, CaCO_3 i wodorotlenku magnezu, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ stosuje się węglan sodu oraz wodorotlenek sodu. Podczas tej operacji w postaci wodorotlenku strącać mogą się również sole innych metali (żelazo, tytan, molibden, nikiel, chrom, wanad i wolfram). Sposobem uniknięcia zawartości szkodliwych soli metali jest postawienie odpowiednich wymagań w specyfikacji dotyczącej zakupu i transportu soli. Ilość siarczanu sodu jest regulowana na drodze chemicznej - przez wprowadzanie roztworu strącającego siarczany, tj. chlorku wapnia, CaCl_2 albo baru, BaCl_2 . Celem tej operacji jest usunięcie nadmiaru jonów siarczanowych drogą strącania siarczanu wapnia, CaSO_4 lub siarczanu baru, BaSO_4 . Strącanie siarczanu baru może przebiegać równocześnie ze strącaniem węglanu wapnia i wodorotlenku magnezu, podczas gdy strącanie siarczanu wapnia wymaga oddzielnego urządzenia i powinno poprzedzać pozostałe procesy chemiczne.

Należy nadmienić, że w procesie przygotowywania solanki do elektrolizy korzystnie jest połączyć operację ługowania soli w podziemnym złożu ze wstępnym oczyszczaniem otrzymanej solanki. Proces polega na wprowadzaniu roztworu odczynników strącających zanieczyszczenia, tj. roztwór zawierający wodorotlenek sodu i węglan sodu (może być też dodatek chlorku baru) w odpowiednich ilościach do złoża soli, zamiast czystej wody. Efektem tego jest możliwość zmniejszenia poziomu tych zanieczyszczeń w solance o około 90% pierwotnej ich ilości, a co za tym idzie zmniejszenia ilości odpadów pochodzących z oczyszczania solanki przed elektrolizą.

Filtracja:

Strącane zanieczyszczenia są usuwane przez sedymentację, filtrację, albo przez zastosowanie obu tych procesów łącznie. Przed usunięciem, wydzielona faza stała jest zwykle zagęszczane w filtrach próżniowych z bębnum obrotowym lub wirówkach do zawartości ciał stałych wynoszącej 50-60% (choć w literaturze podawana jest wartość 60-80%).

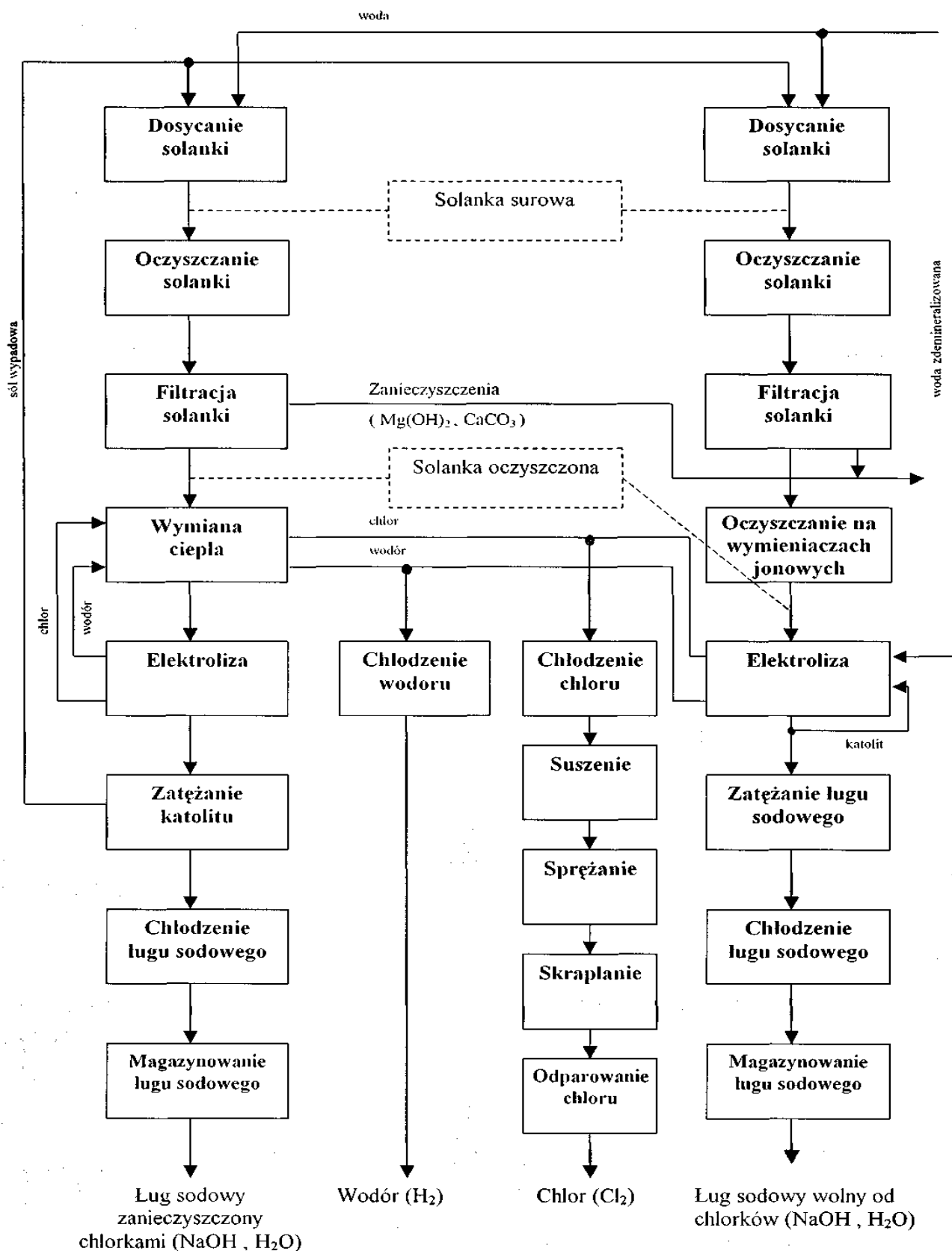
Oczyszczona solanka powinna zawierać:

Ca^{2+} : $<2\text{mg/dm}^3$ (podawana jest także wartość wynosząca $<4\text{mg/dm}^3$),

Mg^{2+} : $<1\text{mg/dm}^3$,

SO_4^{2-} : $<5\text{g/dm}^3$.

Niekiedy podaje się łączny, dopuszczalny dla jonów wapnia i magnezu poziom zanieczyszczeń wynoszący $Ca^{2+}+Mg^{2+} <4\text{mg/dm}^3$, przy zawartości jonów magnezu nie więcej niż $Mg^{2+} <1\text{mg/dm}^3$.



Rysunek 5.12. Schemat technologiczny zintegrowanego układu elektrolizy diafragmowej i

membranowej

5.5.2.2 Oczyszczanie dogłębne dla procesu membranowego

Aby utrzymać wysoką skuteczność działania membrany jonowymiennej, solanka zasilająca musi być oczyszczona lepiej niż w przypadku konwencjonalnych procesów: rtęciowym lub przeponowym. Samo strącanie chemiczne nie jest wystarczające do oczyszczenia solanki od wapnia i magnezu, w związku, z czym wymagane jest dodatkowe, dogłębne oczyszczanie [51]. Rysunek 5.11. przedstawia układ systemu oczyszczania solanki stosowanego w procesie membranowym.

Wtórne oczyszczanie solanki obejmuje stosowanie filtracji klarującej solanki oraz oczyszczanie solanki w urządzeniu jonowymiennym:

- filtracja wtórna obejmuje filtry typu świecowego, płytowego lub prasy filtracyjnej ramowe (zarówno bez warstwy początkowej opartej na celulozie, jak i z tą warstwą) służące do dostatecznego odfiltrowania zawiesiny i obniżenia ilości substancji zawieszonych w roztworze oraz zabezpieczenia żywicy jonowymiennej przed uszkodzeniem.
- obróbka przy użyciu chelatującej żywicy jonowymiennej ma na celu obniżenie ilości metali ziem alkalicznych do poziomu 1 ppb. Tabela 2.4. przedstawia wymagania odnośnie metali, SO_4^{2-} oraz innych zanieczyszczeń. Mogą one ulegać zmianie w zależności od stosowanej gęstości prądu; tj. niskiej ($<4 \text{ kA/m}^2$) lub wysokiej. Wymagania te są bardziej rygorystyczne dla elektrolizerów stosujących wysokie gęstości prądu.
- żywicę jonowymienną okresowo regeneruje się przy użyciu wysokiej czystości roztworów kwasu solnego oraz wodorotlenku sodu. Zwykle jedną kolumnę z żywicą jonowymienną eksploatuje się, podczas gdy druga jest regenerowana.

Kolumny z żywicą chelatującą muszą być zastosowane, natomiast w niektórych przypadkach (gdy jest dobra sedimentacja zanieczyszczeń) możliwa jest rezygnacja ze stosowania filtrów solankowych.

5.5.2.3 Kontrola i regulacja zawartości tróchlorku azotu (NCl_3)

Poza jonami siarczanowymi oraz jonami twardości wody, solanka może zawierać jony amonowe lub organiczny azot, które mogą ulegać przemianie w elektrolizerze na tróchlórek azotu. Jeżeli jego stężenie w dalszych procesach obróbki chloru wzrośnie, NCl_3 może spowodować eksplozję, a jej skutki mogą być katastrofalne.

Głównym źródłem NCl_3 w solance są związki azotu. Sól, zwłaszcza sól kopalna, wydobywana jako roztwór przy użyciu wód powierzchniowych, może zawierać różne ilości soli amonowych oraz azotanowych. Tylko użycie soli z wyparek próżniowych nie będzie powodowało wzrostu związków azotu i w efekcie zabezpiecza niskie poziomy stężenia NCl_3 w solance, poza przypadkami dodawania żelazocyanków w celu uniknięcia zbrylania soli. Zmieniać się może również jakość wody zwłaszcza, jeśli stosowana jest woda powierzchniowa, co także może wpływać na stężenie związków azotu w solance. Ogólne stężenie związków azotu powinno być sprawdzane w sposób regularny. Chlorowanie przy pH wyższym niż 8,5 albo obróbka solanki podchlorynem może powodować zmniejszenie ilości zanieczyszczeń solą amonową.

5.5.2.4 Odchlorowywanie i ponowne dosycanie solanki

W procesach rtęciowym i membranowym zwykle stosuje się recyrkulację i ponowne dosycanie solanki. Niektóre procesy elektrolizy przeponowej posiadają jednoprzejściowy obieg solanki, podczas gdy w innych stosuje się nasywanie solanki przy użyciu soli odzyskanej w wyparkach ługu sodowego.

W obiegach recyrkulacyjnych opuszczająca elektrolizery solanka zubożona jest najpierw odchlorowywana częściowo lub całkowicie:

- częściowo w procesie rtęciowym (pozostawienie czynnego chloru w solance jest korzystne gdyż utrzymuje rtęć w formie jonowej i zmniejsza ilość rtęci metalicznej w szlamie powstałym w procesach oczyszczania),
- całkowicie w procesie membranowym (jest to tutaj konieczne, ponieważ aktywny chlor może uszkodzić żywice jonowymienne stosowane w procesie wtórnego oczyszczania solanki).

W tym celu solanka jest przesyłana do przedmuchiwanej powietrzem kolumny z wypełnieniem albo rozpylana w kolumnach próżniowych w celu usunięcia zdecydowanej części rozpuszczonego chloru. Resaturatory mogą być urządzeniami typu otwartego lub zamkniętego.

W procesie przeponowym żadne takie odchlorowywanie nie jest wymagane, ponieważ cały chlor przechodzący przez przeponę reaguje z ługiem sodowym w przestrzeni katodowej tworząc chloran(I) lub chloran(V), które ulegają częściowej redukcji na katodzie, co nieznacznie obniża wydajność prądową procesu wytwarzania wodoru i ługu sodowego.

W procesie membranowym po procesie chemicznego oczyszczania, dodawany jest kwas solny (do uzyskania $\text{pH} = 2-2,5$), co zapewnienia lepsze usuwanie chloru. Konieczny jest jednak dodatkowy stopień odchlorowania aż do całkowitego usunięcia chloru. W tym przypadku operacja odchlorowania polega na przepuszczaniu solanki przez złożę z węglem aktywnym albo na dodawaniu (wtryskiwaniu) reduktora (np: siarczanu(IV) - siarczynu – metoda chemiczna).

Jeżeli nasycanie przeprowadza się przy użyciu soli zanieczyszczonej (po którym przeprowadza się oczyszczanie chemiczne całej ilości solanki), pH solanki jest doprowadzane do wartości alkalicznej przy użyciu ługu sodowego, aby zredukować rozpuszczalność zanieczyszczeń solami metali ciężkich. Jeśli nasycanie przeprowadza się przy użyciu soli czystej (z dalszym wstępnym oczyszczaniem niewielkiej ilości solanki), alkalizacja całej solanki nie jest potrzebna.

Pochodząca z elektrolizerów rtęciowych i membranowych solanka zubożona o stężeniu $210 \div 250 \text{ g/dm}^3$, zależnie od technologii, gęstości prądu oraz bilansu cieplnego elektrolizera, jest ponownie dosycana solą stałą, aby uzyskać solankę nasyconą o stężeniu $310 \div 315 \text{ g/dm}^3$.

Tabela 5.6. Wymagania odnośnie czystości solanki dla procesu membranowego prowadzonego przy zastosowaniu gęstości prądu do 4 kA/m^2 [1]

Zanieczyszczenia	Jednostka	Górna granica	Warunek	Wpływ ^{*)}	Uwagi
Wapń i magnez	Ppb	20		Ca: W_P Mg: V	
Stront	Ppm	0,04	($\text{SiO}_2=10\text{ppm}$)	W_P	Stront oraz SiO_2 strącają się razem w obrębie membrany (działanie synergistyczne). Podczas normalnej eksploatacji kolumny z żywicą chelatującą, postulat zawartości Sr w oczyszczonej solance wynoszącej $<0,04 \text{ ppm}$ jest dotrzymywany z łatwością. Jeśli zawartość SiO_2 jest mniejsza niż 1 ppm , wówczas dopuszcza się zawartość Sr nawet do $0,1 \text{ ppm}$.
SiO_2	Ppm	10		W_P	
Bar	ppm	0,5 0,05	(Jod=0,2) (Jod=0,5)	$W_P, (V)$	Bar oraz jod strącają się razem w obrębie membrany (działanie synergistyczne). Jeśli utrzymywane jest stężenie SO_4^{2-} wynoszące 6 g/dm^3 , to zawartość Ba powinna wynosić $0,05\text{ppm}$ lub mniej.
Jod	Ppm	0,5 0,2	(Ba=0,05) (Ba=0,5)	W_P	Jod pochodzi z soli kopalnej i z wody. Jeśli stosowana jest sól pochodząca z odparowania wody morskiej oraz zwykła woda powierzchniowa, zawartość jodu powinna wynosić $0,1 \text{ ppm}$ lub mniej.
Żelazo	Ppm	1		V	
Nikiel	Ppm	0,01		V	
Metale ciężkie	Ppm	0,1			
Glin	Ppm	0,1		$W_P, (V)$	
Jony siarczanowe	g/dm^3	6		W_P	Rozważana jest możliwość podniesienia górnej granicy stężenia jonów siarczanowych do 8 g/l .
Jony chloranowe(V)	g/l	20		W_P	

^{*)} Oznaczenia: W_P : Wydajność prądowa może zmniejszać się.

V: Napięcie w elektrolizerze może zwiększać się.

W przypadku elektrolizerów przeponowych katolit (10-12% NaOH, 15% NaCl) przechodzi bezpośrednio do wyparek próżniowych ługu sodowego, w których odzyskuje się sól stałą oraz 50% ług sodowy. Przed wprowadzeniem solanki do elektrolizerów przeponowych solanka surowa może być nasycana zawracaną solą stałą pochodzącą z wyparek ługu sodowego.

Kwasowość (pH) solanki przesyłanej do elektrolizerów może być regulowana, zwykle jest ona zakwaszona do wartości $\text{pH} = 4$ przy użyciu kwasu solnego. Solankę zakwasza się celem zabezpieczenia powłoki aktywnej anod, których trwałość zmniejsza się w środowisku alkalicznym oraz celem utrzymania stężenia chloranów w solance i zawartości tlenu w gazie anodowym na niskim poziomie. Kwas solny może być dodawany również wprost do przestrzeni anodowych elektrolizerów membranowych, aby dodatkowo zmniejszyć zawartość tlenu w chlorze, szczególnie w przypadku elektrolizerów ze starszymi membranami (nie jest to jednak zalecane postępowanie). W wyniku tego zakwaszania solanki wprowadzane z solą wodorowęglany ulegają rozkładowi, tworząc gazowy dwutlenek węgla zanieczyszczający chlor gazowy.

III) Otrzymywanie, osuszanie i skraplanie chloru

5.5.3 Produkcja, magazynowanie i przesyłanie chloru

Zwykle, zanim chlor będzie mógł być użyty, jest on poddawany szeregowi procesów, takich jak chłodzenie, oczyszczanie, suszenie, sprężanie oraz skraplanie. W niektórych przypadkach zastosowań może on być używany bezpośrednio jako gaz suchy, bez potrzeby skraplania. Bardzo rzadko może być wykorzystywany chlor bezpośrednio z elektrolizerów. Rysunek 5.13 przedstawia przepływ chloru z elektrolizerów do magazynu w sposób ogólny.

5.5.3.1 Chłodzenie chloru

W procesie produkcji chloru – w elektrolizerze - wytwarzany jest gaz anodowy gorący, który jest poddawany chłodzeniu i suszeniu. Opuszczający elektrolizery gazowy chlor ma temperaturę około 80-90°C i jest nasycony parą wodną. Zawiera on również mgłę solanki, zanieczyszczenia, takie jak N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 oraz śladowe ilości chlorowanych węglowodorów. Elektrolizery działają pod ciśnieniem atmosferycznym z bardzo niewielką różnicą ciśnienia między anolitem a katolitem oraz gazem anodowy a katodowym.

W procesie chłodzenia wstępnego ogólna objętość przesyłanego gazu silnie się zmniejsza, a zdecydowanie większa ilość wilgoci skrapla się. Chłodzenie to jest przeprowadzane w jednym stopniu przy użyciu wody zimnej albo w dwóch stopniach przy użyciu solanki kierowanej do elektrolizy a wody zimnej tylko w drugim stopniu. Należy zwrócić uwagę na unikanie nadmiernego schładzania, ponieważ w temperaturze około 10°C chlor może łączyć się z wodą i tworzyć stały związek chloru znany jako hydrat chloru. Utrzymywanie temperatury wyższej od 10°C zapobiega zatykaniu się urządzeń technologicznych tym hydratem.

Do chłodzenia gazowego chloru najczęściej stosowane są dwie metody:

- 1) Chłodzenie pośrednie z wykorzystaniem urządzeń tytanowych (zwykle w jedno przejściowym pionowym wymienniku płaszczowo-rurowym). Powstały kondensat jest przesyłany z powrotem do systemu solankowego procesu rtęciowego, albo jest odchlorowywany przez odparowanie chloru w procesie przeponowym. Metoda ta powoduje, że ilość chloru, która jest skraplana wraz z kondensatem jest mniejsza i mniejsza jest ilość nasyconej chlorem wody, którą trzeba usunąć.
- 2) Chłodzenie bezpośrednie wodą. Gazowy chlor jest chłodzony przez przepuszczanie go przez wieżę, w której wypełnienie jest podzielone na dwie części, aby chłodzenie odbywało się dwustopniowo. Woda jest rozpylana w części górnej i przepływa w przeciwnym kierunku względem chloru. Aby uniknąć tworzenia się trójtlenku azotu, woda chłodząca powinna być pozbawiona śladów soli amonowych. Metoda ta charakteryzuje się lepszą charakterystyką wymiany masy oraz wyższą sprawnością cieplną.

Bezpośrednie chłodzenie chloru w obiegu zamkniętym łączy korzystne cechy obu tych metod. Pozbawiona chloru woda z wieży chłodzącej jest chłodzona w chłodnicach tytanowych i zawracana. Nadmiar kondensatu jest traktowany dokładnie w taki sam sposób, jak kondensat z chłodzenia

bezpośredniego.

Po chłodzeniu wstępnym z gazowego chloru usuwane są krople wody oraz zanieczyszczenia solankowe. Zanieczyszczenia te są usuwane mechanicznie przez użycie specjalnych filtrów lub elektrostatycznie. Chlor jest następnie przesyłany do wież suszących.

5.5.3.2 Suszenie chloru

Chlor z systemu chłodzenia gazu anodowego jest bardziej lub mniej nasycony parą wodną. Zwykle zawartość wody wynosi 1-3% i musi ona być zmniejszona celem uniknięcia korozji w dalszych urządzeniach oraz ograniczenia tworzenia hydratów chloru do minimum.

Suszenie chloru w instalacjach przemysłowych jest przeprowadzane prawie wyłącznie przy użyciu stężonego kwasu siarkowego. Suszenie odbywa się w kolumnach, w których kwas siarkowy jest przepuszczany przeciwwąadowo w stosunku do przepływającego chloru i powoduje ono redukcję zawartości wilgoci poniżej 20 ppm. Suchy chlor z części górnej wieży suszącej przechodzi przez wysokosprawne urządzenia do usuwania porywanej mgły kwasu siarkowego. Zużyty kwas zazwyczaj stanowi produkt odpadowy albo wymaga dodatkowej przeróbki, jeśli ma być używany ponownie. Na przykład musi być odchlorowywany przez przedmuchiwanie powietrzem i może być ponownie zateżany przed sprzedażą albo wykorzystywany do oczyszczania ścieków.

5.5.3.3 Sprężanie chloru

Po osuszeniu gazowy chlor może być myty ciekłym chlorem lub naświetlany promieniami ultrafioletowymi w celu zredukowania ilości tróchloru azotu, a następnie może być sprężany w różnych sprężarkach, takich jak:

- sprężarki o pierścieniu cieczowym (kwasu siarkowego) o niskim ciśnieniu (~ 4 bary),
- jedno- lub wielostopniowe sprężarki odśrodkowe (5 barów lub więcej),
- sprężarki tłokowe (>11 barów),
- sprężarki śrubowe (ciśnienia różne).

Ze względu na wzrost temperatury chloru wskutek sprężania, zazwyczaj niezbędne są urządzenia wielostopniowe z chłodnicami między stopniami (sprężarki wielostopniowe). Aby zabezpieczać przed wypływem chloru do atmosfery, sprężarki są zwykle wyposażone w uszczelnienia ciśnieniowe (z gazem zaporowym). Aby uniknąć hałasu, co jest ważne nawet przy niskich ciśnieniach, sprężarki chloru powinny posiadać izolację dźwiękochłonną.

5.5.3.4 Skraplanie chloru

Skraplanie może być przeprowadzane pod różnym ciśnieniem i w różnej temperaturze:

- w temperaturze otoczenia i pod wysokim ciśnieniem (na przykład 18°C i 7-12 barów),
- w niskiej temperaturze i pod niskim ciśnieniem (na przykład -35°C <mailto:-35@Ci> 1 bar) lub
- w dowolnej pośredniej kombinacji temperatury i ciśnienia.

Dobrane ciśnienie oraz temperatura skraplania mają wpływ na dobór czynników chłodzących oraz środków zabezpieczających niezbędnych do prowadzenia operacji w sposób bezpieczny. Efektywność skraplania (ilość skraplanego chloru) jest jednak ograniczona, ponieważ w gazie będącym w stanie równowagi z ciekłym chlorem, zwanym gazem resztkowym, gromadzi się wodór a jego stężenie musi być utrzymywane poniżej granicy wybuchowości.

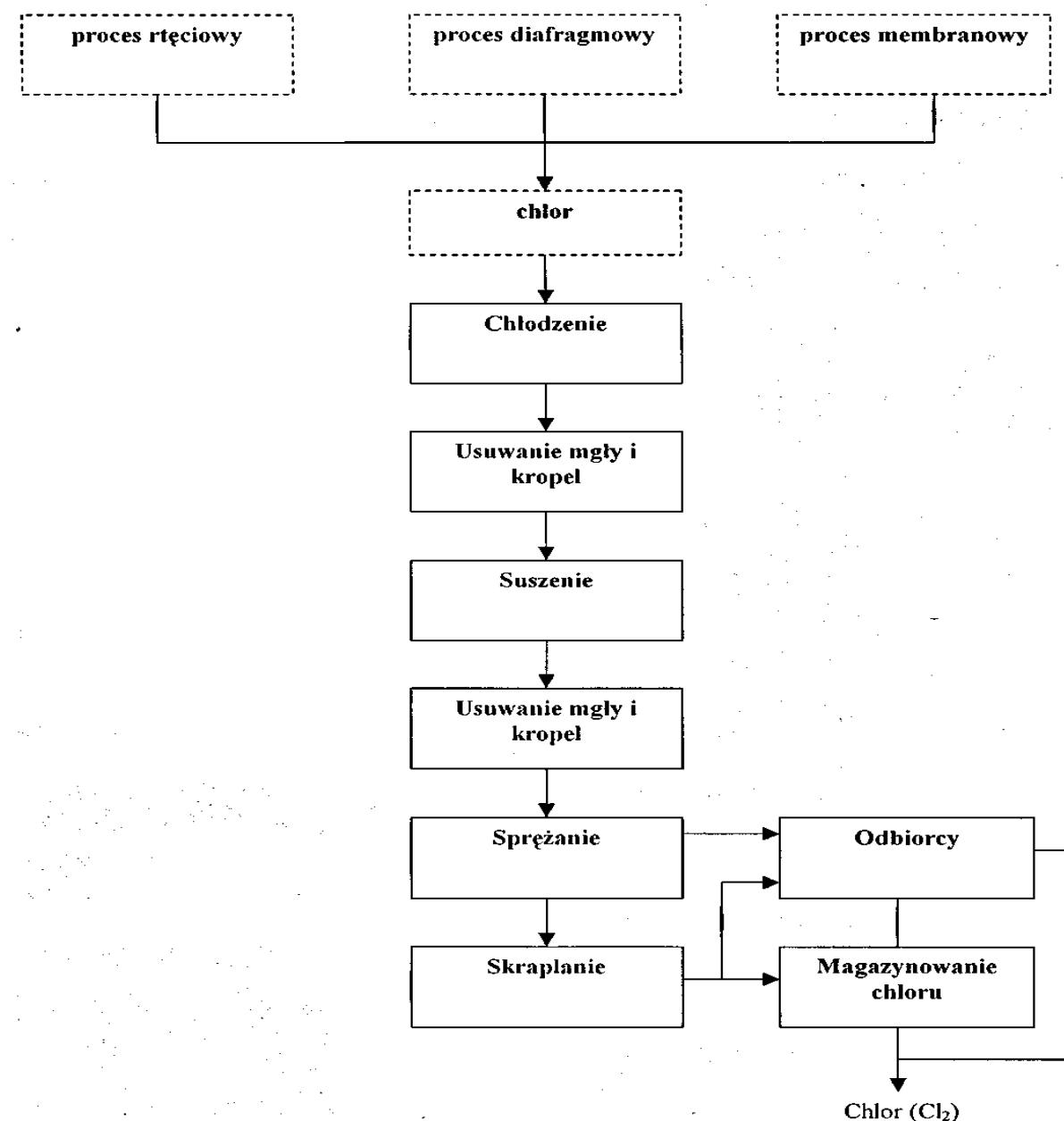
Dobór czynnika chłodniczego w określonym stopniu skraplania zależy od temperatury chloru. Jeśli temperatura jest wysoka, jako czynnik chłodniczy może być użyta woda. Jeśli temperatura jest stosunkowo niska, stosowane są inne czynniki chłodnicze, takie jak HCFCs lub HFCs (chłodzenie pośrednie), amoniak (chłodzenie pośrednie) albo ciekły chlor (chłodzenie bezpośrednie).

Temperatura gazowego chloru w określonym stopniu sprężania zależy głównie od temperatury początkowej oraz wzrostu ciśnienia podczas sprężania. Duży wzrost ciśnienia umożliwia zwykle chłodzenie wodą, jednak zwiększa zagrożenie. Temperatura chloru musi być utrzymywana znacznie poniżej punktu, w którym reaguje on gwałtownie i w sposób niekontrolowany z żelazem (około 120°C).

Materiały konstrukcyjne muszą być dostosowane do warunków fizycznych, w jakich chlor

będzie przesyłany, to jest: mokry lub suchy, gaz lub ciecz oraz temperatura i ciśnienie.

Tabela 5.7. przedstawia ewentualne różnice między poszczególnymi sposobami skraplania chloru gazowego, stosowanymi sposobami chłodzenia oraz aspektami bezpieczeństwa.



Rysunek 5.13. Chłodzenie, suszenie i sprężanie chloru

Tabela 5.7. Możliwe systemy skraplania chloru gazowego [1]

System skraplania	Czynnik chłodniczy	Aspekt bezpieczeństwa	Magazynowanie
Wysokie ciśnienie (7-16 barów) i wysokie temperatury	Woda	Wysokie środki ostrożności	Najniższe koszty energii, lecz wysokie koszty materiałowe
Średnie ciśnienie (2-6 barów) i średnie temperatury (między -10 a -20 °C)	Woda-HCFC/HFC lub amoniak	Średnie środki ostrożności	Średnie koszty energii i materiałowe
Ciśnienie normalne (~1 bara) i niskie temperatury (poniżej -40 °C)	Głównie HCFC/HFC lub amoniak	Zwykłe środki ostrożności*)	Możliwe jest kriogeniczne magazynowanie ciekłego chloru. Wysokie koszty energii i niższe koszty materiałowe

*) Konieczne jest zwrócenie uwagi na zwiększoną rozpuszczalność innych gazów w niskich temperaturach, zwłaszcza

dwutlenku węgla

Podczas sprężania i skraplania należy unikać możliwości mieszania się chloru z olejami i smarami, które w takim przypadku stają się bardzo reaktywne.

5.5.3.5 Przesyłanie i magazynowanie chloru

Chlor jest skraplany i magazynowany w temperaturze otoczenia lub niższej. Ciekły chlor ze zbiornika magazynowego może być stosowany jako surowiec do procesów prowadzonych na miejscu albo ładowany do pojemników, cystern samochodowych lub kolejowych. Ze względu na wysoką toksyczność chloru teren jego magazynowania musi być dokładnie monitorowany, przy czym szczególną ostrożność należy zachować podczas operacji ładowania do cystern.

5.5.3.6 Postępowanie z zanieczyszczeniami

Gazowy chlor z elektrolizerów może zawierać takie zanieczyszczenia, jak trójtlenek azotu (NCl_3), brom (Br_2), chlorowane węglowodory ($\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$), dwutlenek węgla (CO_2), tlen (O_2), azot (N_2) oraz wodór (H_2).

Trójtlenek azotu, brom oraz chlorowane węglowodory przeważnie rozpuszczają się w ciekłym chlorze, podczas gdy nie ulegające skraplaniu gazy takie jak: CO_2 , O_2 , N_2 , H_2 pozostają w fazie gazowej i zwiększają swoje stężenie podczas skraplania chloru. W fazie gazowej po suszeniu i skraplaniu chloru mogą być również obecne śladowe ilości kwasu siarkowego, siarczanu żelaza, chlorku żelaza oraz czterochlorku węgla.

Szczególną uwagę należy zwrócić na następujące zanieczyszczenia:

Woda

Mokry chlor wchodzi w reakcję ze wszystkimi metalami z wyjątkiem tytanu oraz tantal, przy czym tytan może być stosowany tylko wtedy, gdy chlor jest mokry gdyż metal ten w suchym chlorze nie jest odporny i gwałtownie się spala.

Wodór

Wszystkie trzy technologie wytwarzają wodór, który z chlorem lub powietrzem ($>4\%$ H_2) może tworzyć mieszaninę wybuchową. Światło, tarcie oraz rozprężanie gazu może wytwarzać dostateczną ilość energii, aby zainicjować reakcję w temperaturze otoczenia. Gazowy chlor jest analizowany, aby upewnić się, że stężenie wodoru jest poniżej granicy wybuchowości mieszaniny.

Trójtlenek azotu

Trójtlenek azotu jest wytwarzany podczas elektrolitycznej produkcji chloru w wyniku ubocznych reakcji między chlorem, a różnymi związkami azotu w solance. 1 ppm NH_3 w solance wystarcza, aby wytworzyć >50 ppm NCl_3 w ciekłym chlorze. W instalacjach, w których stosuje się bezpośredni kontakt wody chłodzącej z gazowym chlorem przed jego suszeniem i sprężaniem, NCl_3 może się tworzyć także wtedy jeśli woda jest zanieczyszczona związkami azotu.

Trójtlenek azotu charakteryzuje się bardzo dużą niestabilnością. Wyniki eksperymentalne wykazują, że stężenie NCl_3 większe niż 3% wagowe w temperaturze otoczenia może spowodować gwałtowny rozkład, który jest wysoce egzotermiczny.

NCl_3 ma wyższą temperaturę wrzenia niż chlor i w procesie skraplania chloru każda obecna w nim ilość NCl_3 będzie skupiała się w fazie ciekłej. Natomiast każda operacja mająca na celu odparowanie ciekłego chloru jest potencjalnie niebezpieczna ze względu na selektywne gromadzenie się NCl_3 w fazie ciekłej.

Brom

Ilość obecnego bromu jest zależna od jakości stosowanej soli. Jego stężenie jest zwykle wyższe, jeśli chlor jest otrzymywany przez elektrolizę chlorku potasu w celu uzyskania wodorotlenku potasu. Brom może gwałtownie przyspieszać korozję materiałów.

Gazy nie ulegające skraplaniu (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2)

Istnieje szereg sposobów postępowania z gazami nie ulegającymi skraplaniu i są one zależne

od układu jednostki skraplania chloru. Niektóre z nich opisane są poniżej.

a) Rozrzedzanie powietrzem i produkcja słabego lub technicznego NaClO

Podczas sprężania i chłodzenia chloru większość tego gazu ulega skropleniu, jednak stężenie gazów nie ulegających skraplaniu (H_2 , CO_2 , O_2 , N_2) wzrasta. Rozrzedzając gazowy chlor przy użyciu powietrza można utrzymywać stężenie wodoru poniżej granicy wybuchowości. Umożliwia to skraplanie dodatkowych ilości chloru. Gazy pozostałe po skraplaniu chloru (tzw. „gaz resztkowy”) muszą być usunięte z systemu. Gaz ten w dalszym ciągu zawiera znaczną ilość chloru w związku z czym jest zazwyczaj przesyłany do jednostki niszczenia chloru drogą absorpcji w roztworze wodorotlenku sodu.

b) Produkcja kwasu solnego

Zamiast rozrzedzania gazów pozostałych po częściowym skraplaniu chloru wodór może być usunięty z systemu poprzez reakcję z gazowym chlorem w kolumnie. Działanie takie powoduje usuwanie w zasadzie całego wodoru i wytwarzanie gazowego chlorowodoru, który może współistnieć z chlorem nie stwarzając zagrożenia i który może być odzyskany w jednostce kwasu solnego. Pozostały chlor może być teraz dalej skraplany w sposób bezpieczny. Gazy resztkowe z pewną ilością gazowego chloru (gazy nie ulegające skraplaniu: CO_2 , N_2 , O_2) przesyłane są następnie do jednostki kwasu solnego.

5.5.3.7 Jednostka absorpcji chloru

Cel typowego systemu absorpcji chloru jest dwojaki:

- 1) Ciągłe pochłanianie chloru gazowego powstającego w strumieniach, na przykład gazu resztkowego ze skraplania, z wydmuchu powietrza z solanki odpadowej albo odchlorowywania kondensatu chlorowego, jak również z kolektorów chloru mokrego i suchego demontowanych w celu przeprowadzenia konserwacji. W ten sposób pochłania się do 5%, jednak zwykle mniej niż 1% produkcji instalacji.
- 2) Absorbowanie całej produkcji hali elektrolizy w przypadku awarii przez dostateczny okres czasu, zwykle nie mniejszy niż 15 do 30 minut, umożliwiające podjęcie działań korekcyjnych i zabezpieczających albo awaryjne wyłączenie instalacji w bezpieczny sposób. W celu zapewnienia większej niezawodności działania w warunkach awarii zasilania użyte mogą być zbiorniki zasilane grawitacyjnie lub pompy zasilane ze źródła rezerwowego.

Powyższe działania mogą być podejmowane w oddzielnych jednostkach wybudowanych do tych specjalnych celów pod warunkiem, że cały system będzie podłączony do specjalnych rezerwowych skruberów. Wszystkie odgazy zanieczyszczone lub potencjalnie zanieczyszczone chlorem przechodzą, zatem do atmosfery poprzez wieże myjące z wypełnieniem, które są stale zraszane ługiem sodowym. W wyniku reakcji absorpcji wytwarzane jest ciepło, jednak nie należy dopuścić do wzrostu temperatury powyżej $30^{\circ}C$, aby uniknąć tworzenia chloranu(V) sodu zamiast roztworu podchlorynu sodowego (chloran(I) sodu). Aby uniknąć przegrzewania roztworu absorpcyjnego podczas pochłaniania całej ilości chloru, wprowadzany świeży roztwór zasilający powinien mieć stężenie NaOH nie wyższe niż około 12% wag. Wyższe stężenia ługu mogą być stosowane pod warunkiem zapewnienia dostatecznie intensywnego chłodzenia, jednak w takim przypadku istnieje podwyższone ryzyko blokowania wypełnienia przez osadzające się sole stałe.

Gaz resztkowy z jednostki skraplania chloru zawiera resztkowy chlor oraz dwutlenek węgla, które są absorbowane w ługu sodowym, oraz wodór, który jest rozrzedzany powietrzem do zawartości mniejszej niż 4% objętościowo, aby uniknąć tworzenia się mieszanin wybuchowych.

Optymalna konstrukcja systemów skruberów musi obejmować wysoką niezawodność, automatyczne działanie w stanach awaryjnych oraz przeciwwądowy przepływ cieczy i gazu w celu uzyskania niskich stężeń na wylocie. Jeżeli sprzedaż podchlorynu sodu nie jest możliwa, skuteczny rozkład wytworzonego podchlorynu na chlorek sodu może być dokonywany przy użyciu katalizatora niklowego.

IV) otrzymywanie i zateżanie ługu sodowego

5.5.4 Produkcja, przechowywanie i transport ługu sodowego

Wodorotlenek sodu (ług sodowy) jest produkowany w stałej proporcji 1,128 tony (jako 100% NaOH) na tonę wyprodukowanego chloru. Ze względu na różnice w składzie i stężeniu roztwór ługu sodowego z trzech technologii jest traktowany w nieco inny sposób.

W procesie rtęciowym 50%-owy ług sodowy jest otrzymywany bezpośrednio z rozkładników. Ług ten jest normalnie pompowany przez chłodnicę, następnie przez system usuwania rtęci i wreszcie przez sekcje magazynowania pośredniego i końcowego. W niektórych przypadkach ług jest ogrzewany przed filtracją. Najbardziej powszechną metodą usuwania rtęci z ługu sodowego jest użycie filtra płytowego lub prasy filtracyjnej ramowej z warstwą węglową. W normalnych warunkach eksploatacyjnych ług sodowy z elektrolizy rtęciowej (w przeliczeniu na 100% NaOH) zawiera 20-100 ppm chlorku sodu oraz 40-60 µg Hg/kg NaOH.

W przypadku technologii przeponowej i membranowej ług sodowy jest zateżany przed magazynowaniem końcowym przez odparowywanie.

Jako źródło energii do odparowywania wykorzystywana jest para wodna. Obecność soli w roztworze z elektrolizy przeponowej wymaga, aby wyparka była wyposażona w zgarniak lub inne urządzenie do usuwania wytrącającej się soli. Ten wysokiej jakości chlorek sodu może być następnie używany do wzbogacania solanki zubożonej, czasem jest on stosowany jako surowiec w procesie rtęciowym lub membranowym (Rysunek 5.12.). Zawartość resztkowego chlorku sodu w wodorotlenku sodu z elektrolizy przeponowej wynosi około 1% a chloranu sodu 0,1% i z tego powodu nie nadaje się on do niektórych zastosowań takich jak wytwarzanie sztucznego jedwabiu.

Sól oraz chloran sodu w ługu sodowym z elektrolizy przeponowej można usunąć przez ekstrakcję przy użyciu amoniaku, aby zwiększyć atrakcyjność rynkową, jednak koszty tej operacji podnoszą koszty wytwarzania ługu sodowego.

Ług sodowy z elektrolizy membranowej jest wysokiej jakości, jednak dla niektórych zastosowań wyprodukowany ług (zwykle około 33% NaOH) wymaga zateżania do 50%. Zawartość soli w ługu sodowym z elektrolizy membranowej mieści się w zakresie od 20 do 100 ppm (w przeliczeniu 100% NaOH), jednak średnio jest ona nieco wyższa niż w ługu z elektrolizy rtęciowej (Tabela 5.5). W niektórych instalacjach ług sodowy jest dodatkowo zateżany do 73%-owego roztworu oraz do stałego wodorotlenku sodu (100%) w formie płatków lub perełek.

W celu zmniejszenia kosztów energii do minimum, niektóre instalacje chloro-alkaliczne mogą łączyć proces produkcji ługu z elektrolizy rtęciowej oraz membranowej. Istnieje możliwość wprowadzania 33% ługu z elektrolizy membranowej do rozkładnika w celu wyprodukowania ługu 50% bez potrzeby odparowywania.

5.5.4.1 Magazynowanie i przesyłanie ługu sodowego

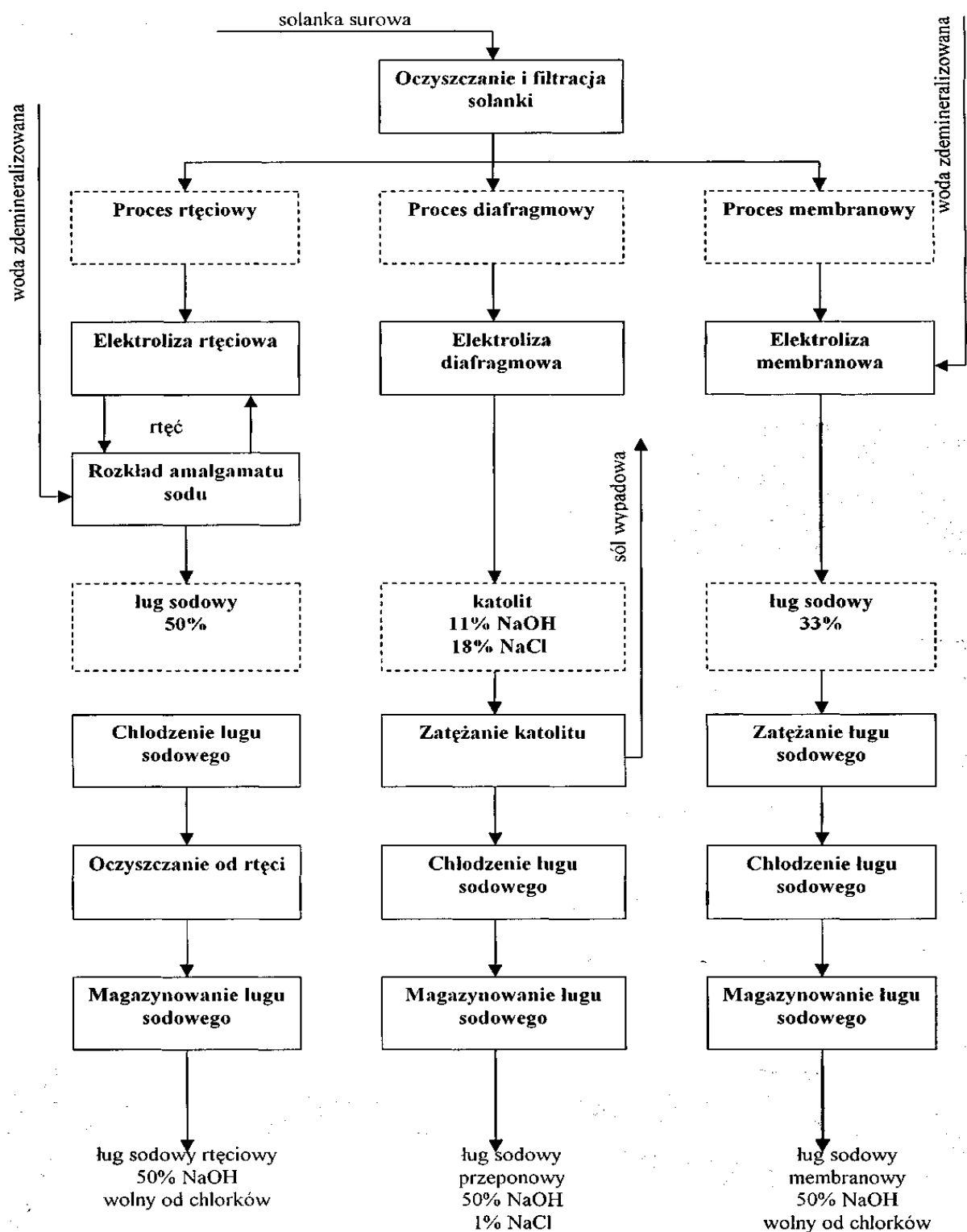
Ze względu na swoją wysoką reaktywność oraz właściwości żrące ług sodowy może powodować korozję pojemników oraz wyposażenia służącego do jego przesyłania. Materiały konstrukcyjne muszą być dostosowane do przesyłanego i magazynowanego ługu sodowego.

W przypadkach, w których temperatura może spaść poniżej granicy zamarzania, roztwory wodorotlenku sodu wymagają ogrzewania przy użyciu pary lub energii elektrycznej. Próby odblokowania zamarzniętych rurociągów stwarzają zagrożenie zarówno dla ludzi jak i środowiska.

W celu ograniczenia do minimum zanieczyszczenia wyprodukowanego ługu żelazem oraz w celu uniknięcia pękania wskutek korozji naprężeniowej, zbiorniki magazynowe mogą mieć wewnątrz specjalną wykładzinę. Zbiorniki zwykle mają specjalne zabezpieczenia przed przelaniem lub wyciekami ługu. Procedury takie mają na celu ograniczenie szkód w przypadku awarii.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że rozpuszczony w ługu wodór gazowy może uwalniać się w zbiornikach magazynowych do przestrzeni nad cieczą. Z tego względu zbiorniki są zwykle odpowietrzane w najwyższym punkcie. Działania konserwacyjne urządzeń w pobliżu zbiorników są

zwykle poprzedzane analizą powietrza na wypadek obecności wodoru.



Rysunek 5.14. Zateżnianie ługu sodowego

5.5.5 Produkcja, magazynowanie i przesyłanie wodoru

Wodór jest wytwarzany w stałym stosunku 28 kg na tonę produkowanego chloru. Wodór opuszczający elektrolizery posiada wysokie stężenie (>99,9% objętościowych) i zwykle jest chłodzony w celu usunięcia pary wodnej, mgły wodorotlenku sodu oraz soli. Roztwór soli oraz ługu

sodowego jest zawracany jako solanka uzupełniająca albo oczyszczany z innymi strumieniami ścieków. W procesie rtęciowym wodór musi być oczyszczany w celu usunięcia rtęci. Chłodzenie wstępne w temperaturze otoczenia jest przeprowadzane w elektrolizerze, co umożliwia skraplanie się par rtęci i ich zawracania do głównego obiegu rtęci. Dalsze chłodzenie zachodzi przy użyciu dużych wymienników ciepła, a kondensat jest przesyłany do urządzeń odzysku rtęci.

Wodór może być rozsyłany do użytkowników przy użyciu wentylatorów wspomagających lub jest wprowadzany do głównej instalacji sprężania. Główna instalacja sprężania składa się zwykle z szeregu sprężarek oraz zbiornika gazu (komory wyrównawczej). Zbiornik gazu jest częścią systemu, którego celem jest zmniejszanie do minimum fluktuacji ciśnienia gazu ze stopnia wstępnego. Strumień gazowego wodoru stanowiący produkt jest zawsze utrzymywany pod ciśnieniem, aby zapobiec przedostaniu się powietrza do rurociągu. Całe wyposażenie elektryczne na terenie instalacji sprężania wodoru musi być „iskrobezpieczne”. Zwykle w systemie znajduje się zawór redukcyjny służący do obniżania wysokiego ciśnienia wodoru do atmosferycznego.

Wodór poddaje się analizie, aby określić ilość zawartego w nim tlenu. W sytuacjach krytycznych sprężanie jest wyłączane w sposób automatyczny.

Pewna część wodoru lub cała jego ilość może być wykorzystywana na miejscu w instalacjach zintegrowanych albo sprzedawana innym firmom jako surowiec chemiczny służący do procesów redukcji (na przykład do produkcji hydroksyloamin, kwasu solnego, nadtlenu wodoru, siarczynu sodu, itp.). Jest on jednak zwykle stosowany jako paliwo przez firmę obsługującą instalację elektrolizy albo przez inną firmę, której może być sprzedany.

5.6 PROCESY TOWARZYSZĄCE

5.6.1 Opis procesu technologicznego otrzymywania kwasu solnego metodą ciśnieniową

Kwas solny otrzymuje się przez spalanie chloru gazowego z wodorem a następnie absorpcję chlorowodoru w wodzie w myśl reakcji:

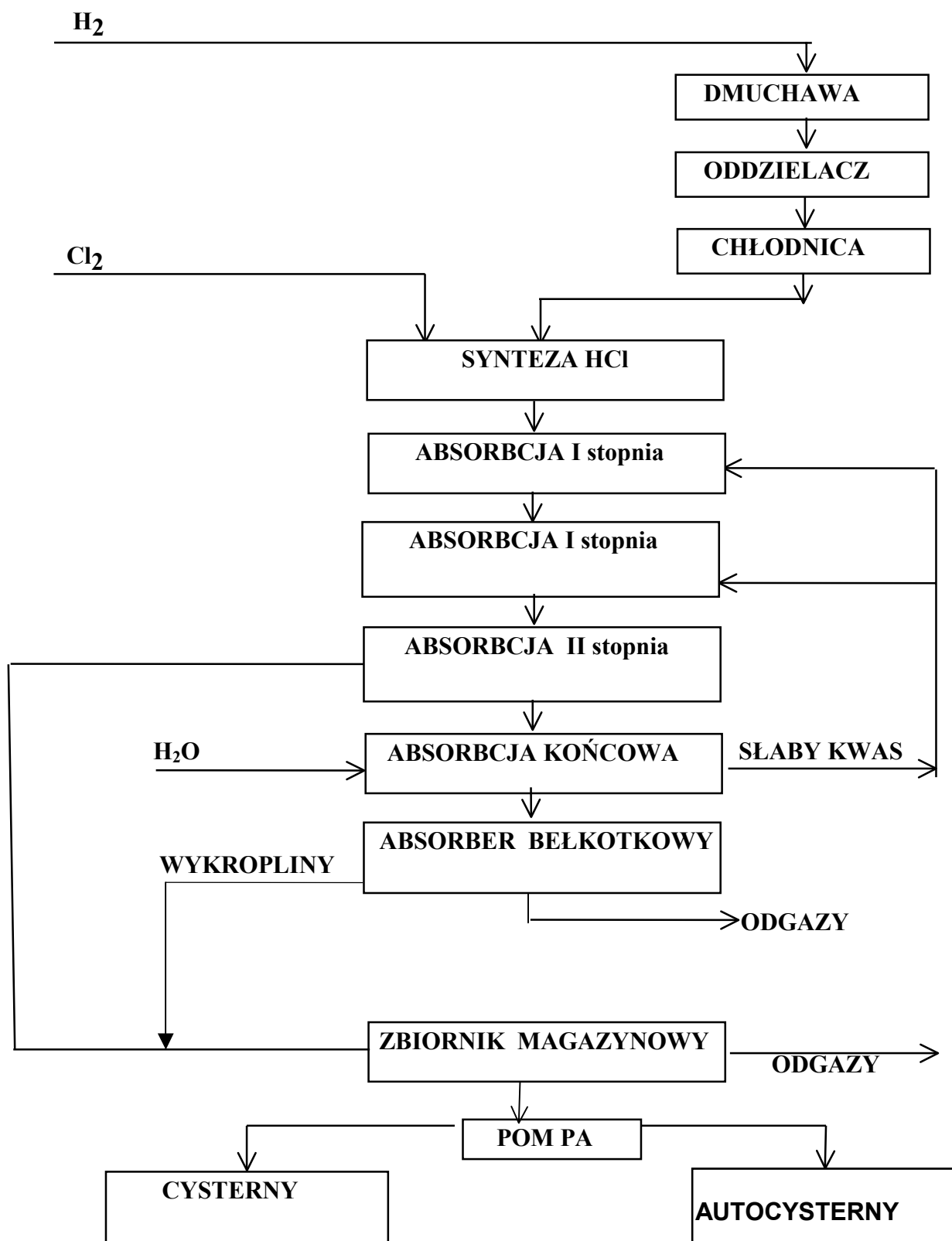


Podstawowymi surowcami przy produkcji kwasu solnego jest chlor i wodór. Chlor gazowy do syntezy chlorowodoru pobierany jest z instalacji rozrządu i skraplania chloru. Wodór do syntezy pobierany jest ze zbiorczego rurociągu wodoru elektrolitycznego. Chlor i wodór są doprowadzane oddzielnymi rurociągami poprzez zawory redukcyjne do dysz poszczególnych palników, gdzie zachodzi reakcja syntezy. Temperatura reakcji wynosi ok. 1500-1800°C. Synteza przebiega w piecu stalowym w kształcie rury zakończonej u dołu stożkiem. Piec przed zniszczeniem chroniony jest od wewnątrz wykładziną chemo i ognioodporną. U dołu pieca w jego części stożkowej znajduje się palnik typu rura w rurze. Przepływy są tak nastawione, aby nadwyżka wodoru wynosiła 10-15% w stosunku do chloru.. Ciąg absorpcji składa się z trzech absorberów skrzynkowych karitowych oraz z absorbera końcowego gazów resztkowych.. Kwas solny spływa grawitacyjnie do zbiorników magazynowych. Niezaabsorbowane gazy zawierające 10-20% chlorowodoru przechodzą do absorbera końcowego zraszanego wodą, gdzie absorbowane są w wodzie i w postaci zakwaszonej wody zawracane do dwóch pierwszych absorberów skrzynkowych. Gazy inertne oraz resztki niezaabsorbowanego chlorowodoru przechodzą do absorbera bełkotkowego, skąd kierowane są do atmosfery. Do absorpcji stosuje się wodę zdemineralizowaną.

Emisja

Odpowietrzenia zbiorników magazynowych HCl są podłączone do kolektora i kierowane do absorbera zraszanego wodą przemysłową. Do atmosfery emitowane są śladowe ilości chlorowodoru. Podobnie z załadunku autocystern – odgazy HCl kierowane do absorbera zraszanego wodą. Natomiast gazy poreakcyjne z instalacji stanowią nieprzereagowane w procesie syntezy i absorpcji reagenty: azot, wodór oraz resztki nie zaabsorbowanego w absorpcji końcowej chlorowodoru. Odgazy odprowadzane są trzema kominami zainstalowanymi oddzielnie dla każdego ciągu syntezy. Podczas rozruchu, normalnej pracy i zatrzymania instalacji nie obserwuje się

zwiększonej emisji do atmosfery ani zwiększonej ilości ścieków.

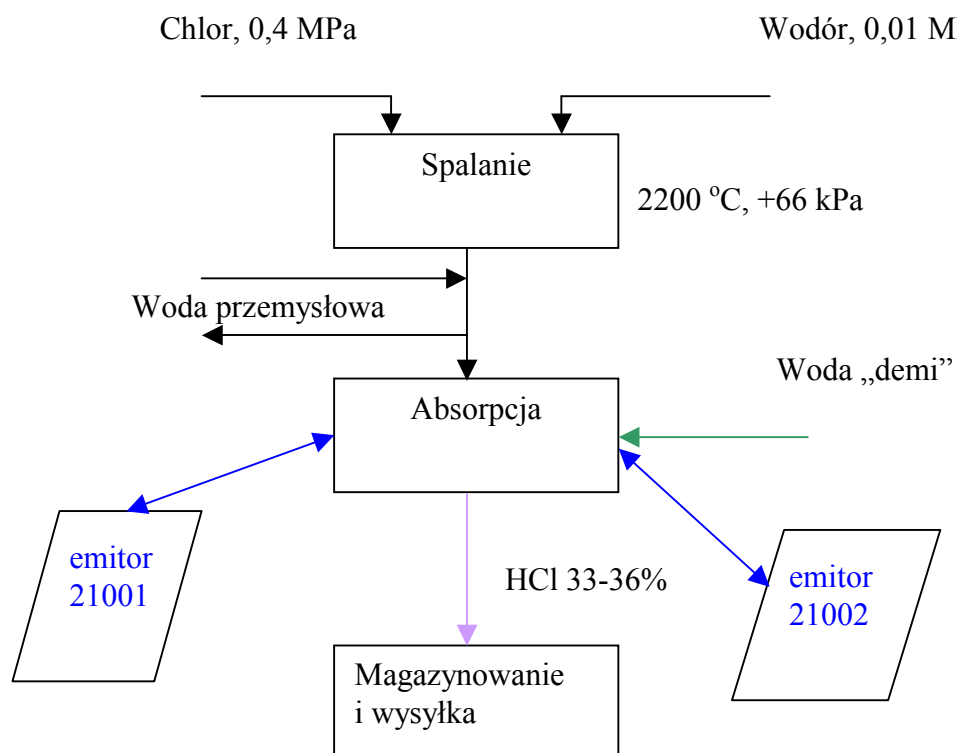


Rysunek 5.15. Schemat ideowy produkcji kwasu solnego syntetycznego metodą ciśnieniową

Ścieki

Podczas produkcji kwasu solnego ścieki powstają podczas absorpcji chlorowodoru, z odpowietrzenia zbiorników, odpowietrzeń stanowiska załadunku oraz w wyniku mycia tacy stokażu kwasu solnego. Powstałe ścieki kierowane są do basenu wypełnionego kamieniem dolomitowym, a

następnie odprowadzane do kanalizacji przemysłowej, a stamtąd do Centralnej Oczyszczalni Ścieków.



5.6.2 Opis procesu technologicznego otrzymywania podchlorynu sodu

Otrzymywanie podchlorynu sodowego opiera się na reakcji:



W zależności od warunków absorpcji zachodzą w mniejszym lub większym stopniu reakcje uboczne obniżające wydajność procesu:



Trwałość otrzymanego produktu warunkuje obecność w nim niewielkiej ilości NaOH, natomiast zanieczyszczenie solami metali takich jak: Fe, Ni, Co, Mo, Mn, powoduje rozkład katalityczny z wydzielaniem tlenu:



Proces realizowany jest w dwóch instalacjach składających się z kolumn absorpcyjnych z wypełnieniem polipropylenowym, zraszanych ługiem sodowym w obiegu zamkniętym, natomiast fazą gazową są odgazy zawierające chlor ze wszystkich instalacji produktów chlorowych. Roztwór o stężeniu 200-240 g NaOH/dm³ przygotowuje się w zbiorniku obiegowym z wodorotlenku sodowego stężonego i z odpowiedniej ilości wody zdemineralizowanej. Wyżej wymienione odgazy kierowane są na jedną z dwóch wież absorpcyjnych i zraszana ługiem sodowym, którą przepływa chlor w przeciwnym kierunku do ługu. Absorpcję prowadzi się tak długo aż stężenie NaOH spadnie do wartości 5-20 g NaOH/dm³. Uwolnione od chloru odgazy po wieży absorpcyjnej kierowane są do atmosfery przez kominy, a podchloryn sodu do zbiornika stokażowego.

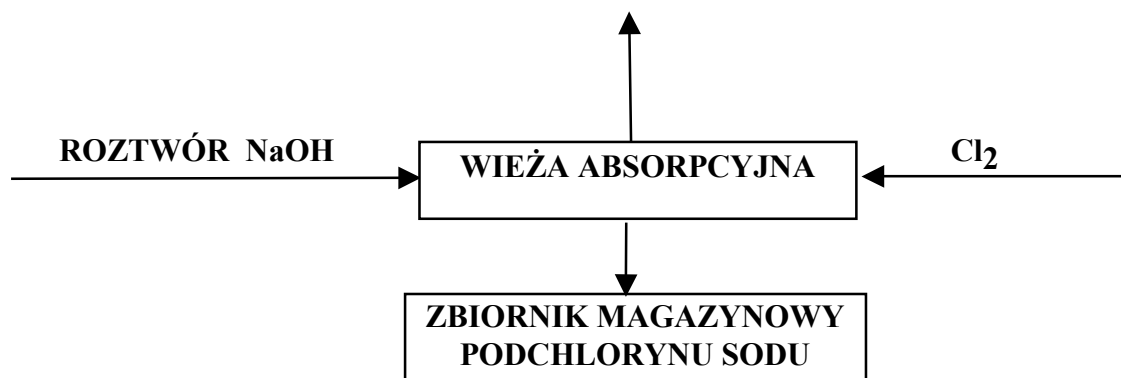
Emisja

Wszystkie odgazy powstające w instalacjach produktów chlorowych, zawierające chlor, kierowane są do wież absorpcyjnych instalacji podchlorynu sodu. W instalacji tej chlor absorbowany jest w ługu sodowym, a odgazy pozbawione chloru wydmuchiwane są do atmosfery. Na wylocie kominów wież absorpcyjnych, stanowiących emitory, zainstalowane są analizatory

chloru w powietrzu z sygnalizacją przekroczenia zawartości $0,4 \text{ g Cl}_2/\text{m}^3$ powietrza. Podczas rozruchu, normalnej pracy i zatrzymywania instalacji nie obserwuje się emisji niezorganizowanej.

Ścieki

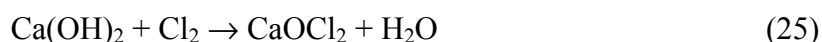
Podczas produkcji podchlorynu sodu w obu obiektach ścieki przemysłowe powstają jedynie podczas mycia hal produkcyjnych. Ścieki kierowane są do kanalizacji przemysłowej.



Rysunek 5.17. Schemat ideowy produkcji podchlorynu sodu

5.6.3 Opis procesu technologicznego otrzymywania wapna chlorowanego

Wapno chlorowane otrzymuje się przez działanie gazowego chloru na wapno hydratyzowane wg reakcji:



Wapno hydratyzowane przywożone jest autocysternami a następnie przetłaczane za pomocą sprężonego powietrza do silosu gdzie jest spalane za pomocą sprężonego powietrza. Z silosu wapno podawane jest za pomocą dozownika ślimakowego do reaktora, w którym następuje zasadniczy proces otrzymywania wapna chlorowanego. Wskutek ruchu obrotowego oraz pochyłego ustawienia reaktora wapno posuwa się wzdłuż jego długości. W przeciwnym kierunku do ruchu wapna w reaktorze, doprowadzany jest chlor gazowy w mieszaninie z powietrzem. Stężenie chloru na wlocie do reaktora wynosi od 15 - 24%, a na wylocie do 4%. Równocześnie z wapnem hydratyzowanym do reaktora wprowadzana jest woda, która jest konieczna do przebiegu chlorowania wapna. Reakcja chlorowania jest egzotermiczna. Produkt odbierany jest do worków. Produkt przez dwie doby pozostawia się celem „dojrzenia” tj. dokończenia reakcji chlorowania i całkowitego ostudzenia.

Powstające podczas procesu gazy są kierowane do układu odpylania oraz są przemylane wodą przemysłową. Część odpylonych odgazów po uprzednim zateżeniu chlorem zawracana jest z powrotem do procesu, a pozostała część kierowana jest na instalację podchlorynu sodu.

Powstająca w procesie mycia zawiesina wapna w wodzie jest następnie kierowana do odстойników, w których następuje sedymentacja osadów. Osadzone w odстойniku szlamy są okresowo wybierane i kierowane na składowisko.

Emisja

Powietrze zanieczyszczone chlorem, pochodzące z wentylacji pomieszczeń produkcyjnych z instalacji produkcji wapna chlorowanego odprowadzane jest do atmosfery. Podczas rozruchu, normalnej pracy i zatrzymania instalacji nie obserwuje się emisji niezorganizowanej.

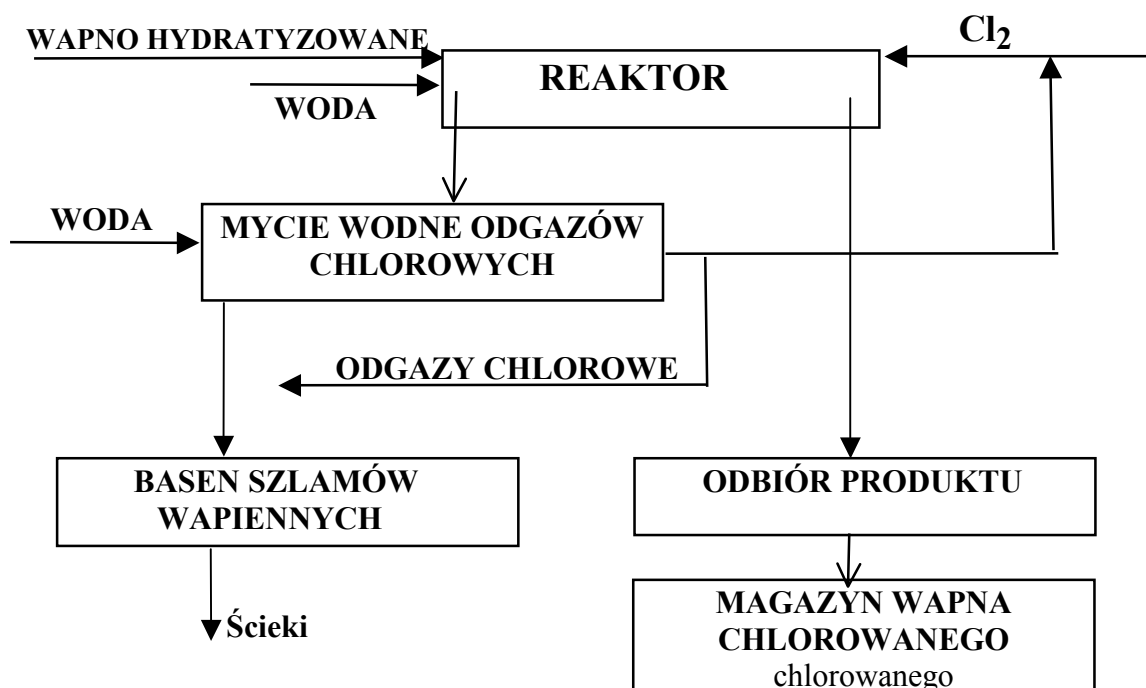
Ścieki

W instalacji produkcji wapna chlorowanego ścieki (woda zachlorowana) powstają podczas mycia odgazów poreakcyjnych. Ścieki te kierowane są do basenu-odстойnika, a następnie poprzez kosz wypełniony wiórami ze stali kwasoodpornej do kanalizacji przemysłowej.

Odpady stałe

W procesie wytwarzania wapna chlorowanego powstaje odpad – szlam z osadników wapna.

Odpad ten jest wywożony transportem samochodowym na składowisko.



Rysunek 5.18. Schemat ideowy produkcji wapna chlorowanego

5.7 LITERATURA CYTOWANA

1. Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloroalkalicznym, Sewilla, 2001.
2. G. Nawrat, W. Gnot, *Przemysł Chemiczny* 2000, **79**, nr 10, s. 330.
3. T.Yamashita, Y.Sajima, H.Ukihashi, "Modern Chlor-Alkali Technology", t. 4, Ed. N.M.Prout and J.S.Moorhouse, SCI 1990, London, s. 109.
4. C.Traini, G.Meneghini, "Modern Chlor-Alkali Technology", t. 5, Ed. T.C.Wellington, SCI 1992, London, s. 269.
5. D.Schlafer, C.Traini, G.Meneghini, "Modern Chlor-Alkali Technology", t. 6, Ed. R.W.Curry, London, SCI 1995, s. 161.
6. D.Pletcher, F.Walsh, "Industrial Electrochemistry", Chapman & Hall, Glasgow, 1993.
7. R.Dylewski, W.Gnot, M.Gonet, „Elektrochemia przemysłowa. Wybrane procesy i zagadnienia”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.
8. Ł.M.Jakimienko, "Elektroodnyje materialy w prikladnoj elektrochimii", Izd. Chimija, Moskva, 1977.
9. L.I.Kadanier, T.W.Slusarskaja, E.W.Czumak, "Elektroosazhdenije mietallov platynowej grupy", Itogi Nauki i Techniki - seria Elektrochimija, t. 21, Vsiesojuznyj Institut Naucznoj i Techniczskoj Informacji, Moskva, 1984, s. 176.
10. H.B.Beer, pat. brytyjski nr 1 147 442 (1969).
11. H.B.Beer, pat. USA nr 3 632 498 (1972).
12. F.Hine, M.Yasuda, T.Yoshida, *J. Electrochem. Soc.* 1977, t. 124, s. 500.
13. L.Burke, O.Murphy, *J. Electroanal. Chem.* 1980, t. 112, s. 39.
14. S.Boodts, S.Trasatti, *J. Electrochem. Soc.* 1990, t. 137, s. 5.
15. Pat. brytyjski nr 1 463 553 (1976).
16. Pat. USA nr 3 846 273 (1978).
17. L.Burke, M.Marthy, *J. Electrochem. Soc.* 1988, t. 135, s. 1175.

-
18. K.L.Hardee, R.A.Kus, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 7, Ed. S.Sealey, London, SCI 1998, s. 43.
 19. K.R.Kozioł, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 3, Ed. K.Wall, London, SCI 1986, s. 292.
 20. W.Gnot, G.Nawrat, *"Technologia chemiczna na przełomie wieków"*, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000.
 21. G.Nawrat, W.Gnot, M.Gonet, M.Walczak, *Przemysł Chemiczny* 2003, **82**, nr 8-9, s. 847.
 22. G.Nawrat, T.Buczek-Karczewska, M.Gonet, A.Korczyński, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 6, Ed. R.W.Curry, London, SCI 1995, s.149.
 23. G.Nawrat, T.Buczek-Karczewska, A.Małachowski, A.Korczyński, *Polish J. Appl. Chem.* 1996, **40**, s.135.
 24. T.W.Šewčenko, F.P.Grigorjew, E.A.Družinin, W.L.Kubasow, *Chimicz. Promyšl.*, 1987, **4**, s. 224.
 25. A.Korczyński, G.Nawrat, M.Gonet, T.Buczek-Karczewska, A.Małachowski, *Materiały II Kongresu Technologii Chemicznej*, t.2, Wrocław 15÷18 września 1997, s.237.
 26. W.M.Zimin, G.M.Kamarjan, A.F.Mazanko, *"Chlornyje elektrolizery"*, Moskwa, Izd. Chimija 1984.
 27. L.C.Curlin, T.F.Florkiewicz, R.S.Matousek, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t.4, Ed. N.M.Prout and J.S.Moorhouse, London, SCI 1990, s.333.
 28. C.Dilmore, D.DuBois, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 6, Ed. R.W.Curry, London, SCI 1995, s.133.
 29. F.Kuntzburger, D.Horbez, J.M.Perineau, J.Bachot, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 6, Ed. R.W.Curry, London, SCI 1995, s.140.
 30. R.J.Scott, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 2, Ed. C.Jackson, London, SCI 1983, s.33.
 31. R.Rautenbach, *"Procesy membranowe"*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne 1996.
 32. Praca zbiorowa pod redakcją A.Narębskiej, *"Membrany i membranowe techniki rozdzielcze"*, Toruń, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika 1997.
 33. E.I.Baucom, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 5, Ed. T.C.Wellington, London, SCI 1992, s.131.
 34. H.Shiroki, T.Hiyoshi, T.Ohta, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 5, Ed. T.C.Wellington, London, SCI 1992, s.117.
 35. H.Miyake, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 5, Ed. T.C.Wellington, London, SCI 1992, s.59.
 36. S.Yoshihiko, S.Kazuhoki, M.Haruhisa, *Proc. Electrochem. Soc.* 1993, **93**, nr 14, s. 6.
 37. V.H.Thomas, E.J.Rudd, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 2, Ed. C.Jackson, Chichester, Ellis Horwood Limited 1983, s. 159.
 38. D.E.Grove, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 3, Ed. K.Wall, Chichester, Ellis Horwood Limited 1986, s. 250.
 39. J.C.F.Boodts, G.Fregonara, S.Trasatti, *"Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Processes"*, Ed. F.Hine, B.V.Tilak, J.M.Fenton, J.D.Lisius, Pennington, The Electrochemical Society 1989.
 40. J.C.F.Boodts, S.Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* 1989, t. 19, s. 255.
 41. Pat. USA nr 4 116 804 (1978), 4 384 932 (1983), 4 419 208 (1983), 4 425 203 (1984).
 42. T.Kessler, J.R.Vilche, M.Ebert, K.Jiittner, W.J.Lorenz, *Chem. Eng. Technol.* 1991, t. 14, s. 263.
 43. M.H.Miles, M.A.Thomason, *J. Electrochem. Soc.* 1976, t.123, s 1459.
 44. M.D.Archer, C.C.Corke, B.H.Harij, *Electrochim. Acta* 1987, t. 32, s. 13.
 45. G.Nawrat, A.Małachowski, M.Gonet, A.Korczyński, *Problemy Eksploatacji* 1996, t. 23, s. 213.
 46. H.Isfort, *"Modern Chlor-Alkali Technology"* t. 2, Ed. C.Jackson, Chichester, Ellis Horwood Limited 1983, s. 132.
 47. A.Korczyński, G.Nawrat, A.Małachowski, *Mater. II Kongresu Technologii Chemicznej*, Wrocław 15÷18 września 1997, t. 3, s. 1274.
 48. G.Nawrat, M.Gonet, T.Buczek-Karczewska, A.Małachowski, A.Korczyński, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 7, Ed. S.Sealey, London, SCI 1998, s. 75.
 49. A.Korczyński, G.Nawrat, M.Gonet, T.Buczek-Karczewska, A.Małachowski, *Mater.*
-

II Kongresu Technologii Chemicznej, Wrocław 15÷18 września 1997, t. 2, s. 237.

50. A.Hironaga, M.Okura, S.Katayama, Y.Take, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 6, Ed. R.W.Curry, London, SCI 1995, s. 205.

51. Y.Sajima, M.Nakao, T.Shimohira, H.Miyake, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 5, Ed. T.C.Wellington, London, SCI 1992, s. 159.

52. F.R.Minz, *"Modern Chlor-Alkali Technology"*, t. 6, Ed. R.W.Curry, London, SCI 1995, s. 213.

53. G. Nawrat, W. Gnot, *Przemysł Chemiczny* 2000, **79**, nr 12, s. 407.

54. T. Wilusz, W. Gnot, G. Nawrat, M. Gonet, *Przemysł Chemiczny* 2001, **80**, nr 8, s. 343.

6.0 POZIOMY ZUŻYCIA I EMISJI

W niniejszym rozdziale podano ilościowe poziomy zużycia i emisji dla trzech procesów chloro-alkalicznych (rtęciowego, przeponowego i membranowego). Pełniejsze dane zamieszczone są w Dokumencie Referencyjnym BAT (BREF) dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloro-alkalicznym, Sewilla, 2001 [1].

6.1 POZIOMY ZUŻYCIA ORAZ EMISJI INSTALACJI ELEKTROLIZY

Surowce i materiały wprowadzane oraz substancje zanieczyszczające środowisko w przemyśle chloro-alkalicznym są charakterystyczne dla zastosowanej technologii. Zależą jednak także od specyfikacji produktów (np. zawartości O₂ lub CO₂), czystości wprowadzanej soli oraz geograficznego położenia instalacji. Surowcami wejściowymi są głównie sól i woda oraz kwasy i chemiczne środki strącające stosowane do usuwania zanieczyszczeń zawartych w solance surowej lub w produktach wychodzących, a także czynniki chłodzące stosowane do skraplania oraz oczyszczania chloru gazowego. Głównymi substancjami zanieczyszczającymi środowisko, wspólnymi dla wszystkich trzech procesów elektrolitycznych, są: chlor gazowy, zubożone kwasy, czynniki chłodzące oraz zanieczyszczenia usuwane z wprowadzanej soli lub solanki. W procesie rtęciowym substancją tą jest rtęć a w procesie diafragmowym - azbest.

Proces chloro-alkaliczny jest w istotny sposób powiązany z energetyką, gdyż jest poważnym odbiorcą energii elektrycznej potrzebnej w procesie elektrolizy.

Główną, pod względem wpływu na środowisko, substancją zanieczyszczającą, pochodzącą z technologii rtęciowo-amalgamatowej, jest rtęć. Ze względu na charakterystykę procesu, rtęć może być emitowana poprzez powietrze, wodę, odpady oraz może być zawarta w produktach. W ciągu ostatnich 20 lat ilości rtęci opuszczającej instalacje zmniejszyły się bardzo poważnie, ponieważ operatorzy instalacji rtęciowych zintensyfikowali działania w celu redukcji emisji rtęci. Uwaga poświęcana temu problemowi jest jednak różna w każdym z krajów. Według Euro Chloru, emisje rtęci do powietrza i wody na tonę produkcji chloru w Europie Zachodniej wynosiły 27 g w 1977 r., 8 g w 1987 r. oraz około 2 g w 1997 r. Poprawa ta wynika głównie z faktu, że w zdecydowanym stopniu zmniejszono ilości rtęci w produktach elektrolizy i w ściekach [1]. W latach dziewięćdziesiątych przemysł zaczął przechodzić z procesu rtęciowego na bardziej wydajny proces membranowy (pierwszą europejską instalację membranową wybudowano w 1983 roku).

Techniki: przeponowa i membranowa są bardziej powiązane z wytwarzaniem różnych materiałów, które zużywają się w czasie eksploatacji elektrolizerów i są niezbędne w procesie eksploatacji. W procesie przeponowym zużycie przepon opartych na azbestie jest głównym powodem kierowania elektrolizera do remontu i wymiany diafragmy. Należy zachować szczególną ostrożność w czasie prac związanych z nakładaniem nowych i usuwaniem starych diafragm, ze względu na potencjalne narażanie pracowników na działanie azbestu oraz na jego uwalnianie do środowiska. Poza tym poprawa jakości materiałów składowych elektrolizera, takich jak metalowe anody, modyfikowane teflonem przepony, które są bardziej trwałe niż czysto azbestowe, pomogło zmniejszyć ilości tworzonych niepożądanych i zanieczyszczonych produktów ubocznych.

Tabela 6.1 przedstawia przegląd ilości surowców, środków i materiałów wprowadzanych i substancji wychodzących z procesu w trzech dostępnych technologiach chloro-alkalicznych z

zastosowaniem procesu recyrkulacji solanki. W tabeli nie ujęto skraplania chloru, ani emisji z systemów chłodzenia.

Tabela 6.1.: Przegląd zalecanych wielkości materiałów i środków wprowadzanych oraz substancji wytwarzanych w procesach produkcji chloru i alkaliów (na tonę produkowanego chloru) [1]

I) Surowce i materiały wprowadzane				
	Membranowy	Rtęciowy	Przeponowy	Uwagi
Surowce				
Sól (NaCl)	1750 kg			Teoretycznie 1660 kg bez strat
Woda	1-2,8 m ³			Tylko woda procesowa
Para	180 kWh	-	610 kWh	AC, typowe zużycie dla ługu 50%
Energia elektryczna	2790 kWh	3560 kWh	2970 kWh	AC, zużycie typowe, zależy od gęstości prądu.
II) Materiały pomocnicze				
Rtęć	-	2,6-10,9 g	-	
Azbest	-	-	0,1-0,3 kg	
III) Emisja				
	Membranowy	Rtęciowy	Przeponowy	Uwagi
Do powietrza				
Wodór	100-1000 g			
Chlor	0-16 g			
CO ₂	1,2-5 kg			
Rtęć	-	0,2-2,1 g		Europa Zachodnia 1998
Azbest	-	-	0,04 mg	
Do wody				
Wolne utleniacze	0,001-1,5 kg			Wartość wyższa, jeśli odprowadzane są pozostałości z niszczenia podchlorynu
Chlorany	0,14-4 kg			Zależnie od tego, czy jest zainstalowany rozkładnik chloranu; wartość wyższa, jeśli stosowane jest termiczne niszczenie ClO ⁻ .
Bromiany	0,22-550 g			Wartość wyższa, jeśli stosuje się termiczne niszczenie podchlorynu.
Chlorki	4-25 kg			
Chlorowane węglowodory	0,03-1,16 g			
Siarczany	0,3-0,7 kg (sól próżniowa), 15 kg (sól kamienna)			Zależnie od czystości soli
Metale	Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, itd.			Zależnie od czystości soli
Rtęć	-	0,01-0,65 g	-	Europa Zachodnia 1998
Azbest	-	-	≤ 30 mg/dm ³	Brak dostępu do właściwych danych
Do ścieków				
Szlamy z filtrowania Solanki	120-775 g (sól próżniowa) ~ 30kg (sól kamienna)			
Z oczyszczania solanki	600g	-	-	
Rtęć	-	0-8,4 g	-	Europa Zachodnia 1998
Azbest	-	-	0,09-0,2kg	Zależnie od trwałości przepony
IV) Produkty				
	Membranowy	Rtęciowy	Przeponowy	Uwagi
Wodorotlenek sodu	1128 kg			NaOH (100%); surowiec NaCl
Wodorotlenek potasu	1577 kg			KOH (100%); surowiec KCl
Wodór	28 kg			

6.1.1 Środki i materiały wprowadzane do produkcji

Chlorek sodu lub chlorek potasu: Do wytwarzania solanki do elektrolizy stosowane są różne rodzaje soli: sól krystalizowana próżniowo, sól kamienna oraz sól z odparowania wody morskiej. Stechiometryczne zużycie soli wynosi 1,66 tony chlorku sodu na tonę chloru. W rzeczywistości zużycie soli jest wyższe i wynosi do 1,75 tony na tonę wyprodukowanego chloru - jest to wartość bardziej realna ze względu na konieczność utrzymywania dopuszczalnego poziomu zanieczyszczeń

w solance i stosowanie procesu jej oczyszczania poprzez strącanie tych zanieczyszczeń. Inny szczególnie przypadek, dotyczy instalacji przeponowych i względów ekonomicznych, gdzie preferuje się sprzedaż soli z wyparek ługu (o szczególnej czystości) i kupno nowego surowca.

Jak już wspomniano, w procesie przygotowywania solanki do elektrolizy korzystnie jest połączyć dwie operacje, jakimi są ługowanie soli w podziemnym złożu i oczyszczanie otrzymanej solanki w jedną operację ługowania soli połączonego ze wstępnym oczyszczaniem solanki. Proces polega na wprowadzaniu roztworu odczynników strącających zanieczyszczenia, tj. roztwór zawierający wodorotlenek sodu i węglan sodu (może być także dodatek chlorku baru) w odpowiednich ilościach już do złoża soli, zamiast wprowadzania czystej wody. Efektem tego jest zmniejszenie poziomu tych zanieczyszczeń w solance o około 90% pierwotnej ich ilości, a co za tym idzie: zmniejszenie ilości odpadów pochodzących z oczyszczania solanki przed elektrolizą.

W instalacjach, w których stosuje się solankę odpadową w procesie jednoprzelściowym, zużycie soli jest prawie trzykrotnie wyższe niż w instalacjach stosujących proces recyrkulacji solanki, tzn. wynosi ono około 5 ton soli na tonę wyprodukowanego chloru.

W instalacjach stosujących chlorek potasu ilość potrzebnej soli jest nieco większa niż w instalacjach stosujących chlorek sodu ze względu na wyższą masę cząsteczkową KCl. W tym przypadku zużycie wynosi około 2,1-2,2 tony soli na tonę produkowanego chloru.

Polskie instalacje do produkcji chloru dotrzymują podanych w tabeli 6.1. poziomów zużycia surowców i emisji odpadów, oprócz emisji rtęci w przypadku instalacji rtęciowych i zużycia pary do zateżniania katolitu w przypadku instalacji diafragmowych. Globalna emisja rtęci wynosi $7,1 \div 19,7$ g Hg/t Cl₂. Przyczyną tej stosunkowo wysokiej globalnej emisji rtęci, wynoszącej do ok. 20 g Hg/t Cl₂ są przestarzałe elektrolizery rtęciowe Standard-50 wyprodukowane ponad 40 lat temu jeszcze w byłej NRD, które są eksploatowane do tej pory w Firmie Chemicznej „Dwory” w Oświęcimiu oraz w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach. Nowsze i bardziej szczelne elektrolizery typu Uhde 230-110 stosowane w Zakładach Chemicznych „Rokita” pozwalają na zredukowanie wielkości emisji rtęci do około 7 g Hg/t Cl₂.

Według załącznika do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 lipca 2004 r.[2]. dopuszczalna emisja masy rtęci, która może być odprowadzana w oczyszczonych ściekach przemysłowych „w g Hg/t zainstalowanej zdolności produkcyjnej chloru przy stosowaniu solanki obiegowej liczona jako średnia dobową wynosi 2,0”. W przypadku poszczególnych polskich zakładów daje to maksymalną emisję do ścieków:

1. Zdolność produkcyjna chloru w Tarnowie:
35 000 ton chloru/rok daje $100 \text{ ton/dobę} \times 2,0 \text{ g Hg/t Cl}_2$, czyli 200 g Hg/dobę, co odpowiada 73 kg Hg/rok do ścieków.
2. Zdolność produkcyjna chloru w Oświęcimiu:
37 000 ton chloru/rok daje $106 \text{ ton/dobę} \times 2,0 \text{ g Hg/t Cl}_2$, czyli 212 g Hg/dobę, co odpowiada 77 kg Hg/rok do ścieków.
3. Zdolność produkcyjna chloru w Rokicie:
120 000 ton chloru/rok daje $350 \text{ ton/dobę} \times 2,0 \text{ g Hg/t Cl}_2$, czyli 700 g Hg/dobę, co odpowiada 256 kg Hg/rok do ścieków.

Przykładowe skrajne wielkości zrzuć rtęci do ścieków w polskich zakładach wynoszą od 1,3 do 2,0 g Hg/t zdolności produkcyjnej chloru i mieszczą się w zalecanych granicach.

Wszystkie polskie instalacje zostały wyposażone w filtry węglowe do wylapywania rtęci ze ścieków po ich uprzedniej redukcji, podobnie jak i z gotowego ługu sodowego, co ogranicza emisję do wartości zgodnej lub nawet mniejszej od podanej w Rozporządzeniu Ministra.

Ścieki wychodzące z hali elektrolizy zawierające wodorotlenek sodowy, chlorek sodowy, rtęć i inne zanieczyszczenia tłoczone są pompami do zbiorników ścieków surowych znajdujących się na instalacji oczyszczania ścieków od rtęci. W reaktorze dodawany jest roztwór wodzianu hydrazyny NH₂NH₂·H₂O zwany hydrazyną o stężeniu ok. 4% którego zadaniem jest zredukowania jonów rtęci Hg²⁺ do rtęci metalicznej Hg⁰. Redukcja ścieków zachodzi tylko w środowisku alkalicznym. Po wymieszaniu i zredukowaniu ścieki podawane są na filtr talerzowy z napyłonym uprzednio węglem

aktywnym o odpowiedniej granulacji. Metaliczna rtęć absorbuje się na powierzchni węgla aktywnego. Węgiel po nasyceniu rtęcią usuwany jest z filtra za pomocą elektrowibratorów do skrzyni a następnie przewożony jest do instalacji regeneracji rtęci. Filtr poddawany jest następnie napyłaniu nową porcją węgla. Ścieki opuszczające filtr kierowane są do kanalizacji przemysłowej. W procesie elektrolizy rtęciowej powstają zawierające rtęć szlamy i węgle z filtrów (ługu, wodoru, ścieków). Z węgli i szlamów jest odzyskiwana rtęć w instalacji termicznej regeneracji rtęci.

Instalacja regeneracji rtęci przeznaczona jest do przerobu wszelkich odpadów zawierających rtęć celem odzysku rtęci i obniżenia ich toksycznych własności. Surowcami dla regeneracji rtęci są: szlamy wybierane z tylnej kieszeni elektrolizera, „masło rtęciowe” powstające w korycie rozkładczym, osady wybierane z łapaczek kanałów ściekowych, inne odpady z hali elektrolizy zawierające rtęć oraz zużyty węgiel aktywny po absorpcji rtęci. Odpady załadunku się na stalowe tace, alkalizuje stężonym ługiem sodowym, a następnie umieszcza w komorze pieca, który ogrzewany jest przez spalanie gazu ziemnego z powietrzem. Temperatura w komorze spalin wynosi 1000-1200°C. Opary rtęci wraz z parą wodną zasysane przez pompę próżniową przechodzą przez chłodnicę i separator. Skroplona rtęć i woda zbierane są w specjalnej skrzyni, skąd dołem odbiera się rtęć, a woda górą odprowadzana jest przez filtr z węglem aktywnym do kanału. Rtęć przelewa się do butelek i zawraca do procesu.

Zużycie surowców oraz wielkości środków i materiałów wprowadzanych do procesu, a także substancji wytwarzanych w procesach produkcji chloru i alkaliów (na tonę produkowanego chloru) odpowiadają wartościom podanym w tabeli 6.1. prócz zużycia pary. Być może wynika to ze sposobu obliczania tego zużycia gdyż w polskich instalacjach nie ujmuje się w kalkulacji ciepła odzyskanego w innych węzłach instalacji – używa się więc pojęcia bezpośredniego zużycia pary. Bezpośrednie zużycie pary wodnej w procesie zateżnienia katolitu celem uzyskania 50% ługu sodowego w polskich instalacjach wynosi 8,8÷12,5 GJ/t NaOH, co odpowiada 9,9÷14,1 GJ/t Cl₂. W przeliczeniu na kilowatogodziny zużycie to wynosi od 9,9×278=2 750 kWh do 14,1×278=3 920 kWh/t Cl₂. Ciepło pobrane wraz z parą wodną można częściowo odzyskać kierując gorący roztwór wodorotlenku sodu do ogrzewania solanki wprowadzanej do elektrolizy. Tak sporządzonego bilansu zużycia pary wodnej uwzględniającej recyrkulację tego ciepła polskie instalacje nie mają i stąd podawane w bilansie zużycie pary jest tak wysokie. W porównaniu do instalacji zachodnio-europejskich, w których zużycie to wynosi 610 kWh/tonę produkowanego chloru, co odpowiada około 2,2 GJ/t NaOH (Tabela 6.1.), zużycie pary jest kilkakrotnie wyższe.

Woda jest używana w procesie:

- do wszelkich procesów oczyszczania, np. hali elektrolizy,
- do przygotowywania solanki,
- w obiegu ługu: do utrzymywania odpowiedniej ilości wody w reakcji tworzenia NaOH w elektrolizerach membranowych i rtęciowych,
- w jednostce absorpcji chloru: stosowana ilość będzie zależna od ilości chloru kierowanego do absorpcji.

Woda może być również stosowana do chłodzenia, jednak systemy chłodzące nie są tutaj rozpatrywane. Poza wodą do chłodzenia, w instalacjach stosujących proces recyrkulacji solanki zużywa się zwykle 2-2,5 m³ wody na tonę produkowanego chloru. W Polsce zużycie to nieco wyższe i wynosi około 3,5 m³/t produkcji chloru. Zużycie wody zdemineralizowanej w procesie rtęciowym wynosi do ok. 2,5 m³/t NaOH.

Energia: Wykorzystuje się zarówno energię elektryczną, jak i ciepłą (Tabela 6.2.). Około połowy zużywanej energii ulega przemianie w energię zawartą w produktach końcowych. Reszta jest przemieniana w ciepło odprowadzane do powietrza w budynku oraz do produktów opuszczających elektrolizer, które następnie muszą być chłodzone. Ciepło podlega częściowej recyrkulacji poprzez wstępne podgrzewanie solanki produktami elektrolizy. Nadmiar ciepła może być wykorzystywany do ogrzewania budynków wchodzących w kompleks elektrolizy lub zateżnienia ługu sodowego. Izolacja elektrolizerów oraz urządzeń do rozpuszczania soli zmniejsza potrzebę wentylacji hali elektrolizy i zwiększa ilość ciepła, którą można przesyłać do innych celów.

Działanie instalacji chloro-alkalicznej jest uzależnione od dostępności bardzo dużych ilości prądu stałego (DC), który zazwyczaj uzyskuje się z wysokonapięciowego źródła prądu zmiennego (AC). Niższe napięcie potrzebne do zasilania elektrolizerów uzyskuje się z transformatorów.

Napięcie zaciskowe elektrolizerów zależy od odległości między anodą a katodą i rośnie wraz ze wzrostem tej odległości. Z drugiej strony mała odległość międzyelektrodowa oznacza większe prawdopodobieństwo i wyższą częstość występowania zwarcia anody z katodą w elektrolizerach rtęciowych. Zatem odległość między elektrodami w elektrolizerach rtęciowych powinna być monitorowana i często regulowana. Może to być z łatwością realizowane przez komputer, który mierzy napięcie na każdej parze elektrod i porównuje je z wymaganą wartością średnią, stosownie do aktualnej wielkości produkcji. Komputer może być użyty również do regulacji transformatorów, aby utrzymywać niską moc bierną przy zmieniających się wielkościach produkcji.

Tabela 6.2.: Porównanie typowego zużycia energii w procesie rtęciowym, przeponowym i membranowym, przy założeniu uzyskania 50% ługu sodowego oraz chloru przed skraplaniem [1]

Parametry i wskaźniki procesu	Technologia		
	Rtęciowa	Przeponowa (azbest)	Membranowa
Napięcie teoretyczne (V)	3,15	2,19	2,19
Gęstość prądu (kA/m ²)	8-13	0,9-2,6	3-5 *)
Napięcie elektrolizera (V)	3,9-4,2	2,9-3,5	3-3,6
Stężenie ługu (% wag)	50	12	33
Zużycie energii elektrycznej w procesie elektrolizy (prąd zmienny) (AC kWh/t Cl ₂)	3360 przy 10 kA/m ²	2720 przy 1,7 kA/m ²	2650 **) przy 5 kA/m ²
Zużycie energii elektrycznej przez inne urządzenia elektryczne (pompy, sprężarki, itd.) (AC kWh/t Cl ₂)	200	250	140
Ogólne zużycie energii (AC kWh/t Cl ₂)	3560	2970	2790
Zużycie energii na parę do zateżenia ługu do 50% (AC kWh/t Cl ₂) ***)	–	610	180
Uśrednione ogólne zużycie energii (AC kWh/t Cl ₂)	3560	3580	2970

*) W elektrolizerach membranowych zazwyczaj prowadzi się proces elektrolizy przy wyższej dozwolonej gęstości prądu, pozwalającej na uzyskanie wyższej produkcji z 1 m² membrany, jednak wyższa gęstość prądu powoduje wyższe zużycie energii elektrycznej na tonę Cl₂. Wyższa gęstość prądu powoduje także wytwarzanie większych ilości ciepła Joule'a, co powoduje, że do wstępnego podgrzewania solanki potrzebna jest mniejsza ilość pary.

**) Według głównych dostawców membran najkorzystniejsze wartości zużycia energii przy gęstości 5 kA/m² wynoszą: 2575 kWh AC/t Cl₂ przy rozruchu i 2650 kWh AC/t Cl₂ po dwóch latach eksploatacji.

***) 1 tona pary = 250 kWh przy 19 barach (wartość oparta na energii elektrycznej, która byłaby wytwarzana przy wykorzystaniu 1 tony pary przez kondensacyjną turbinę parową. Dane przekazane przez dostawców energii).

Tabela ta nie ujmuje energii wymaganej do skraplania chloru. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że może istnieć potrzeba skraplania i odparowywania chloru z elektrolizy membranowej w celu usunięcia tlenu (O₂) oraz dwutlenku węgla (CO₂). Energia wymagana do skraplania i odparowania 1 tony chloru wynosi około 200 kWh (AC).

W technologii membranowej zużycie energii elektrycznej jest najmniejsze. Koszty energii są najniższe, nawet jeśli uwzględni się zapotrzebowanie pary do zateżenia NaOH oraz na dodatkowe oczyszczanie solanki. Zwiększona gęstość prądu zmniejsza koszty ogólne w elektrolizie membranowej, ponieważ produkcja na jednostkową powierzchnię zarówno membrany jak i anody oraz katody elektrolizera jest wyższa. Istnieje jednak zależność: wyższe gęstości prądu oznaczają wyższe zużycie energii, a jednostkowy koszt energii elektrycznej może być ważnym czynnikiem przy określaniu odpowiedniej zależności między kosztami inwestycyjnymi a zużyciem energii.

Polskie instalacje (Tabela 6.3.) dotrzymują podanych w tabeli 6.2. poziomów zużycia energii elektrycznej, przy czym zużycie energii elektrycznej zależy oczywiście od stosowanego obciążenia elektrolizerów. Przekroczone są natomiast poziomy zużycia pary wodnej w procesie zateżenia katolitu. Bezpośrednie zużycie pary wodnej w procesie zateżenia katolitu celem uzyskania 50% ługu sodowego wynosi 8,8÷12,5 GJ/t NaOH. W przeliczeniu na kilowatogodziny daje to zużycie

2450÷3500 kWh/t NaOH, lub w przeliczeniu na produkcję chloru: 2750÷3900 kWh/t Cl₂.

Tabela 6.3.: Przegląd wielkości materiałów i energii wprowadzanych oraz substancji wytwarzanych w procesach produkcji chloru i alkaliów w Polsce

Parametry i wskaźniki procesu w polskich instalacjach	Technologia	
	rtęciowa	przeponowa
Substancje szkodliwe dla środowiska	rtęć	azbest
Emisja do ścieków	1,03 g Hg/t Cl ₂	0,12 kg azbestu/tCl ₂
Emisja do powietrza i wodoru	1,48 g Hg/t Cl ₂	–
Emisja z wodorotlenkiem	0,03 g Hg/t Cl ₂	–
Wskaźniki zużycia substancji szkodliwych	7,1 ÷ 20 g Hg/t Cl ₂	0,12 kg azbestu/t Cl ₂
Sól (NaCl)	1677÷1730 kg/t Cl ₂	1730÷1750 kg/t Cl ₂
Energia elektryczna DC	3550kWh/t Cl ₂	2780÷2900 kWh/t Cl ₂
Para wodna	–	8,8÷12,5 GJ/t NaOH
HCl w przeliczeniu na 100%	7,89 kg/t Cl ₂	16 kg/tCl ₂
H ₂ SO ₄ w przeliczeniu na 100%	17,5 kg/t Cl ₂	–
NaOH w przeliczeniu na 100%	6,76 kg/t Cl ₂	–
Na ₂ CO ₃	13,5 kg/t Cl ₂	7 kg CO ₂ /t Cl ₂
Freon	0,09 kg/t Cl ₂	–
Produkcja chloru gazowego*)	Σ ok. 140 tys. ton/rok	Σ ok. 180 tys. ton/rok
Produkcja chloru ciekłego*)	Σ ok. 112 tys. ton/rok	Σ ok. 175 tys. ton/rok
Produkcja ługu w przeliczeniu na 100%*)	Σ ok. 158 tys. ton/rok	Σ ok. 208 tys. ton/rok
Produkcja wodoru*)	Σ ok. 30 mln. Nm ³ /rok	Σ ok. 55 mln. Nm ³ /rok
Produkcja podchlorynu sodu*)	Σ ok. 40 tys. ton/rok	Σ ok. 5 tys. ton/rok
Produkcja kwasu solnego*)	Σ ok. 21 tys. ton/rok	Σ ok. 2 tys. ton/rok
Produkcja wapna chlorowanego*)	Σ ok. 1 tys. ton/rok	–

Σ - produkcja sumaryczna w roku 2004

Tabela 6.4.: Zużycie dodatkowych substancji chemicznych w instalacjach chloro-alkalicznych stosujących proces recyrkulacji solanki [1]

Substancja	Zastosowanie	Zużycie kg/ tonę produkowanego chloru
Wodorowęglan/ węglan sodu NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	strącanie jonów wapnia jako węglanu wapnia (CaCO ₃) - niezbędne, jeśli nie jest stosowana sól próżniowa	<u>3÷20</u> - może osiągnąć wartość nawet 60, jeśli solanka zawiera dużo zanieczyszczeń (sól kamienna)
Sole baru (BaCl ₂ , BaCO ₃)	strącanie siarczanu w przypadku wysokiej zawartości w solance	<u>~3,5</u> - rzadko stosowane (wysoka cena i toksyczność), alternatywa - wyprowadzanie części solanki z obiegu
Chlorek wapnia (CaCl ₂)	strącanie i eliminacja siarczanu - tworzenie CaSO ₄ w przypadku wysokich stężeń Ca ²⁺ w solance	<u>0,6÷35</u> - wartość wyższa dla instalacji membranowych (bardziej skomplikowane oczyszczanie solanki). CaCl ₂ stosować można zamiast soli baru
Kwas solny (HCl)	- regulacja pH w elektrolizerach, - odchlorowywanie solanki proces membranowy, i okazjonalnie w procesie rtęciowym, jeśli nie ma jednostki produkcji podchlorynu, - regeneracja żywic jonowymiennych	<u>20-30</u>
Siarczan(IV) i kwaśny siarczan(IV) sodu (Na ₂ SO ₃)	- chemiczne odchlorowywanie solanki w procesie membranowym (w końcowym stadium usuwania chloru)	(brak danych odnośnie zużycia) - ten końcowy etap usuwania chloru może być także przeprowadzony innymi środkami redukującymi albo przez przepuszczanie solanki przez złożę z węglem aktywnym
Wodorotlenek sodu (NaOH)	- usuwanie magnezu i metali ciężkich (głównie żelaza, jeśli stosowany jest środek przeciwzbrylający do transportowania soli), - regulacja pH w obiegu solanki, -regeneracja żywic jonowowymiennych	} <u>3÷5</u> (proces rtęciowy) <u>40</u> (proces membranowy)
Kwas siarkowy (H ₂ SO ₄ , 92÷98%)	procesy suszenia chloru	<u>2</u> <u>15-20</u> jeśli nie jest zawracany

Materiały pomocnicze (Tabela 6.4.) są stosowane w różnych etapach procesów:

- węglan sodu - Na_2CO_3 , sole baru – BaCl_2 , chlorek wapnia – CaCl_2 i wodorotlenek sodu – NaOH są głównymi substancjami stosowanymi do usuwania zanieczyszczeń z solanki,
- kwas solny – HCl , jest stosowany do regulacji pH w elektrolizerach,
- kwas siarkowy – H_2SO_4 jest stosowany do suszenia chloru,
- inhibitory korozji mogą być dodawane do systemów wody chłodzącej,
- węglan sodu może być stosowany do oczyszczania od rtęci, usuwania związków siarki z rtęcią, jak również wodorosiarczku sodu,
- środki redukujące (hydrazyna lub siarczki) są stosowane do usuwania rtęci ze ścieków;
- koagulanty, np. chlorek żelazowy lub chlorek glinu, są stosowane do oczyszczania ścieków.

6.1.2 Substancje opuszczające instalację

Produkty ogólne wytwarzane są zasadniczo w bardziej lub mniej stałej proporcji do siebie bez względu na stosowaną technologię. Na 1000 kg wyprodukowanego chloru wytwarza się:

- 1128 kg NaOH (100%), jeśli jako surowiec stosuje się NaCl ,
- 1577 kg KOH (100%), jeśli jako surowiec stosuje się KCl ,
(masa cząsteczkowa KOH – $M_{\text{KOH}}=56$ g/mol jest wyższa niż NaOH – $M_{\text{NaOH}}=40$ g/mol),
- 28 kg wodoru.

Emisja chloru

Ze względu na to, że chlor jest gazem niebezpiecznym, unika się jego wypływu z elektrolizerów i z pozostałych elementów instalacji produkcyjnych. Niewielkie jego ilości mogą być jednak emitowane wskutek nieszczelności oraz przy pracach remontowych, np. zdejmowanie pokryw elektrolizerów. W hali elektrolizy umieszcza się kilka detektorów chloru informujących natychmiast o jakimkolwiek istotnym wpływie. Jeśli elektrolizery są obsługiwane pod niewielkim podciśnieniem, stężenie chloru w hali elektrolizy może być niższe od poziomu wykrywania zapachu. Szacunkowe emisje zmieniają się od bliskich zera do 16 g chloru na tonę produkowanego chloru. W polskich instalacjach stosuje się ciągły monitoring obecności chloru w powietrzu i systemy zabezpieczeń, takie jak blokady i wyłączniki awaryjne oraz systemy ostrzegawcze.

6.1.2.1 Emisje z procesu rtęciowego

Obecnie w elektrolizerach rtęciowych stosowanych do produkcji chloru w Unii Europejskiej znajduje się około 12 500 ton rtęci, natomiast w Polsce szacunkowo około 350 ton. Wartość tę oparto na średnich wartościach: 1,8 kg rtęci na tonę rocznej zdolności produkcyjnej chloru oraz na rocznej zdolności produkcyjnej w elektrolizerach rtęciowych w Unii Europejskiej wynoszącej 6,9 mln ton chloru, natomiast w Polsce około 180 tys. ton chloru. Rtęć ta znajduje się w obiegu, w procesie elektrochemicznym i podlega ciągłej recykulacji, niemniej jednak, ze względu na charakterystykę tego procesu, występują emisje rtęci do powietrza i wody. Znajduje się ona również w odpadach. Produkty, głównie ług sodowy, a w mniejszym zakresie wodór, także zawierają pewne ilości rtęci. Jeśli chodzi o poziom rtęci w chlorze, wynosi on właściwie zero i w odniesieniu do tego produktu żadne procesy usuwania rtęci nie są stosowane. Jakakolwiek próba dokonania bilansu kończy się zwykle różnicą, dodatnią lub ujemną, między ilościami rtęci wprowadzanymi do procesu i odprowadzanymi z niego. Uwalnianie rtęci do środowiska jest charakterystyczne dla technologii rtęciowej. Zagadnienie to będzie dokładniej omówione później.

Dane szacunkowe pozwalają na określenie wielkości emisji rtęci na wszystkich drogach przez polskie instalacje na $1\div 2$ t Hg/rok.

Emisje do powietrza obejmują rtęć oraz, w małych ilościach, chlor gazowy z elektrolizerów. Inne krótkotrwałe emisje są opisane w paragrafach odnoszących się do substancji opuszczających procesy pomocnicze (Rys. 6.1.). Emisje do powietrza zawierają pary rtęci pochodzące z: oczyszczania solanki, wentylacji hali elektrolizy, wydmuchów procesowych, komina wyparek ługu, wodoru spalanego lub kierowanego do atmosfery, oczyszczania destylacyjnego rtęci oraz z

konserwacji urządzeń na zewnątrz hali elektrolizy.

Wentylacja hali elektrolizy

Powietrze wentylacyjne z hali elektrolizy jest jednym z głównych źródeł emisji rtęci do powietrza. W porównaniu z wydmuchem z procesu, emisja ta może być ponad dziesięciokrotnie większa. Hala elektrolizy z elektrolizerami rtęciowymi o temperaturze około 80°C jest zazwyczaj wentylowana z wykorzystaniem wentylacji naturalnej. Duże ilości ciepła wytwarzanego podczas elektrolizy wymaga, aby powietrze było wymieniane 10÷25 razy na godzinę, zależnie od typu budynku. Przepływ powietrza wentylacyjnego wynosi od 20÷120 tysięcy Nm³/t zdolności produkcyjnej chloru. Odpowiada to całkowitemu przepływowi powietrza wentylacyjnego pomiędzy 300 a 2000 tysięcy Nm³/h, zależnie od warunków pogodowych, pory roku, konstrukcji oraz wielkości instalacji. Przy dobrym gospodarowaniu rtęcią powietrze wentylacyjne zawiera rtęć w ilości 2÷20 µg Hg/ Nm³ [1].

Na straty rtęci wpływają takie czynniki, jak podstawowy projekt hali elektrolizy, powierzchnia i szczelność elektrolizerów, typ rozkładników, dostęp do elektrolizerów oraz materiały konstrukcyjne. Na emisje rtęci mają również wpływ stosowane techniki obsługi i konserwacji, ograniczające możliwość wystąpienia emisji rtęci z elektrolizera lub rozkładnika do minimum. Wyciek rtęci może nastąpić podczas podstawowych operacji związanych z elektrolizerami lub rozkładnikami, takich jak otwieranie elektrolizerów w celu wymiany anod lub czyszczenia, montaż lub demontaż urządzeń albo nawet wymiana uszkodzonych rur. Redukcję emisji rtęci wskutek operacji konserwacyjnych uzyskuje się przy możliwie jak najdłuższym utrzymywaniu elektrolizerów zamkniętych. Wykazano, że sporządzanie planu konserwacji zwiększa sześciokrotnie trwałość elektrolizerów i zmniejsza częstotliwość ich otwierania do jednego razu na 2÷3 lata. Częstotliwość otwierania elektrolizerów może być większa w przypadku elektrolizy chlorku potasu, zależnie od czystości dostępnej soli potasu [1].

Emisje rtęci mogą być również w znacznym stopniu redukowane dzięki wdrożonym praktykom dobrego gospodarowania rtęcią stosowanym przez chętny do jego stosowania personel. Najniższe wartości emisji rtęci stwierdzono w firmach posiadających właściwy i ściśle realizowany program czyszczenia i gospodarowania rtęcią.

Jeszcze innym źródłem emisji do powietrza jest odparowywanie rtęci zalegającej w urządzeniach oraz w budynku, np. w pęknięciach w podłodze oraz w porowatym betonie i ceglach.

Jak podał Euro Chlor [1], w roku 1997 emisje rtęci z hali elektrolizy w Europie Zachodniej mieściły się w zakresie 0,17÷1,93 g Hg/t zdolności produkcyjnej chloru.

Wydmuch z procesu

Wydmuch z procesu odnosi się do wszystkich gazowych strumieni, poprzez które rtęć może być emitowana do atmosfery, poza powietrzem z wentylacji hali elektrolizy oraz z wodorem, który także stanowi produkt elektrolizy. Jednym z najbardziej znaczących źródeł emisji rtęci jest czyszczenie zamknięć elektrolizerów na wejściu i wyjściu elektrolizera („zamknięć końcowych”). Obecnie są one zwykle podłączone do oddzielnego systemu wentylacyjnego.

Rtęć jest usuwana przez:

- wymywanie chloranem(I) (podchlorynem), chlorowaną solanką lub w reakcji tworzenia kalomelu, Hg₂Cl₂,
- stosowanie siarkowanego węgla drzewnego.

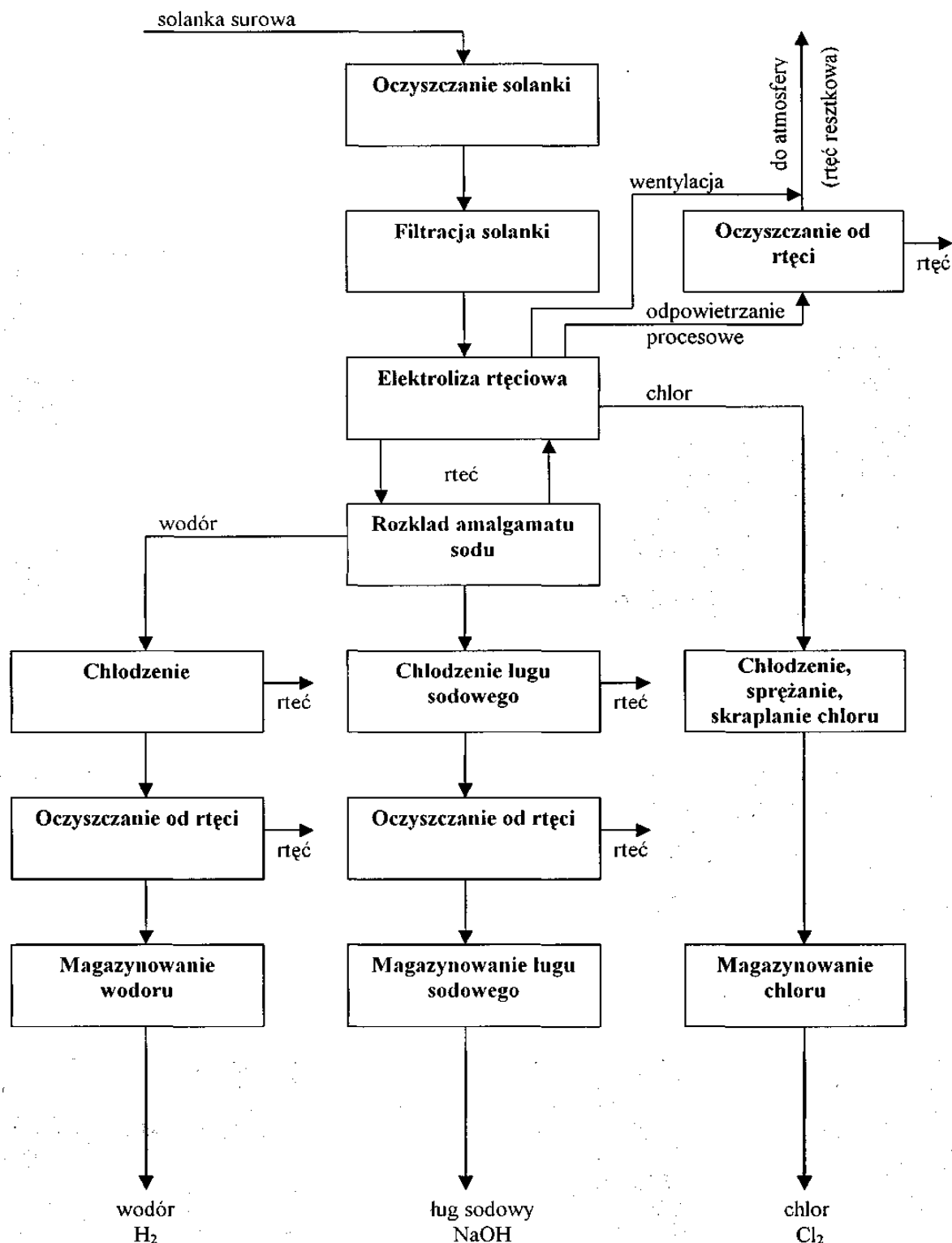
W istniejących instalacjach, zależnie od zastosowanej techniki usuwania, emisje rtęci z wydmuchu procesowego mogą być zredukowane do bardzo niskich poziomów.

Jak podał Euro Chlor [1], w roku 1997 emisje rtęci z wydmuchu procesowego mieściły się w zakresie 0,01÷1,0 g Hg/t zdolności produkcyjnej chloru.

Obieg solanki

Rtęć może być uwalniana w oparach z systemów solankowych, jeśli nie ma w niej czynników utleniających. Solanka zubożona z elektrolizerów rtęciowych zawiera normalnie do 25 ppm rtęci jonowej. Jest ona utrzymywana w tej formie poprzez regulację nie całkowitego odchlorowywania,

aby zachować resztkowe środowisko utleniające zabezpieczające przed tworzeniem się rtęci metalicznej i jej emisji do atmosfery z rozpuszczalników soli, resaturatorów solanki albo filtrów solanki oraz aparatury do oczyszczania solanki.



Rysunek 6.1. Źródła odpadów stałych w procesie rtęciowym

Ług sodowy po rozkładniku

Rtęć zawarta w ługu sodowym po rozkładniku (w zakresie od 2,5 do 25 mg Hg/dm³) może być emitowana z odpowietrzników, ze zbiorników przepływowych albo z odpowietrzników filtrów ługu, zależnie od typu rozkładników (pionowe mają bardzo mały przepływ) oraz temperatury. Ilości

rtęci uwalniane z tego źródła zostały ujęte w wartościach określających zawartość rtęci w wydmuchach procesowych.

Normalnie ług sodowy jest filtrowany przez warstwę węgla aktywnego w celu usunięcia rtęci przed jego transportem. Zazwyczaj stosowaną techniką, umożliwiającą uzyskanie niskich poziomów stężenia rtęci w ługu, jest użycie filtra płytowego z warstwą węgla aktywowanego. Wytworzony 50% ług sodowy po filtracji jest zazwyczaj kierowany bezpośrednio na rynek. Pozostałość rtęci po filtracji mieści się w zakresie od 0,009 do 0,05 g Hg/t zdolności produkcyjnej chloru [1]. Gdy wymagany jest ług sodowy stężony (100%), roztwór 50% jest zatężany w wyparce ługu po filtracji rtęci. Rtęć odparowuje z ługu w czasie obróbki cieplnej w wyparce.

Wodór produkowany w rozkładniku

Wodór tworzy się podczas egzotermicznej reakcji amalgamatu sodowego z wodą. Jest on określany jako „wodór mocny”, co wskazuje na wysokie stężenie rtęci. Opuszczając rozkładnik w temperaturze 90-130°C, strumień gazowego wodoru jest prawie nasycony rtęcią. Opary rtęci są porywane przez strumień procesowy wodoru i przechodzą przez wymiennik ciepła celem schłodzenia do temperatury otoczenia. Po ochłodzeniu opary rtęci skraplają się, a rtęć jest gromadzona. Jest ona odzyskiwana bezpośrednio jako metal już wewnątrz rozkładnika i może być zawracana. Wodór można sprężać i schładzać w celu dalszego zmniejszenia zawartości rtęci.

Szczególnie skuteczną metodą usuwania rtęci z wodoru wydaje się być metoda dwustopniowa (chłodzenie, a następnie obróbka chemiczna lub katalityczna). Wodór gazowy jest zwykle schładzany do 20°C za pomocą wymiennika ciepła, a następnie chłodzony do 5°C przy użyciu drugiego wymiennika ciepła (chłodzenie dwustopniowe). Ilość uwalnianej rtęci będzie zależna od tego, czy po stopniu schładzania przeprowadzana będzie reakcja z użyciem katalizatora (np. siarkowanego węgla). Zakres ten może zatem zmieniać się.

Następny strumień wodoru tworzy się w elektrolizerach rtęciowych podczas operacji mycia rtęci, przy jej wejściu do elektrolizera oraz wyjściu z elektrolizera. Jest on nazywany „wodorem słabym”. Ilości wodoru są tu znacznie mniejsze a wodór ten jest rozrzedzony powietrzem w celu utrzymania stężenia poniżej granic wybuchowości. Ten strumień wodoru również zawiera rtęć, która może być oddzielona przez dodanie chloru lub chloranu(I) (podchlorynu). Chlor reaguje z rtęcią tworząc Hg_2Cl_2 , który osadza się jako ciało stałe. Alternatywnie rtęć może być adsorbowana na węglu aktywnym. Oczyszczony gaz jest odprowadzany do atmosfery. Stanowiący pozostałość chlorek rtęci jest wymywany solanką, która reaguje z nim tworząc HgCl_4^{2-} . Jest on zawracany do instalacji elektrolizy, gdzie podczas elektrolizy kompleks HgCl_4^{2-} ulega rozkładowi i tworzy rtęć metaliczną oraz chlor. Jeśli wodór jest spalany jako paliwo to cała pozostała w wodorze rtęć jest emitowana do środowiska i z tego względu to źródło emisji nie powinno więc być pomijane.

Inne krótkotrwałe uwolnienia rtęci z instalacji rtęciowej

Rtęć z magazynu: Magazynowanie i transport materiału zanieczyszczonego rtęcią może prowadzić do dyfuzyjnych emisji rtęci z magazynów. Emisje zależą głównie od typu magazynu (otwarty czy zamknięty), temperatury magazynowania oraz ilości zanieczyszczonego rtęcią materiału znajdującego się w magazynie.

Rtęć z retorty odzyskowej: W retorcie do odzyskiwania rtęci odpad zawierający rtęć jest destylowany z parą wodną w celu zmniejszenia ilości rtęci w nim zawartej. Gaz kominowy opuszczający retortę zawiera małą ilość rtęci. W niektórych przypadkach gazy te przed wyemitowaniem są przepuszczane przez filtr odzysku rtęci; w innych - gazy kominowe są emitowane bezpośrednio do atmosfery. Emisje z retort do odzyskiwania rtęci powinny być kontrolowane w celu upewnienia się, że stężenia par rtęci są nieznaczne.

Emisje wodne

Emisje rtęci do ścieków obejmują rtęć oraz inne substancje w strumieniach ścieków, które są opisane w częściach dotyczących materiałów odprowadzanych z procesów pomocniczych.

Uwolnienia rtęci do ścieków są charakterystyczne dla technologii rtęciowej. Rtęć emitowana

do ścieków z urządzeń do elektrolizy solanki pochodzi z:

- procesu, np. kondensat z suszenia wodoru i z urządzeń do zateżniania ługu, wycieki i upust z oczyszczania solanki, eluat po wymianie jonowej z oczyszczania wody przemysłowej,
- wody myjącej z operacji czyszczenia elektrolizera: zamknięcia na wlocie i na wylocie,
- wody płuczącej z hali elektrolizy: czyszczenie podłóg, zbiorników, rur oraz aparatury zdemontowanej,
- wody płuczącej z powierzchni konserwacji poza halą elektrolizy, jeśli czyszczenie odbywa się przy użyciu wody.

Skażenie rtęcią wynika z rozprzestrzeniania się rtęci i dawniej praktykowanego składowania mułu grafitowego zawierającego to zanieczyszczenie wynikające ze stosowania anod grafitowych oraz z powodu oddziaływania na środowisko innych odpadów zawierających rtęć znajdujących się na terenie zakładów lub w ich pobliżu. Przez wiele lat rtęć była istotnym powodem tego zanieczyszczenia środowiska, ponieważ pewną jej ilość traci się w procesie. Przechodzi ona do powietrza, wody, produktów elektrolizy oraz odpadów. Rtęć zawarta w odpadach może się natomiast przedostawać do wody gruntowej. Dlatego operuje się terminem „toksyczność ekstrakcyjna” (EP toxicity). Termin ten odnosi się zarówno do charakterystyki odpadu, jak i do testu, przy czym test nazywany procedurą ekstrakcyjną jest przeznaczony do identyfikowania grupy odpadów, w których występuje prawdopodobieństwo wycieku do wody gruntowej składników toksycznych w stężeniach uznanych za niebezpieczne. Zgodnie z procedurą badawczą w ramach testu sporządza się wyciąg wodny z odpadów, który jest analizowany w celu określenia stężeń toksycznych. W przypadku rtęci, maksymalne stężenie w tym wyciągu wodnym może wynosić maksymalnie $0,2 \text{ mg/dm}^3$ [3].

Popluczyny pofiltracyjne oraz roztwór odpadowy z instalacji oczyszczania solanki

Zubożona solanka z elektrolizerów zawiera pewną ilość rtęci rozpuszczonej. Największa część tej rtęci jest ponownie zawracana do elektrolizerów. Część rtęci jest odprowadzana poprzez węzeł oczyszczania solanki w obiegu. Ściek ten jest normalnie oczyszczany w celu usunięcia rtęci przed odprowadzeniem do środowiska. Zanieczyszczone rtęcią placki filtracyjne są zwykle pompowane z zawierającymi rtęć ściekami do węzła oczyszczania, a powstały tam szlam jest destylowany w instalacji destylacyjnej, magazynowany lub przesyłany na składowisko.

Zanieczyszczona rtęcią woda z mycia zamknięć elektrolizera oraz z hali elektrolizy

Woda myjąca z zamknięcia na wlocie wypłukuje porwany ług z zawracanej rtęci. Woda ta zawiera rtęć, jednak może być używana jako woda zasilająca wprowadzana do rozkładnika. Woda myjąca z zamknięć na wylocie wypłukuje porwaną solankę z amalgamatu. Woda ta również zawiera rtęć, ale może być zawrócona i użyta ponownie do sporządzania solanki.

Kondensat z suszenia wodoru

Rtęć może być uwalniana podczas suszenia wodoru. Wodór, który tworzy się w rozkładniku, zawiera znaczne ilości wody oraz rtęci. Duża część tej wody skrapla się w trakcie chłodzenia wodoru. Kondensat zawiera rtęć, jednak (woda zdemineralizowana) może on być użyty jako woda zasilająca wprowadzana do rozkładnika.

Ług przefiltrowany

Przefiltrowany 50% ług sodowy zawiera pewną ilość rtęci. Ilości te wynoszą zwykle [1]: $8 \text{ } \mu\text{g Hg/dm}^3 \text{ NaOH}$ oraz $33 \text{ } \mu\text{g Hg/dm}^3 \text{ KOH}$ (średnia zawartość rtęci). Niewielkie ilości rtęci pojawiają się zatem w ściekach instalacji użytkowników tego ługu.

Zanieczyszczenie rtęcią ścieków deszczówki z instalacji rtęciowych

Występować mogą znaczne emisje rtęci z wodą odpływową. Gleba w wielu miejscach jest zanieczyszczona rtęcią wskutek osadzania się rtęci z emisji dyfuzyjnych oraz składowania w przeszłości zanieczyszczonych rtęcią odpadów. Rtęć przeciekając systematycznie przez glebę gromadzi się w wodzie odpływowej. Woda deszczowa jest zazwyczaj gromadzona i oczyszczana wraz z innymi strumieniami wody z instalacji. Niekiedy wpływa ona do systemów ściekowych.

Rtęć w strumieniach ścieków

Zanieczyszczone rtęcią strumienie ścieków ze wszystkich źródeł są gromadzone i najczęściej oczyszczane w instalacji oczyszczania ścieków. Ilość ścieku może być zredukowana poprzez filtrację i mycie szlamów w celu usunięcia rtęci przed wprowadzeniem kondensatu z powrotem do solanki. Ilość ścieków wynosi zwykle od 0,3 do 1 m³ na tonę chloru.

Stosuje się kilka procesów, które mogą oczyszczać zarówno solankę zubożoną, gdy opuszcza ona instalację, jak i wszystkie inne zawierające rtęć strumienie ścieków. W instalacji oczyszczania rtęć w solance zubożonej jest usuwana poprzez strącanie a następnie jest zawracana w solance.

Według Euro Chloru w roku 1998 uwolnienia rtęci do wody w poszczególnych instalacjach mieściły się w zakresie od 0,01 do 0,65 g Hg/t zdolności produkcyjnej chloru [1].

Tworzenie odpadów stałych

Jak to przedstawiono na rysunku 6.1, odpady stałe mogą powstawać w wielu punktach procesu. Należy odnotować, że na rysunku nie przedstawiono odpadów z oczyszczania ścieków. Zawierające rtęć odpady obejmują: szlamy z oczyszczania ścieków, substancje stałe wytwarzane podczas oczyszczania solanki (pozostałość pofiltracyjna), zużyty grafit z rozkładników, szlamy z filtrów ługu (zużyte elementy filtracyjne z filtracji roztworu ługu, takie jak filtry świecowe), itd.

Oczyszczanie solanki: Ilości strącanych substancji stałych są zależne od czystości soli użytej do sporządzenia solanki. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w procesie jednoprzejściowym oczyszczanie i filtrację solanki przeprowadza się przed elektrolizerem i kontakt szlamów pofiltracyjnych z rtęcią nie występuje.

Grafit z wypełnienia rozkładnika: Wypełnienie rozkładników pionowych (reaktorów, w których amalgamat rtęci ulega przemianie na ług sodowy i wodór z uwolnieniem wolnej rtęci) stanowią zwykle grafitowe granulki lub kulki grafitowe. Podczas normalnego zużycia następuje ścieranie się grafitu, a rozkładniki wymagają remontu i ponownego wypełniania co około 10 lat. Grafit, typowo zawierający 1÷10% rtęci, może być poddany destylacji. Ilość grafitu wynosi w przybliżeniu 1÷2 ton na każde 100 000 ton produkowanego Cl₂.

Pozostałości z retort: Proces destylacji może być stosowany dla większości materiałów zawierających rtęć metaliczną, takich jak środki do filtrowania ługu oraz grafit z rozkładnika, szlamy z zasobników, itd. Odzyskiwana rtęć jest destylowana. Materiały stałe po tym procesie zawierają typowo od mniej niż 10 do 200 mg Hg/kg. W niektórych przypadkach ilość ta może wzrastać do około 1000 mg Hg/kg. W normalnych okolicznościach ilość pozostałości stałych z retorty będzie określana przez objętość ciał stałych z filtracji ługu, najczęściej około 5 ton na 100 000 ton produkcji Cl₂, jednak retorty są często używane cyklicznie w kampaniach produkcyjnych. Ilość ta może być w znacznym stopniu zwiększona w rezultacie działań specjalnych, takich jak odzyskiwanie z zasobników lub czyszczenie zbiornika ściekowego.

Pozostałe odpady stałe związane z procesem to:

- substancje stałe z filtracji ługu,
- grafit i węgiel aktywny z oczyszczania strumieni gazowych.

Odpady z konserwacji, odnawiania i likwidacji: Ze względu na ich naturę zarówno ilość jak i charakter tych odpadów może być w wysokim stopniu zmienny. Materiały mogą obejmować zakres od rękawic ochronnych do tysięcy ton cegieł z likwidacji i burzenia hal elektrolizy.

Rtęć zawarta w produktach

Wodór i ług sodowy z chloro-alkalicznych instalacji rtęciowych zawierają pewną ilość rtęci. Poziom rtęci w chlorze jest nieistotny, tzn. mniejszy niż 0,001 g Hg/tonę Cl₂. W przypadku tego produktu żadne procesy usuwania rtęci nie są stosowane, ślady rtęci w chlorze mogą być spowodowane obecnością rtęci w kwasie siarkowym używanym do suszenia chloru. Jeśli chodzi o wodorotlenki sodu i potasu, jak również wodór, wymagane są procesy oczyszczania od rtęci przed sprzedażą produktu. W porównaniu z innymi produktami najważniejsza jest zawartość rtęci w wodorotlenkach sodu i potasu.

Obliczanie bilansu masowego rtęci [1]

Niezmienne istotna jest stała kontrola wielkości emisji rtęci na każdej z możliwych dróg.

Wartości rejestrowane: Odnośnie ilości rtęci wyprowadzanej do środowiska przez instalacje przemysłowe, wartości te są wyrażane i rejestrowane raczej w stosunku do zdolności produkcyjnej chloru niż produkcji rzeczywistej. Jest to charakterystyczne dla sektora rtęciowego przemysłu chloro-alkalicznego. Ze względu na charakter procesu elektrolitycznego, emisje rtęci nie są powiązane z produkcją w sposób liniowy. Większość emisji pochodzi z hali elektrolizy, w której wartość bezwzględna jest w znacznie większym stopniu związana z wyposażeniem, konstrukcją instalacji, wymaganiami związanymi z konserwacją, ciśnieniem oraz temperaturą komory elektrolizy i rozkładnika. Można założyć z całą pewnością, że gdyby połowa elektrolizerów została wyłączona to ilość rtęci zmniejszyłaby się tylko nieznacznie. Przemysł podaje dwa główne powody rejestrowania emisji rtęci w odniesieniu do zdolności produkcyjnej chloru. Pierwszy jest ekonomiczny, a drugi techniczny. Ze względów ekonomicznych zawsze preferowane będzie eksploatowanie wszystkich elektrolizerów instalacji nawet przy niższym obciążeniu, ponieważ jest to najtańszy sposób eksploatacji oraz minimalizowania kosztów. Jest to szczególnie prawdziwe w państwach, w których taryfy za energię elektryczną mogą w znacznym stopniu zmieniać się w ciągu roku, a nawet dnia. Prowadzenie operacji przy niższych gęstościach prądu jest tańsze niż wyłączanie części elektrolizerów.

Drugim powodem jest schemat obwodu elektrycznego. Prostownik jest przeznaczony dla pewnego napięcia nominalnego, a wyposażenie elektryczne może nie nadążać za wielkością spadku napięcia, zwłaszcza w procesach, w których stosowana jest kombinacja technologii przeponowej i rtęciowej albo rtęciowej i membranowej. W Europie jednak zarejestrowane wartości odnoszą się do 90% wydajności eksploatacyjnej [1]. Przemysł informuje również, że wartości dotyczące produkcji, z podziałem na poszczególne instalacje, są danymi tajnymi ze „względów konkurencyjnych”.

Bilans masowy rtęci [1]

W przypadku sporządzania bilansu rtęci wprowadzanej do instalacji i wychodzącej z niej, jest on często dodatni lub, od czasu do czasu, ujemny. W roku 1998 różnice w stosunkach do równowagi, dla poszczególnych instalacji, mieściły się w zakresie od -35 do +35 g Hg/t produkcji chloru [1]. Rtęć w głównej mierze podlega cyrkulacji w procesie, jednak pewna jej ilość gromadzi się w urządzeniach, a pewna część jest tracona w procesie i przechodzi do powietrza, wody, odpadów oraz produktów. Metodologia sporządzania bilansu rtęci w instalacji chloro-alkalicznej jest określona w [Euro Chlor Env.Prot.12, 1998]. Wskazówki te zostały przyjęte przez OSPARCOM do sporządzania corocznych raportów strat rtęci, natomiast firmy muszą określać przypadki odstąpienia od tych wskazówek. Dokładny bilans zależy od dokładności pomiaru zapasu rtęci w elektrolizerach. W przypadku użycia wskaźnika promieniotwórczego zapas rtęci w elektrolizerze może być zmierzony z dokładnością do 0,5%. Przy średnim zapasie 1,8 kg Hg/tonę produkcji chloru odpowiada to ilości 9 g Hg/tonę produkcji chloru.

Różnica w bilansie rtęci jest również spowodowana gromadzeniem się rtęci wewnątrz rur, zbiorników, łapaczek oraz w ściekach i szlamach, aż do uzyskania pewnego stanu równowagi. Euro Chlor zaleca czyszczenie tego typu urządzeń, gdzie jest to tylko możliwe, bezpośrednio przed sporządzaniem bilansu (pewna firma znalazła podobno 10 ton rtęci w chłodni wody stosowanej do chłodzenia wodoru). Rtęć odzyskuje się często podczas likwidacji hal z elektrolizerami rtęciowymi.

Z powodu trudności w rejestrowaniu i dokładnym śledzeniu rtęci opuszczającej instalacje oraz aby uniknąć dyskusji odnośnie wiarygodności bilansu, można zaproponować:

- prowadzenie okresowo rygorystycznej i dokładnej kontroli emisji przez strony trzecie,
- optymalizację recyklingu rtęci w każdym stadium procesu; w szczególności możliwy powinien być ekstensywny recykling rtęci w odpadach stałych,
- przyjęcie uznanej standardowej metodologii przeprowadzania bilansu rtęci.

6.1.2.2 Emisje z procesu przeponowego

W ciągu ostatnich dwudziestu lat wszystkie instalacje przeponowe w krajach Europy

Zachodniej i tak samo instalacje diafragmowe w Polsce przestały stosować anody węglowo-grafityzowane oraz przepony czysto azbestowe na korzyść anod metalowych i przepon modyfikowanych, które są odporne na korozję. Stosowane przepony zatykały się cząsteczkami grafitu i musiały być wymieniane, co kilka miesięcy. Stosowanie zestawów anodowych grafitowo-ołowiowych (anody grafitowe zatopione w ołowiu) oraz przepon czysto azbestowych powodowało gromadzenie się ołowiu, azbestu oraz chlorowanych węglowodorów w ściekach z obróbki chloru i ługu sodowego. Sole ołowiu oraz chlorowane węglowodory tworzyły się w wyniku korozji anod a cząsteczki azbestu powstawały wskutek rozpadu stosowanej przepony. Obecnie stosowane przepony modyfikowane są wykonywane z mieszaniny włóknistego azbestu chrozotylowego i włókien PTFE (teflonu). Zużycie azbestu na tonę zdolności produkcyjnej chloru wynosi ok. 120 g.

Dyrektywa WE 87/217, dotycząca zapobiegania i zmniejszania zanieczyszczenia środowiska przez azbest, została opracowana w celu określenia etapów tego zmniejszania i zapobiegania zanieczyszczeniu, ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska oraz uzupełniania istniejących środków. Dyrektywa dotyczy zrzutów z wszystkich instalacji, w których stosuje się rocznie więcej niż 100 kg surowego azbestu, co ma miejsce w przypadku instalacji chloro-alkalicznych stosujących technologię przeponową. Postanowienia nabrały mocy prawnej 31 grudnia 1988 dla wszystkich nowopowstających instalacji oraz 30 czerwca 1991 w odniesieniu do instalacji istniejących. Ustalono granice celem zapewnienia, aby stężenie azbestu zawartego w powietrzu nie przekraczało $0,1 \text{ mg/m}^3$ uwalnianego powietrza (powietrza z przewietrzania). Jeśli chodzi o środowisko wodne, istnieje ogólne wymaganie, aby zapewnić, że w stopniu, w jakim będzie to wykonalne, będzie się zapobiegać zrzutom azbestu i będzie się je redukować u źródła.

Emisje do powietrza: Emisje do powietrza obejmują azbest oraz przypadkowe emisje chloru z elektrolizerów i innych urządzeń - w procesowych gazach resztkowych. Inne emisje z urządzeń pomocniczych zostały opisane w odpowiednich paragrafach.

Azbest: Emisje do powietrza mogą występować podczas wytwarzania diafragm. Dużymi potencjalnymi źródłami emisji do powietrza są operacje związane z przemieszczaniem i otwieraniem worków, jak również usuwaniem zużytego azbestu oraz potencjalne przypadkowe uwolnienia azbestu podczas transportu, rozładowywania i magazynowania.

Na obszarze utrzymania hali elektrolizy wyróżnić można trzy źródła emisji azbestu:

- sprężarka gazu odlotowego,
- piec suszący - gaz odlotowy,
- gaz odlotowy pomieszczenia wagowego azbestu.

Przemysł szacuje, że stężenie włókien na obszarze utrzymania hali elektrolizy powinno być mniejsze niż $100\,000 \text{ włókien/m}^3$.

Jak obliczono, emisje azbestu z pieca do spiekania przepon wynoszą około 5 g na rok, co w instalacji o zdolności produkcyjnej 140 000 ton chloru rocznie odpowiada emisji 0,036 mg azbestu na tonę produkowanego chloru.

Włókna suchego azbestu, jeśli w procesie przeponowym nie postępuje się z nimi prawidłowo, mogą powodować poważne problemy zdrowotne. Szkodliwość azbestu dla zdrowia wynika głównie z postaci, w jakiej występuje (najgroźniejszy jest w formie pyłu tzw. włókienek respirabilnych, o średnicy mniejszej niż $3 \mu\text{m}$ i długości powyżej $5 \mu\text{m}$ unoszących się w powietrzu, które łatwo dostają się do pęcherzyków płucnych i pozostają w nich na zawsze). Włókna azbestowe są cienkimi i ostrymi kryształkami, które mogą rozdzielić się na jeszcze cieńsze. Ze względu na swoje właściwości fizyczne azbest jest uważany za rakotwórczy. Pył drobnych włókienek azbestu, których średnica jest wielokrotnie mniejsza od rozmiarów pojedynczych komórek tkanki płucnej, może powodować uszkodzenie jądra komórkowego i rozwój nowotworu. Włókna są nierozpuszczalne w płynach ustrojowych i z łatwością przenikają przez błony komórkowe. Do ciała ludzkiego mogą się one przedostać poprzez oddychanie lub połykanie. Stwierdzone, ponad wszelką wątpliwość, rakotwórcze oddziaływanie włókien azbestu na tkankę płucną spowodowało działania zmierzające do ograniczenia jego stosowania, zaprzestania produkcji wielu wyrobów z jego udziałem i wycofania wyrobów już wyprodukowanych.

Emisje wodne: Strumienie ścieków z procesu przeponowego pochodzą głównie ze skraplacza podczas odparowywania ługu sodowego, suszenia chloru oraz oczyszczania solanki zawierającej sól odzyskaną z wyparek.

Pod koniec okresu trwałości eksploatacyjnej przepony azbest jest usuwany z katody za pomocą strumienia wody pod wysokim ciśnieniem. Azbest jest splukiwany przy użyciu wody płuczającej i może być wyłapywany i usunięty do specjalnych składowisk wyrobów azbestowych. Do usuwania azbestu z wody płuczającej używa się filtrów; może być użyta w tym celu prasa filtracyjna. Zarejestrowane emisje podają wartości równe 30 mg/dm^3 lub niższe.

Wytwarzanie odpadów: Odpady stałe z procesu przeponowego obejmują odpady wytwarzane podczas oczyszczania solanki oraz wybrakowane i wyłomowane części elektrolizerów łącznie z pokrywami, orurowaniem oraz zużytymi przeponami.

Azbest z zużytych przepon: W nowoczesnych chloro-alkalicznych instalacjach przeponowych przepony azbestowe mają trwałość użytkową około 1 roku. Po tym okresie elektrolizer jest wyłączany, a stary azbest usuwany z katody. Rejestrowane wartości mieszczą się w zakresie od 0,09 kg stałych pozostałości na tonę produkcji chloru do 0,2 kg na tonę produkcji chloru. Wartością średnią odnotowaną przez przemysł jest 0,12 kg azbestu na tonę produkcji chloru.

Wyrzucane części elektrolizerów są albo umieszczane na składowisku na miejscu, albo wysyłane poza teren w celu składowania lub likwidacji, zależnie od legislacji danego państwa.

6.1.2.3 Emisje z procesu membranowego

Emisje z instalacji chloro-alkalicznych stosujących technologię membranową są powiązane z dokładniejszym oczyszczaniem solanki niezbędnym w elektrolizie membranowej oraz odpadów stałych pochodzących z zużywanych membran. Emisje pochodzące z procesów pomocniczych są opisane w odpowiednich paragrafach.

Emisje wodne: Ścieki z procesu membranowego pochodzą z odparowywania ługu, suszenia chloru oraz wody myjącej z żywicy jonowymiennej stosowanej do oczyszczania solanki. Aby uniknąć gromadzenia się zanieczyszczeń w instalacjach membranowych zazwyczaj stosuje się upust z obiegu solanki. Emisje te są opisane w części odnoszącej się do procesów pomocniczych.

Tworzenie się odpadów: Odpady tworzą się podczas wtórnego oczyszczania solanki i obejmują zużyte materiały takie jak warstwa wstępna oraz materiał korpusu wykonany z celulozy. Szlam z urządzenia oczyszczającego solankę składa się głównie z alfa-celulozy zanieczyszczonej wodorotlenkiem żelaza i krzemionką. Instalacje membranowe odnotowują ilości szlamów pochodzące z usuwania zanieczyszczeń twardości wody (zmiękczenia solanki) wynoszące 600 g/t. Żywice jonowymienne służące do dogłębnego (wtórnego) oczyszczania solanki są bardzo rzadko wymieniane. Są one jednak regenerowane około 30 razy w roku.

Zużyte membrany oraz uszczelki z elektrolizerów membranowych stają się odpadem po upływie okresu ich trwałości użytkowej. Membrany mają trwałość od 2 do 4 lat. Szacuje się, że odpad z uszczelki i membrany elektrolizera wynosi około 60 g na tonę produkowanego chloru (dane z jednej instalacji membranowej). Podawane są także inne wartości, nawet 3,3 g/t w odniesieniu do uszczelki oraz zużytych membran [1].

6.1.2.4 Emisje z procesów pomocniczych

Emisje z rozładowywania i magazynowania soli: Sól jest zwykle przechowywana na powierzchniach zamkniętych, czasem wyposażonych w dach, aby zabezpieczyć ją przed wydmuchiowaniem poza teren. Instalowane są również systemy ochronne zabezpieczające solankę przed zanieczyszczeniem, zwłaszcza w przypadku deszczu, lub gdy magazyn jest zlokalizowany blisko wód powierzchniowych albo gruntowych.

Emisje z obiegu solanki: Tabela 6.4 przedstawia różne czynniki chemiczne, które są stosowane do oczyszczania solanki przed elektrolizą. Zużycie chemikaliów w poszczególnych

instalacjach zmienia się zależnie od zanieczyszczeń solanki oraz typu i wrażliwości środowiska lokalnego, do którego następuje wydmuch.

Jak wyjaśniono w rozdziale 5, aby utrzymać zanieczyszczenia na akceptowalnych poziomach wymagane jest oczyszczanie solanki przez regulację pH, strącanie, koagulację oraz filtrowanie przepływu pełnego lub strumienia bocznego solanki. Elektrolizery membranowe i rtęciowe mogą wykorzystywać solankę zawracaną wymagającą odchlorowywania. W technologii membranowej oczyszczanie solanki jest wyjątkowo ważne ze względu na wymaganą trwałość oraz wysoką skuteczność membran. Wymagane jest zatem, aby zanieczyszczenia były usuwane w urządzeniach z żywicą jonowymienną, która następnie wymaga regeneracji przez przemywanie ługiem sodowym i kwasem. Niektóre instalacje stosują sól krystalizowaną próżniowo, która jest najbardziej czystą formą soli (ale też najdroższą) i z tego powodu posiadają uproszczony stopień oczyszczania solanki. Ilości tworzących się odpadów są zależne od czystości używanej soli, stosowanej technologii (rtęciowej, przeponowej, membranowej), sposobu oczyszczania (czynniki chemiczne, media) oraz tego, czy solanka jest zawracana ponownie, czy stanowi odpad. Szlamy solankowe są jednym z największych strumieni odpadowych w przemyśle chloro-alkalicznym.

Emisje do powietrza: Nieplanowana i zmienna emisja dwutlenku węgla jest możliwa w każdej z wszystkich trzech technologii chloro-alkalicznych. Dwutlenek węgla jest emitowany ze zbiorników do zakwaszania solanki wskutek rozpadu jonów węglanu i wodorowęglanu na wodę i dwutlenek węgla. Jony węglanu i wodorowęglanu pochodzą z dodatkowych substancji chemicznych stosowanych w stadium oczyszczania. Dwutlenek węgla albo uwalnia się z solanki i jest emitowany do atmosfery, albo jest wprowadzany do jednostki niszczenia chloru, zależnie od obecności w solance. Przewiduje się, że stężenie węglanu i wodorowęglanu jest mniejsze, jeśli zubożona solanka jest zawracana i ponownie nasycana solą stałą (elektrolizery membranowe i rtęciowe). Emisja CO₂ spowodowana zakwaszaniem solanki wynosi około 1,2 kg na tonę produkowanego chloru.

Jeśli stosowana jest technologia rtęciowa, mogą wystąpić emisje rtęci z resaturatorów solanki i roztwarzalników soli, jeśli nie są używane czynniki do utleniania rtęci w solance.

Emisje do wody: W tabeli 6.5. podano zsumowane główne substancje odprowadzane z obiegu solanki z użyciem procesu recyrkulacji (z wyjątkiem rtęci, która jest opisana w części odnoszącej się do emisji wodnych z procesu rtęciowego).

Tabela 6.5.: Zanieczyszczenia odprowadzane do wody z obiegu solanki w procesie stosującym recyrkulację solanki [1]

Substancja	Emisja w kg/tonę zdolności produkcyjnej chloru
Siarczany	0,3÷0,7 (sól próżniowa) - ściśle zależy od czystości wprowadzanej soli 15 (sól kamienna)
Chlorki	4÷25
Wolne utleniacze	0,001÷1,5 ^{*)} – zwykle oczyszczane przed zrzutem
Chlorany	0,14÷4 ^{*)}
Metale	Zależy od czystości wprowadzanej soli
Chlorowane węglowodory (mierzone jako EOX)	0,03-1,16 ^{***)} g /t produkcji Cl ₂

^{*)} Wartość wyższa jest z instalacji, która niszczy wyprodukowany chloran(I) (podchloryn) w jednostce do niszczenia chloru, a pozostałą ciecz odprowadza. W tym przypadku rejestrowana jest wartość 1,5 kg/t produkcji chloru.

^{**)} Wartości będą zależne od obecności lub braku rozkładnika chloranu.

^{***)} Wartość wyższa z instalacji, która niszczy wyprodukowany chloran(I) w jednostce do niszczenia chloru, a pozostałą ciecz odprowadza. W tym przypadku rejestrowana jest wartość 1,16 g/t produkcji chloru.

Siarczany: Solanka z elektrolizy jest zwykle oczyszczana w celu obniżenia stężenia siarczanu lub chloranu sodu. Źródłem siarczanów w solance jest stosowana sól. Mają one negatywny wpływ na proces elektrolizy (uszkadzają powłokę anodową), a ich poziom jest dokładnie kontrolowany. Normalnie wykonuje się to przez upust z systemu oczyszczania solanki w procesach rtęciowych i membranowych oraz przez usuwanie z wyparki ługu w instalacjach przeponowych. Odnotowane

wartości wykazują, że niezależnie od zdolności produkcyjnej instalacji odprowadzenia siarczanów mieszczą się w zakresie od 0,3 do 0,7 kg na tonę produkowanego chloru, jeśli stosowana jest sól próżniowa (co odpowiada około 34 tonom rocznie przy produkcji 100 000 t), oraz około 15 kg na tonę produkowanego chloru, jeśli stosowana jest sól kamienna. Zależnie od miejsca lokalizacji instalacji zrzut ten może być rozpatrywany jako powodujący problemy z ochroną środowiska.

Chlorki: Około 3÷4% oczyszczanej solanki odprowadza się, aby uniknąć gromadzenia się niepożądanych składników. Strumień ten może zawierać wysokie stężenie chlorków i zwykle po oczyszczaniu w celu usunięcia wolnych utleniaczy jest on odprowadzany do wody. Emisje te mieszczą się w zakresie 4÷20 kg/t produkowanego chloru. Przedział ten jest związany z jakością wody gdyż wyprowadzanie tej soli może mieć wpływ na odbiorcę wody w miejscu spustu tej soli.

W przypadku procesu, w którym stosuje się solankę odpadową, 50÷70% solanki oczyszcza się, a odprowadzenia wynoszą około 2000 kg/tonę produkowanego chloru.

Wolne utleniacze: Wolne utleniacze stanowią chlorowcowane składniki o wysokiej reaktywności: Cl_2 , Br_2 , ClO^- , BrO^- oraz NH_xBr_y . Są one toksyczne dla fauny i flory środowiska wodnego i mogą znaleźć się w strumieniach wodnych, które były w bezpośrednim kontakcie z chlorem i bromem. Chlorowany odciek z oczyszczania solanki jest zwykle oczyszczany przed wprowadzeniem do środowiska do stężenia 10 mg/dm^3 . Odprowadzanie wolnych utleniaczy jest wyższe w przypadku instalacji, w których niszczy się wyprodukowany chloran(I) (podchloryn) w jednostce do niszczenia chloru i odprowadza do ścieków powstały roztwór, który może zawierać znaczne ilości wolnych utleniaczy.

Chlorany i bromiany: Głównymi źródłami chloranów i bromianów są odcieki z oczyszczania solanki, a czasem również strumienie wody, które były oczyszczane celem rozłożenia wolnych utleniaczy do mniej reaktywnych chloranów(V) i bromianów(V). Chlorany(V) (ClO_3^-) oraz (w znacznie mniejszym zakresie) bromiany(V) (BrO_3^-) są tworzone jako produkty uboczne podczas elektrolizy. Chlor może reagować z anionami hydroksylowymi (OH^-) tworząc chloran(V), natomiast brom może reagować z anionami hydroksylowymi (OH^-) tworząc bromian(V). Ze względu na zawracanie solanki ilość tych składników zwiększa się. Chlorany(V) i bromiany(V) są związkami niepożądanymi w procesie, ponieważ ich obecność zmniejsza rozpuszczalność wprowadzanej soli. Zwykle podejmuje się działania, aby utrzymać niski poziom chloranów(V) (zazwyczaj poniżej 10 g/dm^3 w solance zasilającej). Aby utrzymać ten poziom, należy prowadzić proces w środowisku kwaśnym (około $\text{pH} = 2$). Jeśli ta opcja nie zostanie wybrana dla procesu i stosowane jest wyższe pH, do usuwania chloranu(V) przed oczyszczaniem solanki może być konieczny rozkładnik chloranu(V). Odnotowane stężenie wynosi $5\div 10 \text{ g/dm}^3$, jeśli rozkładnik chloranów nie jest stosowany oraz około $1\div 2 \text{ g/dm}^3$ po rozkładzie. Właściwe emisje mieszczą się w zakresie od 0,14 do 1 kg na tonę produkowanego chloru. Chloran(V) jest mniej reaktywny niż chlor i ma niższą toksyczność dla flory i fauny wodnej. Bromian(V) jest związkiem reaktywnym, jednak w niewielkich ilościach jest obecny, ponieważ brom występuje jako zanieczyszczenie soli. Wielkości emisji bromianów są zwykle 10÷100-krotnie mniejsze niż chloranów. W odniesieniu do chloranów(V) i bromianów(V) szczególnie istotne są instalacje, które nie wykorzystują chloranu(I) (podchlorynu) wytworzonego z zawierających chlor gazów odpadowych i niszczą go przez ogrzewanie do 70°C oraz zakwaszanie do pH 6 lub 7. W takim przypadku wolne utleniacze są rozkładane do reaktywnego chloranu(V). Wartość 4 kg chloranu(V) na tonę produkowanego chloru została odnotowana dla instalacji stosującej termiczne niszczenie podchlorynu, natomiast ilość bromianu mieściła się w zakresie od 0,22 do 550 g na tonę produkowanego chloru.

Metale: Solanka zawiera pewną ilość rozpuszczonych soli metali: niklu, cynku, żelaza, miedzi, zależnie od stosowanej soli. W przypadkach dodawania środka przeciwzbrylającego (żelazocyjanków) do soli stałej w celach dogodnego transportowania, załadowywania oraz rozładowywania stanowi dodatkowe źródło żelaza. Część tego żelaza jest usuwana przez upust z oczyszczania solanki, chociaż większa część jest wytrącana jako wodorotlenek żelaza, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i

usuwana podczas filtrowania solanki. Ilości odprowadzonego żelaza w instalacjach rtęciowych stosujących sól próżniową wynoszą około 100 ppb. W przypadku instalacji membranowych do zabezpieczania przed związkami kompleksowymi żelaza konieczne może być urządzenie rozkładcze. Uwalniane ilości żelaza wynoszą po rozkładzie od około 30 do 40 ppb.

W elektrolizerach rtęciowych należy unikać metali, ponieważ nawet śladowe ich ilości mogą powodować uwalnianie się niebezpiecznych ilości wodoru i dla cynku ma wartość 0,6 mg/tonę, która jest blisko lub poniżej granicy wykrywania.

Drugi stopień oczyszczania solanki, który jest niezbędny w technologii membranowej, wymaga stosowania jonowymiennych środków oczyszczających solankę. Podczas regeneracji wymiennicy wraz z wodą odpadową uwalniane są niewielkie ilości metali. W chloro-alkalicznej instalacji membranowej odnotowuje się pewne emisje metali z regeneracji jonitów oczyszczających solankę. Najwyższe wartości odnosiły się do niklu (150 mg/t produkcji chloru, odpowiadające uwalnianiu 40 kg/rok), miedzi i cynku (55 mg/t produkcji chloru dla każdego z tych metali, odpowiadające uwalnianiu 15 kg/rok) oraz chromu (37 mg/t, co odpowiada 10 kg/rok).

Chlorowane węglowodory: Chlorowane węglowodory ($C_xCl_yH_z$) są tworzone w elektrolizerze w reakcji między organicznymi substancjami zanieczyszczającymi a wolnymi utleniaczami. Chlor atakuje jedno lub więcej wiązań C-H i tworzone jest wiązanie C-Cl. Przykładami chlorowanych węglowodorów, które można znaleźć w ścieku instalacji chloro-alkalicznych, są chloroform (CCl_3H), dichlorometan (CCl_2H_2), czterochlorek (tetrachlorek) węgla (CCl_4), tetrachloroetylen (C_2Cl_4). Można również znaleźć inne chlorowane i bromowane związki.

Emisje chlorowanych węglowodorów z instalacji chloro-alkalicznych zmniejszyły się znacznie po przejściu z anod grafitowych na metalowe. Uwalniane ilości chlorowanych węglowodorów są normalnie niskie, jednak mogą być wyższe w przypadku instalacji, które niszczą wytworzony chloran(I) w jednostce do niszczenia chloru i odprowadzają powstały roztwór. Stwierdzono, że odprowadzane do wody sumaryczne ilości tych składników (mierzonych jako ekstrahowalne substancje chloroorganiczne) mieściły się w zakresie od 0,03 do 1,16 g/t produkcji chloru, w którym to przypadku wartość wyższa pochodzi z instalacji z niszczeniem chloranu(I).

Tworzenie się (powstawanie) odpadów

Szlamy z filtracji solanki: Ilość szlamów z filtracji solanki zależy głównie od wprowadzanej soli. Wytrącane sole stosowane do oczyszczania solanki są usuwane z solanki w zespole filtracyjnym lub odstojniku. Szlam jest zwykle usuwany w sposób nieciągły przez płukanie słabym roztworem kwasu solnego. Kwas powoduje rozpuszczanie się osadu i ze ściekiem może być odprowadzany stosunkowo nieszkodliwy roztwór. Pozostały placek składa się głównie z węglanu wapnia i wodorotlenku magnezu, w niektórych przypadkach siarczanu baru oraz, dla procesu rtęciowego, rtęci. W przypadku instalacji stosujących sól próżniową zarejestrowane ilości szlamów z oczyszczania solanki mieszczą się w zakresie 120÷775 g/t produkowanego chloru (tzn. 12÷77 ton szlamów rocznie przy rocznej produkcji chloru 100 000 ton Cl_2).

W przypadku instalacji stosujących sól kamienną, na każdą tonę produkowanego chloru wytwarza się średnio około 30 kg szlamów solankowych (tzn. 3000 ton szlamów na rok przy rocznej produkcji chloru 100 000 ton Cl_2). W procesie membranowym technologia wymaga bardziej rygorystycznego oczyszczania solanki, w związku z czym szlamów jest nieco więcej a usuwanie szlamu z filtra jest ważniejsze.

W procesie rtęciowym szlamy z filtracji solanki zawierają rtęć.

Emisje z produkcji chloru gazowego, chłodzenia, suszenia, skraplania oraz magazynowania

Emisje do powietrza obejmują emisje niezorganizowane dwutlenku węgla oraz chloru z procesu, z jednostki niszczenia chloru oraz z przesyłania i magazynowania chloru. Proces oczyszczania i skraplania zanieczyszczonego chloru gazowego w kilku instalacjach w Europie wiąże się z użyciem czterochloru węgla, który jest w dużym stopniu odzyskiwany lub spalany.

Skraplana woda z chłodzenia jest zwykle zwracana jako uzupełnienie solanki, chociaż niektóre instalacje łączą ten strumień ze strumieniami odpadowymi przed oczyszczaniem. Reszta

pary wodnej jest usuwana podczas suszenia chloru gazowego stężonym kwasem siarkowym. Zużyty kwas siarkowy jest przesyłany z powrotem do sprzedającego, zwracany lub usuwany.

Emisje do powietrza

Dwutlenek węgla: Niewielkie ilości dwutlenku węgla są uwalniane z przestrzeni anodowej razem z chlorem. Podczas skraplania chloru, dwutlenek węgla (oraz N_2 , O_2 i H_2) pozostają w fazie gazowej i w końcu są wydmuchiwane z systemu wraz z niewielką ilością chloru. Ten strumień odpadowy jest zwykle obrabiany w jednostce niszczenia chloru. Część dwutlenku węgla, która nie jest absorbowana w jednostce niszczenia chloru, jest emitowana do atmosfery.

Chlor: Ze względu na to, że chlor jest gazem niebezpiecznym, podejmuje się szczególne środki ostrożności, aby uniknąć jego emisji z procesu oraz z przesyłania i magazynowania. W związku z tym emisje chloru gazowego do atmosfery są zasadniczo niskie, a źródła potencjalnych znacznych emisji są zwykle połączone z jednostką niszczenia chloru.

Emisje gazów nieulegających skraplaniu

Chlor jest skraplany w kilku stopniach chłodzenia i sprężania. Gazy (H_2 , O_2 , N_2 i CO_2) w strumieniu procesowym wykazują tendencje do skupiania się w fazie gazowej. Z tego powodu skraplanie chloru gazowego przewiduje ujście dla gazów nieulegających skraplaniu. Zawartość chloru w tych nieulegających skraplaniu gazach mieści się w zakresie od 1 do 8% produkowanego surowego chloru gazowego. Nieulegające skraplaniu gazy są kierowane do systemu, takiego jak jednostka absorpcji i niszczenia chloru lub do wytwarzania HCl , $FeCl_3$ albo chlorku etylenu, co pozwala uniknąć ich emisji do atmosfery.

Emisje podczas chłodzenia chloru gazowego

Podczas kondensacji wody w surowym chlorze gazowym kondensat nasycza się gazowym chlorem. Kondensat jest zwykle przesyłany przez kolumnę z wypełnieniem, w której chlor jest odpędzany z cieczy za pomocą pary wodnej lub powietrza. Aby zwiększyć skuteczność kolumny stosowanej do odpędzania chloru często dodawany jest kwas solny. Zawierające chlor opary są przesyłane z powrotem do rurociągu zbiorczego chloru surowego lub kierowane do jednostki niszczenia chloru. Z zasady unika się jakiegokolwiek emisji chloru do atmosfery.

Emisje z jednostki niszczenia chloru

Większość instalacji chloro-alkalicznych posiada jednostkę niszczenia chloru, która niszczy chlor obecny w gazach odpadowych. Najbardziej pospolitym sposobem niszczenia chloru jest przesłanie go do jednostki produkcji podchlorynu oraz do jednostki produkcji kwasu solnego. Emisje właściwe mieszczą się w zakresie $0,5 \div 2$ g Cl_2 na tonę zdolności produkcyjnej chloru.

Podczas normalnej eksploatacji instalacji chloro-alkalicznej produkowany podchloryn może być sprzedawany. Gdy jednostka produkcji podchlorynu musi obsługiwać duże ilości chloru w krótkim okresie czasu (w przypadku uwolnienia chloru wskutek wadliwego działania urządzenia), wyprodukowany chloran(I) (podchloryn) zwykle nie jest zgodny ze specyfikacjami produktu. W takim przypadku niezgodny ze specyfikacją podchloryn jest albo niszczony na miejscu i odprowadzany ze ściekiem, albo odprowadzany i przerabiany w innym miejscu.

Emisje z magazynu i ładowania

Emisje z magazynowania i przesyłania chloru pochodzą z powietrza wentylacyjnego podczas załadunku i rozładunku zbiorników, naczyń, pojemników oraz podczas odpowietrzania awaryjnego. W normalnych sytuacjach emisje wynoszą około 5 ppm. Mówiąc ogólnie, odprowadzane gazy zawierające chlor są gromadzone i kierowane do jednostki niszczenia chloru.

Czterochlorek węgla

Czterochlorek węgla może być emitowany do atmosfery, co stanowi zagrożenie dla środowiska całej Ziemi, gdyż ma on zdolność niszczenia ozonu i powstawania tak zwanej „dziury ozonowej”. Potencjał wyczerpywania ozonu (ODP) wynosi 1,1. ODP oblicza się przez

porównywanie potencjału wyczerpywania ozonu danej substancji z potencjałem wyczerpywania ozonu przez CFC-11 (CFCl_3). Produkcja i użytkowanie czterochloru węgla jest zabroniona w UE w zasadzie od 31 grudnia 1994. Roczne wyjątki są możliwe tylko w uzasadnionych przypadkach, w odniesieniu do tzw. zastosowań „niezbędnych” [1].

Jeśli czterochlorek węgla jest używany do absorbowania NCl_3 z ciekłego chloru, wymaga on okresowej wymiany ze względu na wzrost ilości substancji zanieczyszczających (np.: bromu, FeCl_3 , chlorowanych węglowodorów). Usunięty czterochlorek węgla jest albo spopielaany, albo przesyłany jako odpad niebezpieczny. Czterochlorek węgla musi być niszczone według zatwierdzonych procesów niszczenia [1]. Instalacja o zdolności produkcyjnej 300 000 ton chloru na rok może stosować czterochlorek węgla do niszczenia NCl_3 i zużywać w przybliżeniu 12 ton CCl_4 na rok, co odpowiada 40 g CCl_4 na tonę produkcji chloru (wartość ta uwzględnia krótkotrwałe emisje CCl_4 z systemu wynoszące 0÷4 g CCl_4 na tonę produkcji chloru).

Czterochlorek węgla do oczyszczania gazów (absorpcji gazu resztkowego, szczególnie do absorpcji NCl_3) oraz do skraplania chloru jest poddany cyrkulacji w obiegu zamkniętym. Zatem w zasadzie nie występują żadne procesowe emisje CCl_4 . Małe ilości są jednak emitowane wskutek wycieku. Gazoszczelność systemu jest sprawą niezwykle ważną dla osiągnięcia niskiej emisji. Emisje te z niektórych firm mieszczą się w zakresie od mniej niż 0,5 do 4 g CCl_4 /t produkcji Cl_2 . Niektóre instalacje w Europie rejestrują emisje około 6 ton rocznie.

Podpisany w Montrealu protokół pozwala na stosowanie czterochloru węgla jako środka procesowego do skraplania i oczyszczania chloru gazowego. CCl_4 jest dopuszczalny tylko w nowych instalacjach, jeśli jest on „niezbędny”. W przeciwnym wypadku jego użycie jest zakazane. W przypadku nowych instalacji ustalone zostaną wartości graniczne dla środków procesowych.

Należy odnotować, że w UE tylko 7 instalacji stosuje czterochlorek węgla do skraplania i oczyszczania chloru gazowego. Pozostałe 86 europejskich instalacji chloro-alkalicznych posiada inny układ skraplania i oczyszczania chloru, który umożliwia prowadzenie operacji bez CCl_4 [1].

W Polsce stosuje się odzyskiwanie chloru z gazu resztkowego przy użyciu czterochloru węgla po operacji sprężania i skraplania tylko w Z. A. „Anwil”.

Siarczany: Mgły kwasu siarkowego wychodzące z wież suszących są wychwytywane na filtrach świecowych i mogą być uwalniane jako siarczany w czasie mycia i konserwacji filtrów.

Zużyty kwas siarkowy z suszenia chloru: Do suszenia chloru stosowany jest stężony kwas siarkowy (92-98%). Na tonę produkowanego chloru zużywa się do 20 kg kwasu siarkowego. Zużyty kwas zwykle staje się produktem odpadowym lub wymagającym ponownej obróbki. Jest on często zwracany dostawcy w celu zatężenia. Zużyty kwas może również być użyty do regulacji pH w procesie i w strumieniach odpadowych, np. ścieków lub do niszczenia nadmiaru chloranu(I) (podchlorynu), albo sprzedany użytkownikowi, który zaakceptuje taką jakość kwasu.

Jeśli możliwe jest ponowne zatężenie w obiegu zamkniętym, zużycie jest bardzo niskie, zbliżone do 0,1 kg kwasu siarkowego na tonę produkowanego chloru. Zużycie kwasu może być również zmniejszone poprzez optymalizację czasu kontaktu chloru z kwasem, utrzymywanie możliwie najwyższego stężenia kwasu świeżego i możliwie najniższego stężenia kwasu zużytego.

Emisje z obróbki wodorotlenku sodu: Roztwór ługu sodowego z procesu przeponowego ma stężenie 10÷12% NaOH oraz 15÷17% NaCl, gdy opuszcza elektrolizer, natomiast stężenie ługu z elektrolizerów membranowych wynosi 30÷33% NaOH przy niewielkiej ilości NaCl. Mówiąc ogólniej, ług wymaga zatężania przynajmniej do 50%, a zanieczyszczenia wymagają usunięcia.

W procesie przeponowym na tonę wyprodukowanego 50% roztworu wodorotlenku sodu konieczne jest odparowanie około 5 ton wody. Jeśli siarczan sodu nie jest usuwany podczas procesu oczyszczania solanki, sól odzyskana z wyparek jest często rekrystalizowana, aby uniknąć zwiększania się ilości siarczanu w solance. Jeśli sól jest rekrystalizowana, woda odpadowa będzie również zawierać siarczan sodu. Obecne w ścieku znaczne poziomy miedzi mogą być obecne w wyniku korozji rur oraz innych elementów miedzianych (np. den lub trzpieni elektrod w elektrolizerach diafragmowych) podobnie żelazo i nikiel, który mogą w pewnym stopniu

przedostawać się z urządzeń ze stali nierdzewnej (np. instalacji wyparnej katolitu). Poza tym obecność niklu może być związana ze stosowaniem w elektrolizerze aktywowanych katod. Metale te są usuwane z ługu za pomocą filtracji oraz redukcji elektrochemicznej. Podczas regeneracji filtrów lub katod redukcyjnych powstają ścieki kwaśne mogące zawierać żelazo oraz nikiel.

Woda odpadowa z wyparek ługu w procesie membranowym zawiera roztwór wodorotlenku sodu i prawie nie zawiera soli ani siarczanu sodu. Jest ona zwykle zwracana do procesu.

W procesie rtęciowym ług sodowy opuszczający rozkładnik jest już zateżony do 50%. Praktycznie nie zawiera on zanieczyszczeń soli, jednak zawiera rtęć. Rtęć (w zakresie od 2,5 do 25 mg/dm³) może być uwalniana poprzez odpowietrzenia zbiornika przepływowego lub odpowietrzenia filtrów ługu sodowego, zależnie od typu rozkładnika oraz temperatury. Ług sodowy jest zazwyczaj filtrowany przy użyciu węgla aktywnego w celu usunięcia rtęci jeszcze przed przesyłem do magazynu. Węgiel aktywny z filtracji zawiera 150-500 g rtęci na kilogram węgla.

W chloro-alkalicznych instalacjach rtęciowych szlam filtracyjny jest odwadniany, a w niektórych przypadkach kierowany do retorty do odzyskiwania rtęci, a następnie usuwany. W przypadkach, gdy nie ma retorty, szlam musi być usuwany bez odzyskiwania rtęci. W instalacjach membranowych i przeponowych filtry mogą być przepłukiwane słabym roztworem kwasu, co powoduje rozpuszczanie się wodorotlenku żelaza oraz metali. Roztwór ten jest zazwyczaj odprowadzany do ścieków, ponieważ większość instalacji chloro-alkalicznych posiada jednostkę fizyko-chemicznego oczyszczania ścieków, która usuwa zawieszinę stałą oraz wolne utleniacze.

Obróbka wodoru: Wodór produkowany we wszystkich procesach elektrolitycznych zawiera niewielkie ilości pary wodnej, wodorotlenku sodu oraz soli, która jest usuwana przez chłodzenie i zwracana albo oczyszczana z innymi strumieniami wody odpadowej. Jednak w elektrolizerach rtęciowych wodór opuszczający rozkładnik jest prawie nasycony rtęcią, która musi być odzyskana przed sprężaniem. Niektóre instalacje oczyszczają dodatkowo wodór z rtęci przy użyciu węgla siarkowanego, który może być poddany obróbce w celu odzyskania rtęci albo usunięty na specjalne, zatwierdzone składowisko.

6.2 ZANIECZYSZCZENIE MIEJSC ZAKŁADÓW CHLORO-ALKALICZNYCH

Wiele miejsc zajmowanych przez zakłady chloro-alkaliczne, to miejsca historycznie zanieczyszczone chlorozwiązkami (instalacje rtęciowe i przeponowe) oraz rtęcią (instalacje rtęciowe). Historyczne, związane z istniejącymi wcześniej instalacjami, zanieczyszczenie ziemi i wód rtęcią oraz polichlorowanymi dibenzodiosksynami (PCDDs)/dibenzofuranami (PCDFs) stanowi w niektórych miejscach duży problem związany z zanieczyszczeniem środowiska. Badania wykazały, że chlorowane dioksyny/furany są środkiem rakotwórczym dla wielu gatunków zwierząt. Najbardziej groźne dla zdrowia są związki zawierające 4-6 atomów chloru, w tym szczególnie związki o nazwie 2,3,7,8-TCDDs. Przypuszcza się, że związki te są także toksyczne dla ludzi [3].

Zanieczyszczenie gleby jest rezultatem obecności rtęci oraz usuwania szlamów grafitowych z anod grafitowych, jak również innych odpadów na terenie instalacji oraz wokół nich.

Do produkcji chloru stosowane były prawie wyłącznie anody grafitowe, zanim w latach siedemdziesiątych nie zostały zastąpione anodami metalowymi. Anody grafitowe składały się z różnych typów jednorodnego koksu oraz smoły stanowiącej środek wiążący. Na anodach wraz z chlorem uwalniała się pewna ilość tlenu, który działał na grafit utleniająco tworząc tlenek oraz dwutlenek węgla. To utlenianie się elektrod było przyczyną zużycia grafitu w ilości 2 kg (a nawet do 10 kg) na tonę chloru produkowanego z chlorku sodu oraz 3-4 kg na tonę chloru produkowanego z chlorku potasu. Pozostałość grafitowa była zanieczyszczona chlorowanymi związkami organicznymi (PCDDs/PCDFs), głównie z reakcji pomiędzy chlorem, a smołowym środkiem wiążącym zawierającym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

6.3 ASPEKTY BEZPIECZEŃSTWA INSTALACJI CHLORO-ALKALICZNYCH

Stosowanie środków bezpieczeństwa jest częścią najlepszych dostępnych technik dla instalacji

chloro-alkalicznych. W przemyśle chloro-alkalicznym na sprawy bezpieczeństwa zwraca się dużą uwagę. Produkcja, załadunek, magazynowanie oraz transport chloru wymagają zgodności z określonymi przepisami, których celem jest zminimalizowanie możliwości wystąpienia przypadków powodujących wzrost zagrożenia dla operatorów, ludności lub instalacji. Ogólna polityka prewencji oraz reagowania na wypadki przemysłowe jest zwykle oparta na zasadzie zapobiegania, tzn. instalacja jest zbudowana i obsługiwana w taki sposób, aby zabezpieczyć przed niekontrolowanym rozwojem wypadków i zredukować ich ewentualne następstwa.

W Unii Europejskiej Państwa Członkowskie uzgodniły w roku 1982 dyrektywę SEVESO (82/501/EWG) jako środek kontrolowania głównych niebezpieczeństw przemysłowych związanych z procesem oraz urządzeniami magazynowymi, w których znajdują się substancje niebezpieczne.

Zasady dyrektywy określają:

- ogólne wymagania podejmowania wszelkich środków zapobiegawczych w celu zredukowania zagrożeń oraz informowania okolicznej ludności o takich niebezpieczeństwach skierowane do sektorów przemysłu stosujących substancje niebezpieczne,
- wymagania opracowania odpowiedniego planu awaryjnego w razie dużych wypadków skierowane do władz i kontrolowania ich działań.

Dyrektywa „SEVESO II” (96/82/WE) stanowi zasadniczą poprawkę dyrektywy. Do roku 1999 Państwa Członkowskie wprowadziły postanowienie dyrektywy do swojego ustawodawstwa, przepisów oraz do praktyk administracyjnych. Dyrektywa obejmuje magazynowanie i procesy technologiczne stosujące chlor począwszy od 10 ton, a wraz z wodorem od 5 ton. Nie dotyczy roztworów alkalicznych [1].

Jedno z nowych postanowień wymaga od operatorów zakładów posiadających znaczne ilości substancji niebezpiecznych sporządzania dostępnego społeczeństwu raportu dotyczącego bezpieczeństwa i zawierającego informację wymienioną w załączniku II do dyrektywy. Wydaje się, że raport dotyczący bezpieczeństwa jest jednym z najważniejszych narzędzi stosowanych do poprawienia bezpieczeństwa. Musi on zawierać szczegółowy opis instalacji, przedstawiając produkty i części zakładu, które są ważne z punktu widzenia bezpieczeństwa (nie tylko chlor, ale również, na przykład, palna ciecz lub amoniak, jeśli występuje), główne działania, źródła zagrożeń poważnymi wypadkami oraz warunki, w których do takich wypadków mogłoby dojść, wraz z opisem proponowanych środków zapobiegawczych. Do tego celu stosuje się wiele metodologii, takich jak HAZOP (badanie niebezpieczeństwa i zdolności operacyjnych - Hazard and Operability Studies), HAZID (Hazard Identification Analysis) HAZAN (numeryczne metody analizy niebezpieczeństwa), QRA (ilościowa ocena ryzyka – Quaternary Research Assessment), rodzajowe drzewa uszkodzeń, itd. Raport dotyczący bezpieczeństwa powinien również opisywać działanie, które należy podjąć w razie wystąpienia dużego zagrożenia: ogłoszenie alarmu, zabezpieczenie zagrożonych ludzi oraz interwencja w celu ograniczenia skutków. W dyrektywie określone są wymagania dotyczące górnych ilości magazynowania: 25 ton dla chloru, 50 ton dla wodoru.

Niektóre polskie zakłady przystąpiły dobrowolnie do programu „Odpowiedzialność i Troska” (Responsible Care). Zgodnie z założeniami tego Programu będzie się nieprzerwanie dążyć do poprawy bezpieczeństwa ludzi i stanu środowiska naturalnego, a w szczególności:

- propagowanie postawy świadomej odpowiedzialności za bezpieczeństwo i stan środowiska,
- wyzwalanie aktywności wszystkich pracowników w działaniach na rzecz bezpieczeństwa ludzi i ochrony środowiska naturalnego,
- poszerzanie wiedzy przez prowadzenie i popieranie badań w zakresie wpływu naszych produktów, procesów i odpadów na bezpieczeństwo ludzi i środowisko naturalne,
- eksploataowanie instalacji i urządzeń w sposób zapewniający bezpieczeństwo ludzi i ochronę środowiska naturalnego,
- modernizacja instalacji prowadząca do minimalizacji odpadów i ścieków u źródła,
- współpraca nad stanem środowiska naturalnego ze społecznością lokalną.

W oparciu o doświadczenie będące wynikiem wypadków, a mianowicie, że ryzyko związane z błędami ludzi jest również ważne, bez względu na to, czy są to proste błędy ludzkie czy bardziej złożone nieprawidłowości proceduralne lub organizacyjne, dyrektywa również zwraca się do

operatorów, aby postępowali zgodnie z podstawowymi zasadami systemów zarządzania. Polityka zabezpieczania przed dużymi zagrożeniami obejmuje:

- potrzeby szkolenia personelu oraz zapewnienie takiego szkolenia,
- procedury zarządzania w sytuacjach krytycznych, takich jak uruchomienia i wyłączenia, zakłócenia lub stany awaryjne,
- kontrola efektywności i użyteczności systemu zarządzania bezpieczeństwem.

Poza podejmowaniem działań dotyczących bezpieczeństwa, dyrektywa zawiera postanowienia odnośnie kontroli planowania użytkowania terenu, gdy nowe instalacje są zatwierdzane do budowy i gdy następuje rozwój urbanistyczny miejscowości wokół instalacji istniejących. Przy podejmowaniu decyzji odnośnie zgody na nowe budynki wokół instalacji niebezpiecznej, planowanie użytkowania terenu oparte jest na badaniu poszczególnych przypadków wraz ze scenariuszem możliwych zagrożeń opisanych w raporcie bezpieczeństwa. W innych państwach planowanie użytkowania terenu jest oparte na stałych kryteriach bezpieczeństwa zewnętrznego. Określane są strefy bezpieczeństwa umożliwiające, zależnie od gęstości zaludnienia, utrzymanie odpowiedniej odległości pomiędzy obszarami zaludnionymi a niebezpiecznymi zakładami. Inny środek bezpieczeństwa obejmuje ustalenie planów awaryjnych, które są sprawdzane i korygowane. Dane oraz informacje, które powinny być ujęte w planach awaryjnych są określone w art. 11 dyrektywy „SEVESO II”. Celem głównym jest ujęcie i kontrola przypadków tak, aby zmniejszyć do minimum skutki oraz ograniczyć szkody dotyczące ludzi, nieruchomości i środowiska.

6.4 LITERATURA CYTOWANA

1. Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloroalkalicznym, Sewilla, 2001, polskie tłumaczenie - 2004.
2. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 lipca 2004 r. w sprawie dopuszczalnych mas substancji, które mogą być odprowadzane w ściekach przemysłowych (Dz.U. Nr 180, poz. 1867)
3. J. Wandrasz, J. Biegańska, „*Odpady niebezpieczne. Podstawy teoretyczne*”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003.

7.0 WYMAGANIA NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK BAT

W niniejszym rozdziale podane są odpowiednie techniki redukcji emisji, odpadów i zużywanej energii zarówno dla instalacji nowych, jak i już istniejących. Techniki stosowane w procesie elektrolizy, oczyszczania na wyjściu oraz zmiany w procesie produkcyjnym przedstawiono jako techniki, które należy rozważyć dla uzyskania zintegrowanej kontroli zanieczyszczeń. Opisane zostały także środki bezpieczeństwa, ponieważ bezpieczeństwo jest w instalacjach chloroalkalicznych sprawą najwyższej wagi, ze względu na potencjalnie poważne zagrożenia dla pracowników i okolicznej ludności, które są związane z produkcją, magazynowaniem i stosowaniem chloru, wodorotlenku sodu lub potasu oraz wodoru.

Celem określenia najlepszej dostępnej techniki BAT w przypadku stosowanych technik, sposób przedstawiania jest podobny: opis stosowanej techniki wraz z informacją odnośnie działania i możliwości zastosowania w nowych lub istniejących instalacjach, uzyskiwane poziomy emisji, główne osiągnięcia, skutki oddziaływania na środowisko oraz bibliografia. W przypadkach, w których było to możliwe, podano główny powód wprowadzenia danej techniki.

Niektóre spośród wymienionych technik odnoszą się do wszystkich trzech procesów elektrolizy, natomiast inne są specyficzne tylko dla jednego procesu.

7.1 WSZYSTKIE INSTALACJE ELEKTROLIZY

7.1.1 Środki bezpieczeństwa

W badaniach mających na celu ocenę bezpieczeństwa i zagrożenia szczegółowo sprawdzane są: konstrukcja instalacji oraz urządzeń chloro-alkalicznych, jak również procedury prowadzenia i utrzymania ruchu tak, aby w możliwie najwyższym stopniu zredukować zagrożenia dla ludzi oraz środowiska. Najważniejszą spośród rozważanych substancji jest chlor. Najważniejsze są, więc środki zabezpieczające, aczkolwiek działania w przypadku stanów zagrożenia są również ważne. Uwzględniono zasady projektowania instalacji, planowane konserwacje oraz inspekcje, jak również oprzyrządowanie, systemy kontrolne i procedury. Poniżej zamieszczono przegląd działań, które mogą być stosowane w celu zredukowania zagrożeń występujących podczas obsługi instalacji chloro-alkalicznych, łącznie z magazynowaniem i załadunkiem produktów. Ostateczny zbiór wymaganych działań będzie zależny od sytuacji lokalnej.

7.1.1.1 Działania ogólne

Działania ogólne dotyczące bezpieczeństwa są powiązane z niezawodnymi i skutecznymi systemami zarządzania bezpieczeństwem opartymi na:

a) szkoleniu personelu obejmującym:

- podstawową znajomość właściwości chloru i wszelkich zagrożeń z jego strony,
- prawidłowy sposób obsługi,
- procedury awaryjne,
- częste szkolenia doskonalące,
- upewnianie się, że personel wykonawców robót jest zaznajomiony z przepisami bezpieczeństwa i procedurami właściwymi dla danego miejsca;

b) określaniu i ocenie głównych zagrożeń:

- pisemna informacja dla personelu określająca środki bezpieczeństwa w warunkach działania normalnego i nieprawidłowego;

c) instrukcjach bezpiecznej obsługi obejmujących:

- stałe monitorowanie instalacji, za które odpowiedzialna jest wyznaczona osoba specjalnie przeszkolona pod kątem zagrożeń stwarzanych przez chlor,
- zgodność z parametrami bezpieczeństwa określonymi w raporcie bezpieczeństwa, łącznie z okresową inspekcją oraz kontrolą materiałów określonych według zagrożeń,
- programy konserwacji instalacji, na przykład przechowywanie, konserwacja orurowania, pomp, sprężarek, monitorowanie zawartości wilgoci, zanieczyszczeń w ciekłym chlorze;

d) sporządzaniu planów działania w stanach zagrożenia oraz rejestrowaniu wypadków i stanów zbliżonych do awaryjnych

- przygotowywanie, sprawdzanie oraz przegląd planów dotyczących stanów zagrożenia.

Systemy zarządzania bezpieczeństwem powinny być uzupełnione środkami technicznymi, jak:

- wysokiej jakości systemy zapobiegawcze i zabezpieczające, zwłaszcza na terenie załadunku,
- wykrywanie nieszczelności oraz odcinanie nieszczelnych fragmentów instalacji,
- dobre zabezpieczanie pracowników oraz robotników spoza wydziału, pracujących okresowo, za pomocą odpowiedniego sprzętu będącego w dobrym stanie.

Działania w instalacji produkcji chloru

W instalacji chloro-alkalicznej działania związane z bezpieczeństwem odnoszą się szczególnie do zabezpieczania przed wyciekiem ciekłego chloru, przy użyciu takich środków jak:

- systemy zabezpieczające przed przelaniem,
- prawidłowy dobór materiałów konstrukcyjnych i regularna inspekcja zbiorników,
- obwałowanie zbiorników zawierających materiał niebezpieczny;

jak również:

- zabezpieczanie przed zanieczyszczeniami w celu uniknięcia wytworzenia się jakiegokolwiek mieszaniny wybuchowej. Pomiar i regulacja stężenia wodoru w chlorze gazowym z hali

elektrolizy i po każdym stopniu skraplania, jak również pomiar i zabezpieczanie przed ewentualnym gromadzeniem się NCl_3 ,

- zabezpieczanie przed awarią zasilania energią elektryczną. Awaryjne generatory doprowadzające energię elektryczną do ważnych urządzeń w przypadku awarii głównej sieci zasilającej, jak również zabezpieczanie przed przerwą w doprowadzaniu powietrza pomiarowego,
- zabezpieczanie przed uwalnianiem się chloru przez gromadzenie i kierowanie do jednostki absorpcji chloru uwalniającego się podczas robót konserwacyjnych.

W ogólnym sensie dobry układ instalacji oraz zapewnienie możliwości natychmiastowego wyłączenia (odcięcia) niektórych sekcji pomagają uniknąć efektu domina. Na terenie całej instalacji powinny znajdować się ręczne przyciski, które mogłyby być użyte przez każdego spośród personelu w przypadku wykrycia wycieku chloru.

Na obszarze załadunku i przeładunku chloru

W każdym systemie ładowania (lub rozładowywania) ciekłego chloru najsłabszym ogniwem jest połączenie między instalacją a ruchomą cysterną. Aby ograniczyć możliwość wycieku do minimum rozwiązaniem podstawowym jest użycie na obu końcach połączenia zaworów pneumatycznych z automatycznym wyłączaniem na wypadek uszkodzenia takiego połączenia.

Jedynie w drodze właściwego dla każdej instalacji badania oceny zagrożenia można określić najbardziej prawdopodobne rodzaje uszkodzeń podczas ładowania oraz odpowiednie środki bezpieczeństwa celem ich uniknięcia. Przykłady niektórych standardowych działań są następujące:

- szybkie wykrywanie chloru oraz lokalizowanie i odcinanie źródeł powiększających wyciek,
- połączenie terenu ładowania z systemem absorpcji chloru,
- nie powinny być używane węże z PTFE (teflonu) (na podstawie informacji odnotowanych w bazach danych dotyczących wypadków),
- powinny być używane połączenia przegubowe albo prawidłowo wyspecyfikowane elastyczne węże i węzownice do przesyłania chloru.

Wykaz działań zapobiegawczych, korekcyjnych oraz awaryjnych mających na celu uniknięcie wypadków na terenach przeładunkowych instalacji chloro-alkalicznej podaje BREF CAK [1].

Na terenie magazynowania:

Niektórymi standardowymi działaniami bezpieczeństwa, w celu osiągnięcia optymalnej redukcji zagrożenia na terenie magazynowania, są:

- wykrywanie chloru i lokalizacja oraz szybkie odcinanie źródeł powodujących wyciek,
- dostępność chociaż jednego pustego zbiornika o dostatecznej pojemności jako rezerwy awaryjnej,
- dobry projekt orurowania ograniczający do minimum długość rurociągu z ciekłym chlorem,
- ograniczenie ogólnego zapasu ciekłego chloru do ilości rzeczywiście potrzebnej, a prosty układ oraz redukcja ilości zaworów, rur oraz połączeń zmniejsza niebezpieczeństwo wycieku,
- w przypadku magazynowania dużych ilości chloru zaleca się magazynowanie niskotemperaturowe w temperaturze -34°C .

Wykaz niektórych działań zapobiegawczych, korekcyjnych oraz awaryjnych mających na celu uniknięcie wypadków związanych z magazynowaniem ciekłego chloru podaje BREF CAK [1].

Główne osiągnięte poziomy zagrożenia

Poziom ten powinien być bliski zeru. Metody takie jak HAZOP (Hazard and Operability Studies), HAZID (Hazard Identification Analysis) oraz QRA (Quantitative Risk Assessment) mają na celu zapewnienie, że użytkowanie instalacji chloru stanowi jedynie nieznaczne zagrożenie dla pracowników, okolicznej ludności oraz środowiska naturalnego. Użyteczną metodą zmniejszenia zagrożenia jest również użycie wykazów czynności kontrolnych.

Skutki oddziaływania na środowisko

Należy zwrócić uwagę na fakt, że magazynowanie w niskiej temperaturze wymaga głębokiego chłodzenia przy użyciu CO_2 , HCFCs/ HFCs albo amoniaku, w związku z czym mogą wystąpić krótkotrwałe emisje użytego czynnika chłodzącego. Ponadto magazynowanie w niskiej temperaturze wymaga większej ilości energii niż magazynowanie w temperaturze otoczenia.

7.1.1.2 Systemy ograniczania emisji chloru do atmosfery i wód w Polsce

Blokady technologiczne w hierarchii środków technicznych zapobiegania awariom przemysłowym pełnią jedną z najważniejszych ról. Mają za zadanie zatrzymać pracę urządzeń lub przerwać proces technologiczny, gdy dalsze tolerowanie przekroczenia ich parametrów funkcjonowania grozi utratą panowania nad pracą i awarią.

Osiągnięcie I progu blokady powoduje włączenie sygnalizacji świetlnej i akustycznej. Uzyskanie wartości parametru określającego II próg blokady powoduje wyłączenie silnika napędowego i automatyczne otwarcie kłapy kierującej chlor do instalacji niszczenia.

Blokady instalacji elektrolizy związane są z bezpieczeństwem obróbki wodoru elektrolitycznego i zapewnieniem możliwości natychmiastowego zatrzymania procesu we wszystkich elektrolizerach. Tę drugą funkcję realizuje się poprzez awaryjne wyłączniki obciążenia prądowego hali elektrolizy rozlokowane tak, aby zapewnić szybki dostęp w sytuacji awaryjnej.

Środki techniczne

Pod tym pojęciem rozumie się urządzenia kontrolno-regulacyjne, które działają w sytuacji przekroczenia dopuszczalnych granic parametrów i zdolne są przywrócić stan poprzedni albo powodują wyłączenie urządzenia i przerwanie procesu. W poszczególnych węzłach produkcyjnych znajdują się następujące techniczne środki zapobiegania awariom.

Węzeł elektrolizy wyposażony jest w:

- awaryjne wyłączniki obciążenia prądowego hali elektrolizy,
- ciągły pomiar i sygnalizację spadku podciśnienia,
- bezpośrednią łączność operatorów instalacji,
- sygnalizację wyłączenia turbosprężarki w w/w instalacjach,
- ciągłą analizę stężenia wodoru w chlorze z sygnalizacją maksimum,
- sygnalizację wyłączenia się pomp rtęciowych.

Węzeł sprężania i skraplania chloru wyposażony jest w:

- automatyczny upust chloru z układu chłodzenia, suszenia, mycia i sprężania do instalacji niszczenia - działa po wyłączeniu turbosprężarki,
- upust z układu po stronie tłocznej turbosprężarki przy nadmiernym wzroście ciśnienia,
- swobodny wypływ wody z chłodnic międzystopniowych chloru,
- automatyczną regulację podciśnienia przez częściowy powrót chloru do skrubera myjącego,
- pomiar pH wody na wypływie wody z chłodnic chloru i kwasu siarkowego,
- pomiar wilgoci sprężanego chloru,
- ciągłą analizę zawartości wodoru w chlorze resztkowym z sygnalizacją maksimum i blokadą sprężarek freonu dostarczających zimno,
- upusty ręczne chloru do instalacji niszczenia w rozdzielni oraz rurociągach chloru do odbiorców.

Węzeł magazynowania chloru ciekłego wyposażony jest w:

- krótkie drogi przesyłowe chloru gazowego i ciekłego,
- wentylację nawiewną i wyciągową,
- dwa niezależne pomiary ciśnienia w zbiornikach z rejestracją i sygnalizacją maksimum,
- dwa niezależne pomiary poziomu chloru w zbiornikach,
- pomiar wilgoci azotu przetłaczającego,
- system blokad zabezpieczających przed przedostaniem się: chloru do azotu, chloru ciekłego do rozdzielni chloru gazowego, chloru ciekłego do układu odgazów kwaśnych,
- podwójne rurociągi chloru ciekłego i gazowego z możliwością przełączenia na rezerwowo,
- rezerwowo zbiornik chloru ciekłego,
- podłączenie każdej części węzła do instalacji niszczenia chloru,
- ciągły pomiar temperatury w pomieszczeniu magazynowym z sygnalizacją maksimum 35°C.

Węzeł niszczenia chloru wyposażony jest w:

- ciągłą kontrolę temperatury i regulację wydajności chłodzenia,

-
- regulację poziomu roztworu cyrkulującego,
 - regulację podciśnienia odgazów kwaśnych,
 - analizator obecności chloru w gazach inertnych z wień niszczenia,

7.1.1.3 Zapobieganie i minimalizacja skutków awarii przemysłowych

W całym systemie jako układzie całości w analizowanym zakresie wyróżnia się jego trzy podstawowe człony: środki techniczne i organizacyjne oraz systemy proceduralne.

Środki techniczne

Specyfika chloru, jego właściwości chemiczne i fizyczne wymuszają stosowanie technicznych środków, które mogą neutralizować go w każdym miejscu instalacji i poza nią. W związku z tym środki techniczne dobrane są tak, aby efektywność przeciwdziałania awariom była największa.

Instalacje dyspergujące

Wentylacja awaryjna znajduje się w obiektach elektrolizy i sprężania chloru. W obiektach tych zachodzić może emisja chloru gazowego lub ciekłego w niewielkich ilościach. Wysokość wyniesienia wynosi ok. 30 m. Zarówno w jednej jak i drugiej hali nie ma innego sposobu likwidacji zagrożenia jak przyspieszona dyspersja w atmosferze.

Do likwidacji niedużych rozlewisk chloru ciekłego, przeznaczony jest sprzęt do wykonania kurtyn dyspersyjnych (powietrznych lub wodnych) i absorpcyjnych. Te drugie mają jednak drugorzędne znaczenie ze względu na ograniczoną w tych warunkach rozpuszczalność chloru w wodzie. Wodna kurtyna sorpcyjna zdolna jest pochłonąć 50-200 mg chloru w litrze wody podczas gdy rozpuszczalność chloru podczas przejścia gazu przez wodę wynosi 7,3 g chloru w litrze.

Obudowa zabezpieczająca magazyn chloru

Uniemożliwia bezpośrednią emisję chloru do atmosfery. Magazyn ma konstrukcję schronu typu ciężkiego zdolną wytrzymać duże nadciśnienie od zewnątrz i wewnątrz. Wykonany jest tak jak dla największego źródła zagrożenia. Celem jest powstrzymanie emisji do otoczenia i systematyczne kierowanie chloru do instalacji niszczenia. Ciągła kontrola otwarcia drzwi do pomieszczenia magazynowego i zainstalowanie sygnalizacji i przeniesienie sygnału do sterowni centralnej.

System wczesnego ostrzegania o wypływie chloru

W obiektach elektrolizy, sprężania chloru, magazynu chloru i produkcji kwasu solnego zainstalowane są czujniki chloru. Rozmieszczono je w bezpośrednim sąsiedztwie możliwych miejsc awaryjnego wypływu chloru z aparatów, armatury, złącz itp. Mogą to być takie nieszczelności, które przynajmniej na początku nie spowodują zmiany parametrów pracy, a więc nie będą wykryte przez układy kontrolno pomiarowe. Próg alarmowy ustawiony jest na wysokości NDSCh i umożliwia przeciwdziałanie we wczesnym stadium rozwoju wydarzeń. Sygnał świetlny i akustyczny przeniesiony jest do sterowni centralnej.

System ostrzegania pracowników

Uruchamiany jest w przypadku rozprzestrzeniania się chloru w terenie, a składają się nań:

- syreny alarmowe elektryczne o promieniu słyszalności 300 m. Włączone są do układu centralnego sterowania, ale w wydziale chloru mogą być uruchamiane ręcznie przez uprawnioną osobę,
- wiatrowskazy - działające stale, w tym jeden położony centralnie i oświetlony w porze nocnej,
- wewnętrzna sieć telefoniczna między obiektami elektrolizy, sprężania chloru, magazynu chloru i produkcji kwasu solnego, niezależna od sieci ogólnozakładowej,
- radiowęzeł zakładowy, ale bez możliwości nadawania komunikatów podczas II i III zmiany.

Instalacje wyposażone są w podręczny sprzęt gaśniczy oraz punkty, w których zlokalizowany jest sprzęt ochrony dróg oddechowych w postaci aparatów ze sprężonym powietrzem i inhalatorów tlenowych, które mają za zadanie łagodzić skutki zatrucia chlorem. Miejsca z tym sprzętem, drogi i wyjścia ewakuacyjne są oznakowane zgodnie z obowiązującymi przepisami.

Ocena skuteczności systemów zapobiegania i minimalizacji awarii

Stosowana technologia produkcji i zastosowane środki bezpieczeństwa technicznego

sprawiają, że proces produkcji można prowadzić w sposób bezpieczny. Potwierdza to cały okres eksploatacji instalacji wytwarzania chloru. W okresie tym nie wystąpiły żadne zdarzenia skutkujące wypadkami śmiertelnymi lub ciężkimi zatruciami spowodowanymi emisją chloru. Pracownicy lub osoby wykonujące jakiegokolwiek czynności w obiektach wydziału są wyposażeni w sprzęt ochrony dróg oddechowych, co gwarantuje możliwość ewakuacji z zagrożonych stref w przypadku awarii.

Funkcjonowanie w stałej gotowości instalacji niszczenia chloru zabezpiecza otoczenie przed skutkami awaryjnych wyłączeń urządzeń produkcyjnych i magazynowych. Instalacja może odebrać wówczas cały chlor z wyłączanych urządzeń. Pozwala to na podjęcie działań zapobiegawczych.

Zabudowany we wszystkich obiektach zagrożonych emisją chloru system monitorowania obecności chloru na stanowiskach i pomieszczeniach pracy pozwala na wczesne wykrywanie najdrobniejszych nieszczelności w aparaturze oraz rurociągach. Magazyn chloru ciekłego jest obiektem zamkniętym i hermetycznym. Całkowicie zabezpiecza otoczenie przed skutkami rozszczelnień zbiorników magazynowych i rurociągów.

7.1.2 Jednostka absorpcji chloru

Celem jednostki niszczenia chloru jest uniknięcie dużych emisji gazowego chloru do środowiska podczas nieprawidłowej pracy instalacji oraz stanów awaryjnych, albo usunięcie wszystkich zawierających chlor gazów odlotowych podczas normalnej operacji. Najbardziej pospolitym sposobem niszczenia chloru jest jego absorpcja w rozcieńczonym ługu sodowym i wytworzenie chloranu(I) (podchlorynu) sodu. W systemie absorpcji stosowane mogą być kolumny z wypełnieniem lub zwężki Venturiego. Kolumny z wypełnieniem, pomimo że są bardziej złożone, są lepsze w przypadku przerw w dostawie energii elektrycznej. Mogą one absorbować chlor po wyłączeniu prądu wykorzystując ług sodowy gromadzony w zbiorniku zasilanym grawitacyjnie. Stężenie ługu sodowego nie powinno przekraczać 22% ze względu na niebezpieczeństwo osadzania się soli, co może powodować zatykanie przewodów w jednostce absorpcji oraz krystalizację.

Projekt systemu absorpcyjnego wymaga wyraźnych specyfikacji:

- maksymalnej ilości chloru przeznaczonego do neutralizacji,
- składu strumienia gazu,
- maksymalnego przepływu chwilowego.

Bardzo ważne jest zapewnienie, że w razie poważnego wypadku pochłonięta będzie mogła być cała ilość uwolnionego chloru. Wielkość jednostki ma wielkie znaczenie i powinna ona być obliczona tak, aby mogła podołać sytuacji występującej w razie awarii. Należy także prawidłowo określić ilości doprowadzanego ługu sodowego, jak również pojemność magazynową dla ługu sodowego i roztworu podchlorynu. Jest sprawą zasadniczą, aby zakłócenia były wykrywane szybko, oraz aby na odpowietrzeniu instalacji absorpcyjnej zainstalowane było odpowiednie oprzyrządowanie zawierające sygnalizatory alarmowe sygnalizujące awarię urządzenia. Sprawą zasadniczą jest regulacja temperatury roztworu pochłaniającego, a pomiar tej temperatury umożliwia zabezpieczenie przed przechlorowaniem. Okresowo sprawdzać należy system awaryjnego zasilania energią elektryczną.

Jeśli podchloryn sodu nie może być sprzedany, musi być poddany obróbce przed odprowadzeniem. Dostępnych jest kilka technologii niszczenia podchlorynu bez znaczącego wpływu na środowisko naturalne.

Główne osiągnięte poziomy emisji

Jednostki absorpcji są zasadniczo przeznaczone do tego, aby w przypadku najgorszego rozwoju wydarzeń ograniczały zawartość chloru w emitowanym gazie do wartości niższych od 5-10 mg/m³. Podczas normalnego działania stężenie chloru jest mniejsze niż 1-3 mg/m³ przy skraplaniu częściowym oraz mniejsze niż 3-6 mg/m³ przy skraplaniu całkowitym.

Wszystkie polskie instalacje wyposażone są w instalacje absorpcji chloru o dużej wydajności zabezpieczające ok. pół godzinną pracę instalacji elektrolizy przy wyłączonym odbiorze chloru przez instalację sprężania i skraplania chloru.

7.1.3 *Anody metalowe*

Aktywowane anody tytanowe umożliwiają stosowanie prądu o wysokiej gęstości przy niskim napięciu, są wymiarowo stabilne i charakteryzują się bardzo dużą trwałością. Wszystkie powłoki aktywne, które są stosowane na skalę przemysłową, są złożone z tlenku metalu z grupy platynowców (zwykle rutenu) oraz tlenku metalu z grupy nieplatynowców (zwykle tytanu, cyny lub cyrkonu). Uszkodzenie powłoki, jakie może nastąpić, jest zależne od typu elektrolizera, w którym anoda jest stosowana. Trwałość anod metalowych w elektrolizerach przepływowych przekracza 12 lat, natomiast w membranowych i rtęciowych 4-8 lat. W procesie rtęciowym nieuniknione są krótkie zwarcia wskutek kontaktu z katodą rtęciową, które powodują fizyczne zużywanie się powłoki anodowej. Konieczne jest także kontrolowanie poziomu zanieczyszczeń w solance; związkami mającymi negatywny wpływ na te anody, na przykład kwasy organiczne, fluorki oraz mangan. Konieczne jest również unikanie zbyt niskiego stężenia NaCl w solance, co powoduje wydzielanie się tlenu wraz z chlorem oraz prowadzenie elektrolizy przy użyciu solanki alkalicznej ($\text{pH} > 11$), co powoduje zniszczenie powłoki

Anody metalowe są stosowane we wszystkich chloro-alkalicznych instalacjach w Europie Zachodniej, jak również i w Polsce. Główne cechy charakterystyki eksploatacyjnej tych anod to:

- wysoka trwałość,
- niskie napięcie robocze,
- wysoka wydajność prądowa,
- ulepszona kontrola (regulacja odległości między elektrodami) procesu,
- mniejsza potrzeba konserwacji i inspekcji,
- mniejsze ilości odpadów i zanieczyszczeń.

7.1.4 *Ponowne załadowanie zużytego kwasu siarkowego na miejscu*

Do suszenia chloru stosowany jest stężony kwas siarkowy (92-98%). Na tonę chloru zużywa się do 20 kg kwasu. Zużyty kwas może być użyty do regulacji pH w strumieniach ścieków albo do niszczenia nadmiaru podchlorynu. Może on być zwracany producentowi kwasu do ponownego załadowania albo sprzedawany użytkownikowi, który zaakceptuje taką jego jakość.

Kwas siarkowy może być również załadowany na miejscu w zamkniętym obiegu, co redukuje zużycie do 0,1 kg kwasu na tonę produkowanego chloru. Zużyty kwas siarkowy jest załadowany do 92-98% przez pośrednie ogrzewanie przy użyciu pary wodnej. Stosowane materiały muszą być w wysokim stopniu odporne na korozję zwłaszcza, jeśli doprowadzany kwas jest zanieczyszczony.

Załadowanie na miejscu w zamkniętym obiegu wyparek może być stosowane zarówno w instalacjach nowych jak i istniejących. Wymagana powierzchnia instalacji zależy od jej wydajności. Jeśli kwas jest załadowany tylko do 92%, koszt inwestycyjny oraz zużycie mediów energetycznych można obniżyć, ponieważ możliwe jest załadowanie w jednym stopniu.

7.1.5 *Oczyszczanie ścieku zawierającego wolne utleniacze łącznie z niszczeniem podchlorynu*

Przemysł chloro-alkaliczny potencjalnie odprowadza ścieki zawierające wolne utleniacze, które zgodnie z metodami analizy są określane jako suma następujących związków: Cl_2 , Br_2 , ClO^- , BrO^- oraz NH_xBr_y . Niekoniecznie musi to oznaczać, że w ściekach z instalacji chloro-alkalicznych znajdują się konkretnie wszystkie wymienione wyżej związki.

Wszystkie strumienie wodne, które były w kontakcie z chlorem lub bromem, mogą zawierać wolne utleniacze. W instalacjach chloro-alkalicznych takimi strumieniami są:

- upust z obiegu solanki,
- kondensat z chłodzenia chloru gazowego,
- środek bielący (podchloryn sodowy) wytworzony przez jednostkę absorpcji chloru.

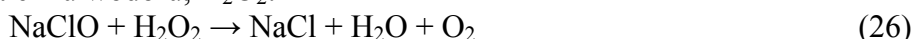
Wolne utleniacze mogą być niszczone przez redukcję chemiczną, redukcję katalityczną albo przez rozkład termiczny. Wszystkie te metody mogą być stosowane zarówno w istniejących, jak i nowych instalacjach chloro-alkalicznych. Tworzenie chloranów(V) poprzez niszczenie podchlorynu jest zależne od stosowanej metody. Istnieje również możliwość odzyskiwania chloru poprzez zakwaszanie strumienia odpadowego podchlorynu. Jest to szczególnie atrakcyjnie dla dużych

instalacji, w których dostępne są znaczne ilości zużytego kwasu siarkowego z suszenia chloru.

Redukcja chemiczna

Do niszczenia wolnych utleniaczy stosowane są chemiczne środki redukcyjne, takie jak dwutlenek siarki (SO₂), siarczki (Na₂S), siarczany(IV) (Na₂SO₃) lub tiosiarczany sodu (Na₂S₂O₃). Chlor (Cl₂) lub chloran(I) jest redukowany do chlorku (Cl⁻). Na dobór chemicznego środka redukującego wpływ ma koszt oraz dostępność i łatwość stosowania. Dodawane chemikalia tworzą tlenowe aniony siarki, przeważnie siarczany (SO₄²⁻). W niektórych przypadkach, jeśli stężenie chloru jest bardzo niskie, do niszczenia wolnych utleniaczy stosowany jest nadtlenek wodoru (H₂O₂). Obróbka przy użyciu H₂O₂ umożliwia redukcję wolnego chloru z 300 ppm do 1 ppm.

Reakcja z użyciem nadtlenu wodoru, H₂O₂:



Reakcja z użyciem tiosiarczany sodu, Na₂S₂O₃:



Ponieważ chemikalia są dodawane w ilościach stechiometrycznych, przy rozkładaniu stężonych roztworów chloranu(I) koszty chemiczne mogą być znaczne. Poza tym, aby ułatwić reakcję, wymagany jest dostateczny czas przebywania, a celem zapewnienia całkowitego przebiegu reakcji stosowany jest nadmiar związku chemicznego. Usuwanie strumieni ścieków przy użyciu nadmiaru środka redukcyjnego może być problematyczne ze względu na wysokie obciążenie ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu).

W celu kontroli wydzielającego się ciepła reakcji egzotermicznej i ograniczenia temperatury reakcji do około 50°C stosowane są roztwory wysoce rozcieńczone. Na 1 kg absorbowanego chloru potrzeba 4,45 kg reaktywnego środka Na₂S₂O₃ lub 89 kg rozcieńczonego 5% roztworu.

Redukcja katalityczna

Rozkład wolnych utleniaczy do chlorków i tlenu może być katalizowany przez katalizator niklowy, żelazowy lub oparty na kobaltcie:



Niektóre systemy działają z użyciem zawiesiny katalizatora, która jest mieszana ze strumieniem ścieku, aby przyspieszyć reakcję w procesie periodycznym. Aby uniknąć emisji metalu, katalizator musi mieć możliwość osadzenia się przed odprowadzeniem wody sklarowanej (znad osadu). Aktywność katalizatora maleje z każdą partią, aczkolwiek nie jest jasne, czy jest to spowodowane dezaktywacją katalizatora czy utratą metalu. Inne systemy działają z użyciem katalizatora w reaktorze ze złożem stałym, co w porównaniu z systemami katalitycznymi typu zawieszinowego zmniejsza utratę metalu i zwiększa wydajność.

Rozkład termiczny

Rozkład wolnych utleniaczy, zwłaszcza chloranu(I), NaClO może być dokonany przez zakwaszenie ścieku do wartości pH 6-7 oraz ogrzewanie do około 70°C. W ten sposób, istniejący podchloryn ulega reakcji dysproporcjonowania do chloranu(V), NaClO₃ oraz chlorku, Cl⁻:



Zawracanie podchlorynu do obiegu

Jeżeli ilości są małe, wytworzony chloran(I) może być zawracany do solanki o niskim pH. Operacja taka wygląda na łatwiejszą w przypadku elektrolizy przepływowej (obieg otwarty) oraz membranowej, lecz znacznie trudniejszą w instalacjach opartych na technologii rtęciowej, w przypadku których zawracanie solanki odbywa się w systemach zamkniętych, a bilans wodny może nie pozwalać na takie dodawanie roztworu.

Skutki oddziaływania na środowisko:

- Redukcja chemiczna prowadzi do tworzenia chlorków oraz tlenowych związków siarki (np.

SO₄²⁻). Ich ilość zależy od ilości redukowanych wolnych utleniaczy. Ze względu na dużą ilość środków chemicznych, które są stosowane, technika ta może zwiększać ChZT ścieku.

- Potencjalna emisja metali występuje w systemach stosujących zawieszinę katalizatora. W systemach opartych na złożu stałym żadne emisje metali nie występują, ponieważ katalizator jest związany w złożu. Stosowany katalizator nie może być jednak regenerowany i musi być traktowany jako odpad niebezpieczny. Prowadzone są badania z tym związane.
- W wyniku rozkładu chemicznego wytwarzane są chlorany(V) oraz kwas solny. W zależności od ilości bromu w oczyszczonym ścieku tworzone mogą być również bromiany(V).

Wiele instalacji do usuwania wolnych utleniaczy ze strumieni ścieków stosuje klasyczną redukcję chemiczną. Koszty substancji chemicznych oraz wytwarzanie tlenowych związków siarki mogą jednak stanowić problem, zwłaszcza w przypadkach, w których muszą być niszczone duże ilości niebezpiecznego ze specyfikacją podchlorynu (środka bielącego).

Aspekty ekonomiczne

Koszt chemicznego niszczenia wolnych utleniaczy jest głównie kosztem chemikaliów i jeśli ilość wolnych utleniaczy jest mała, niszczenie chemiczne może być najtańszym rozwiązaniem.

7.1.6 Skraplanie i oczyszczanie chloru bez czterochlorku węgla

Czterochlorek węgla jest ciągle stosowany w niektórych instalacjach do usuwania trójtlenku azotu (NCl₃) oraz do absorpcji gazu resztkowego. Inne rozwiązania, w których nie używa się CCl₄, są dostępne i możliwe do zastosowania w istniejących instalacjach.

Przede wszystkim, jeśli chlor może być używany bezpośrednio bez skraplania, usuwanie NCl₃ może nie być potrzebne. Działaniem zapobiegawczym mającym na celu uniknięcie gromadzenia się NCl₃ jest przestrzeganie wymogu niskiego stężenia jonów amonowych w kupowanej soli (na przykład sól próżniowa bez dodatku żelazocyjanów dodawanych do soli kamiennej dla uniknięcia zbrylania), albo oczyszczanie solanki w celu usunięcia jonów amonowych (na przykład poprzez chlorowanie przy pH wyższym niż 8,5 albo traktowanie solanki podchlorynem).

Dostępne techniki niszczenia NCl₃ bez stosowania CCl₄ obejmują:

- adsorpcję przy użyciu filtrów z węglem aktywnym powodującą również usuwanie innych zanieczyszczeń, takich jak związki organiczne, - NCl₃ jest rozkładany na azot i chlor,
- stosowanie promieniowania ultrafioletowego,
- stosowanie do rozkładania NCl₃ wysokich temperatur i metali katalizujących rozkład, zwłaszcza stosowanie stopów opartych na miedzi w temperaturze 80-100° C,
- eliminowanie NCl₃ przez reakcję zanieczyszczonego chloru w innych procesach chemicznych, na przykład absorpcja chloru zawierającego NCl₃ w ługu sodowym.

Dostępnych jest kilka metod postępowania z gazem resztkowym (nieulegające skropleniu gazy, jak CO₂, O₂, N₂, H₂) - nasycony chlorem opuszczającym jednostkę skraplania. Najbardziej popularną jest absorpcja w ługu sodowym z wytworzeniem podchlorynu sodu. Produkt, zależnie od podaży na rynku, często nadaje się do sprzedaży. Jeśli nie, jest on niszczone przy użyciu technik opisanych wcześniej. Inne metody obejmują wytwarzanie HCl, FeCl₃ lub dwuchlorku etylenu.

Główne osiągnięcia:

Unika się czterochlorku węgla, który według postanowień protokołu z Montrealu jest uważany za substancję szkodliwą dla środowiska.

7.2 INSTALACJE ELEKTROLIZY RTĘCIOWEJ

7.2.1 Przegląd ograniczania emisji rtęci

Podczas obsługi elektrolizerów rtęciowych występują straty rtęci do powietrza, wody, produktów oraz do odpadów. Pomimo, że emisje zostały w znacznym stopniu zmniejszone, na podstawie porównania charakterystyk stosowanych technik uważa się, że udoskonalenia są w dalszym ciągu możliwe. Ogólne straty rtęci z całej instalacji są zależne od łącznej skuteczności

wszystkich działań. Poza tymi działaniami określonymi poniżej, na straty rtęci wpływają również:

- układ hali elektrolizy,
- liczba i wielkość elektrolizerów,
- konstrukcja elektrolizerów,
- gęstość i rozdział prądu,
- dobowe zmiany wielkości produkcji (zmiana obciążenia prądowego instalacji w czasie doby związana ze zmianą ceny energii elektrycznej – taryfa nocna i taryfa dzienna),
- jakość solanki,
- trwałość użytkowanych anod.

Poziomy emisji

Straty rtęci do powietrza, wody oraz straty z produktami elektrolizy uzyskiwane w wyniku stosowania wszelkich działań zapobiegawczych, opisane bardziej szczegółowo w Dokumencie Referencyjnym BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloro-alkalicznym, Sewilla, 2001 [1], w najlepszych przypadkach mogą być zbliżone do danych podanych w tabeli 7.1.

Straty te mogą być wyższe. Stare budynki elektrolizy mogą być „nasycone” rtęcią, tak że skutki działań podejmowanych w celu zmniejszenia emisji z hali elektrolizy mogą być zauważalne dopiero po kilku latach, gdy wytworzy się nowa równowaga między elementami konstrukcyjnymi instalacji a powietrzem. Poza emisjami procesowymi odnotowanymi powyżej, mogą występować również znaczne emisje rtęci z wodą odpływającą ze składowisk odpadów zawierających rtęć. W wielu miejscach gleba jest skażona rtęcią wskutek długotrwałego składowania odpadów zanieczyszczonych rtęcią. Rtęć wyciekając z gleby osadza się w miejscach spływu wody.

Tabela 7.1.: Straty rtęci z procesu elektrolizy (w najlepszych przypadkach) [1]

Droga strat rtęci	Emisja (średnia roczna) [g Hg/t produkcji chloru]
I) Powietrze: - hala elektrolizy:	0,2-0,3
- upusty procesowe łącznie z jednostką destylacji rtęci:	0,0003-0,01
- nie oczyszczane powietrze chłodzące z jednostki destylacji rtęci:	0,006-0,1
II) Woda, emisje procesowe:	0,004-0,055
III) Ług sodowy:	0,01-0,05
IV) Wodór:	<0,003
<u>Razem:</u>	0,2-0,5

Większość strat rtęci występuje jednak w różnych odpadach procesowych. Ważne zatem jest, aby postępować z odpadami tak, aby emisje rtęci do środowiska ograniczyć do minimum.

Podczas sporządzania rocznego bilansu rtęci często występuje różnica pomiędzy ilościami wprowadzonymi i odprowadzonymi. Jest to spowodowane tym, że w czasie okresu eksploatacyjnego instalacji rtęć gromadzi się w urządzeniach oraz konstrukcjach. Pomimo tego należy czynić starania, aby utrzymać możliwie najmniejszą „różnicę w bilansie” i uniknąć podejrzeń o niekontrolowane emisje rtęci. Pewne wskazówki dotyczące sposobu sporządzania bilansu rtęci są podane w Dokumencie Referencyjnym BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloro-alkalicznym, Sewilla, 2001 [1] i [Euro Chlor Env. Prot. 12, 1998].

Niektórymi głównymi punktami w zmniejszaniu „różnicy w bilansie” są:

- przyjęcie uznanej standardowej metodologii do obliczania bilansu rtęci,
- dokładne obliczanie ilości rtęci w elektrolizerach i magazynie,
- jeśli to jest tylko możliwe, na krótko przed sporządzaniem bilansu przedmuchiwanie urządzeń, w których rtęć może się gromadzić,
- zastosowanie wysokosprawnych systemów monitoringu do ograniczania do minimum różnic w obliczeniach wskutek niedokładności w pomiarach emisji rtęci.

Skutki oddziaływania na środowisko

Skutki oddziaływania na środowisko występują przy podejmowaniu działań zmierzających do usunięcia rtęci z zanieczyszczonych strumieni gazów, wody (ścieków) oraz produktów. Konieczne jest odpowiednie postępowanie z powstałymi odpadami oraz szlamami. Należy zwrócić uwagę na fakt, że niektóre metody oczyszczania wydmuchów procesowych, ścieków oraz odpadów powodują tworzenie się mniejszej ilości odpadu, albo takiego odpadu, który może być ponownie zawrócony do procesu (np. usuwanie rtęci solanką zawierającą chlor w procesie kalomelowym).

7.2.1.1 Zmniejszenie emisji rtęci do powietrza oraz z gazowym wodorem

W instalacjach najlepszych pod względem oddziaływania na środowisko włożono wiele wysiłku w redukcję emisji rtęci, przy czym najniższe osiągnięte poziomy emisji wynikały z podejmowania działań zarówno organizacyjnych jak i technicznych.

Ograniczanie emisji rtęci z hali elektrolizy do minimum

Obecnie hala elektrolizy jest największym źródłem emisji rtęci do powietrza. Emisje te są spowodowane głównie wyciekami rtęci z elektrolizerów oraz odparowywaniem rtęci podczas konserwacji i napraw. Niższe straty rtęci z hali elektrolizy mogą być osiągnięte jedynie w drodze ciągłego i świadomego działania umotywowanej załogi z określonymi docelowymi poziomami emisji. Ponieważ czynniki mające wpływ na stężenie rtęci w halach elektrolizy są bezpośrednio związane z okresem eksploatacji oraz konstrukcją hali, więc poziomy emisji osiągnięte we wszystkich instalacjach nie mogą być takie same.

Najważniejsze działania mające na celu redukcję emisji z hali elektrolizy:

- utrzymywanie porządku w hali elektrolizy łącznie z czyszczeniem odzieży załogi,
- stosowanie dobrych praktyk podczas konserwacji i napraw - plan konserwacji ma bezpośredni wpływ na trwałość oraz częstotliwość otwierania elektrolizerów,
- ulepszenia elektrolizerów: odpowiednie zamknięcia końcowe na wlocie i wylocie, urządzenie do czyszczenia dna elektrolizera umożliwiające mechaniczne czyszczenie dna bez konieczności otwierania elektrolizera, pokrywy elektrolizerów według nowych technologii, itd.,
- dostępu do wyposażenia hali elektrolizy, np. układanie kabli pionowo zamiast poziomo.

Uważa się, że monitorowanie oraz obliczanie strat rtęci z hali elektrolizy jest trudne. Obliczanie strat rtęci wskutek wentylacji hali elektrolizy jest szczególnie trudne z powodu ich wielkości oraz tego, że wentylacja odbywa się jako ciąg naturalny poprzez szczeliny wentylacyjne w podłodze i ścianach (ważna jest konstrukcja dachu). Dokładność, z jaką straty rtęci z hali elektrolizy mogą być określone, zmienia się w zakresie 20-50% zależnie od użytych urządzeń. Wskazówki sposobu przeprowadzania pomiarów są podane w [Euro Chlor Env. Prot. 5, 1999].

Wpływ „rtęciowej pamięci” hali elektrolizy

Jednym ze źródeł emisji jest odparowywanie rtęci osadzonej w budynku (np. w pęknięciach podłogi), zwłaszcza w budynkach wybudowanych przed latami siedemdziesiątymi ubiegłego wieku, kiedy to zabezpieczanie przed stratami rtęci nie było sprawą priorytetową. W praktyce może to oznaczać, że budynek jest „nasycony” rtęcią, a działania zmierzające do zmniejszenia emisji rtęci byłyby widoczne dopiero po kilku latach, gdy uzyskany będzie nowy stan równowagi.

Wpływ pory roku oraz klimatu na emisje z hali elektrolizy

Gdy temperatura otoczenia jest wysoka (głównie w lecie), przepływ powietrza wskutek wentylacji jest wyższy w celu utrzymania temperatury w hali elektrolizy na możliwym do przyjęcia poziomie (max. 40°C). Przy intensywnych przepływach wentylacyjnych odparowywanie rozlanej rtęci jest szybsze i jest mniej czasu na usunięcie wycieku. Wpływ pory roku i klimatu więc istnieje, lecz odnosi się tylko do rtęci uwalnianej w hali elektrolizy, zarówno bezpośrednio przez wyciek, jak i pośrednio wskutek „pamięci rtęciowej” hali. Wpływ pory roku oraz klimatu staje się mniej ważny, gdy wyciek jest mały oraz gdy historyczny poziom rtęci w budynku jest niski.

Usuwanie rtęci z wydmuchów procesowych

Wydmuchy procesowe odnoszą się do wszystkich strumieni gazowych, przez które rtęć może być emitowana do atmosfery poza powietrzem z wentylacji hali elektrolizy oraz wodorem. Gazy

odpadowe mogą być gromadzone i oczyszczane razem. Głównym źródłem są zamknięcia końcowe oraz odpowietrzenia uszczelnień pomp rtęci. Emisje te są zwykle podłączone do oddzielnego systemu wentylacyjnego. Rtęć zawarta w gazach odpadowych jest usuwana przez adsorpcję na węglu aktywnym impregnowanym przy użyciu siarki lub jodu.

Reakcja kalomelowa

Rtęć zawarta w gazach odpadowych jest przetwarzana na kalomel (Hg_2Cl_2) przez dodanie chloru. Następnie Hg_2Cl_2 jest absorbowany w kolumnie z wypełnieniem, które jest regenerowane przy użyciu solanki zachlorowanej zawracanej do obiegu solanki elektrolizera rtęciowego.

Plukanie chlorowaną solanką lub podchlorynem

Zazwyczaj w takich procesach stosuje się kolumny z wypełnieniem i z przeciwbieżnym przepływem podchlorynu lub zachlorowanej solanki. Przez płukanie zawierającą chlor solanką wytwarza się Hg_2Cl_2 tworzący w solance kompleks. Solanka może być zawrócona do procesu. Rtęć zawarta w wydmuchach procesowych może być również utleniana przez płukanie alkalicznym roztworem podchlorynu. Oczyszczony gaz wymaga przepuszczenia przez separator w celu usunięcia porwanych kropel cieczy. Rtęć jest zawracana do elektrolizy poprzez cyrkulację solanki.

Usuwanie rtęci z wodoru gazowego

Równowagowe stężenie rtęci w wodorze gazowym jest funkcją temperatury oraz ciśnienia. Opuszczający rozkładnik strumień wodoru ma temperaturę 90-130°C i jest prawie nasycony oparami rtęci (do 400 mg/m³). Większość rtęci wykrapla się i gromadzi w wyniku schładzania strumienia gazu w jednym lub większej ilości stopni. Po stopniu schładzania następuje adsorpcja na węglu aktywnym impregnowanym siarką lub jodem, chociaż podawane są również inne techniki.

Plukanie chlorowaną solanką lub podchlorynem i adsorpcja na węglu aktywnym

Sposób postępowania jest taki sam jak przy usuwaniu rtęci z wydmuchów procesowych. Rtęć zawarta w wodorze jest usuwana przez adsorpcję na węglu aktywnym impregnowanym siarką lub jodem, co powoduje, że reszkowe stężenie rtęci w wodorze gazowym wynosi 0,002–0,015 mg/m³. Należy zwrócić uwagę, że wytwarzany jest zanieczyszczony odpad, który należy regenerować.

Adsorpcja przy użyciu miedzi osadzonej na tlenku glinu albo srebra na tlenku cynku

W wyniku adsorpcji przy użyciu miedzi osadzonej na tlenku glinu lub srebra osadzonego na tlenku cynku może uzyskać stężenie mniejsze niż 0,001 mg Hg/m³ gazowego wodoru.

7.2.1.2 Redukcja emisji rtęci do wody

Zawierające rtęć strumienie ścieków w instalacji chlorowej pochodzą głównie z:

- procesu: upusty z oczyszczania solanki, kondensatu i roztworu myjącego z oczyszczania chloru, suszenia wodoru, przefiltrowanego ługu, wycieków solanki oraz eluatu z wymiany jonowej i z oczyszczania wody procesowej,

- wody myjącej z operacji czyszczenia elektrolizera: zamknięć końcowych na wlocie i wylocie,

- wody płuczającej z hali elektrolizy: czyszczenia podłóg, zbiorników, rur oraz innej aparatury.

Większość tych strumieni może być zawracana do procesu, lecz upust z oczyszczania solanki oraz woda płuczająca muszą być oczyszczone. Ściek zawiera rtęć metaliczną oraz związki rtęci takie jak chlorek rtęci wraz z wodorotlenkiem magnezu, wodorotlenkiem żelaza oraz węglanem wapnia.

Znaczne emisje rtęci mogą również występować wraz z wodą odpływową ze składowisk. W wielu miejscach gleba jest zanieczyszczona wskutek składowania zanieczyszczonych rtęcią odpadów. Rtęć przeciekając przez glebę, osadza się w strumieniach wody odpływowej.

W zakładzie zintegrowanym instalacja chlorowa oraz centralna oczyszczalnia ścieków mogą podawać różne wartości. Zaleca się, aby poziom rtęci w ścieku był monitorowany w sposób ciągły i niezależny. Pierwszym etapem redukcji emisji rtęci do wody jest zmniejszenie ilości ścieku poddawanego oczyszczaniu. Jako osiągalną jest ilość ścieku wynosząca 0,3-1,0 m³ na tonę chloru.

Stężenie rtęci w ścieku jest zwykle zmniejszane w kilku stopniach przy użyciu kombinacji różnych technik. Kilka przykładów oczyszczania ścieków podano w części zamieszczonej poniżej.

Firma *De Nora*, proponuje utlenianie przy użyciu chloru do chlorku rtęciowego (Hg_2Cl_2), a

następnie adsorpcję na złożu jonowymiennym. Roztworzenie odbywa się przy użyciu kwasu solnego (HCl), który jest używany do zakwaszania solanki. Cały ściek jest gromadzony i mieszany z roztworem chloranu(I) (podchlorynu - ClO^-) w celu utlenienia rtęci metalicznej. Wartość pH jest regulowana przy użyciu HCl, a ściek jest mieszany z niewielkim nadmiarem siarczanu(IV) sodu celem usunięcia resztek chloru. Zakwaszony i pozbawiony chloru ściek wchodzi do wymienniczy jonowych wypełnionych żywicą jonowymienną zmniejszającą zawartość rtęci w ścieku do wartości poniżej $5 \mu\text{g Hg/dm}^3$ w układzie szeregowym. Żywica jest regenerowana przy użyciu kwasu solnego a zawierający rtęć eluat jest używany do zakwaszania i odchlorowywania solanki.

7.2.1.3 Usuwanie rtęci z ługu sodowego

Ług sodowy opuszczający elektrolizery rtęciowe zwykle zawiera rtęć metaliczną w zakresie 2,5 do 25 mg/l, zależnie od typu rozkładników i temperatury. Dominującą techniką zmniejszania stężenia rtęci w ługu sodowym jest filtracja na węglu aktywnym w filtrach świecowych lub płytowych. Na specjalnej warstwie węglowej rtęć jest absorbowana i usuwana z filtra jako suchy placek. Ta technika gwarantuje maksymalną zawartość rtęci w 50% ługu sodowym wynoszącą 0,05 ppm; zawartość Hg przed filtracją mieści się zwykle w zakresie 5-20 ppm. Technika ta jest stosowana w wielu instalacjach chloro-alkalicznych. Jednostka filtracji ługu jest jednak wrażliwa na zmiany wielkości przepływu, a niskie stężenia rtęci mogą być uzyskane wyłącznie w niezakłóconych warunkach przepływu. Filtracja na węglu aktywnym powoduje tworzenie odpadu zanieczyszczonego rtęcią, który może być poddawany destylacji w celu odzyskania rtęci.

7.2.1.4 Oczyszczanie odpadów zawierających rtęć, łącznie z jej odzyskiwaniem

Różne opisane już procesy oczyszczania zanieczyszczonych rtęcią strumieni gazowych, ciekłych oraz produktów powodują wzrost ilości zanieczyszczonych rtęcią odpadów stałych. Także w przypadku konserwacji oraz burzenia budynków odpady stałe mogą zawierać rtęć.

Przed oczyszczaniem odpadów sprawą zasadniczą jest określenie typu, stanu chemicznego oraz stężenia rtęci w każdym odpadzie. Byłoby najlepiej, gdyby taka charakterystyka mogła być dokonana poprzez oznaczanie, jednak odpady stałe nie są jednorodne, co utrudnia pobieranie próbek. Oznacza to, że muszą być stosowane obliczenia szacunkowe, ponieważ odpady te obejmują od półstałych szlamów z oczyszczania wody, solanki i ługu, grafitu oraz węgla aktywnego z oczyszczania gazu, pozostałości z destylacji rtęci oraz szlamów rtęci ze zbiorników i studzienek, do różnych zanieczyszczonych urządzeń metalowych wyłożonych niekiedy materiałami organicznymi (guma). Rtęć może występować jako metaliczna oraz jako związki nieorganiczne.

Dla każdej instalacji, po konsultacji z odpowiednimi władzami, opracowany powinien być plan zarządzania odpadami. Powinien on obejmować:

- programy i zapisy niezbędne do przeprowadzenia zalecanych procedur,
- opis typów wytwarzanych odpadów oraz sposobów ograniczania ich ilości do minimum,
- metody ilościowego określania typów odpadów,
- procedury magazynowania różnych typów odpadów
- procedury oczyszczania łącznie z końcowym przeznaczeniem odpadów, przy czym opisane powinno być także oczyszczanie odpadów oraz ich usuwanie poza teren zakładu,
- sposoby oraz częstotliwości pobierania próbek oraz analizy przed i po oczyszczaniu odpadów.

Dobór urządzeń, materiałów oraz sposobów prowadzenia tych operacji powinno mieć na celu redukcję ilości odpadów i o ile jest to możliwe, rtęć powinna być zawracana do procesu.

Szlam solankowy

Jeśli w solance pozostanie resztkowa ilość chloru gdy opuszcza ona elektrolizer, rtęć będzie pozostawała w formie rozpuszczalnej, jonowej. Zatem gdy solanka jest filtrowana w celu usunięcia strąconych zanieczyszczeń, jedyne zanieczyszczenie rtęcią pochodzi z rozpuszczalnej soli rtęci w roztworze macierzystym wyłapywanym w placku filtracyjnym. Może ona być usunięta przez przemywanie placka przed odprowadzeniem. Zatem w końcowych materiałach stałych, które są kierowane na wysypisko winno być niewiele rtęci. W niektórych przypadkach, z powodu materiałów, z których wykonana jest instalacja, utrzymywanie nadmiaru chloru w obiegu solanki

nie jest możliwe. W takich przypadkach można przemywać placki filtracyjne podchlorynem, a tym samym rozpuszczanie rtęci, która może być odzyskana przez wprowadzenie do solanki. Może to jednak powodować problemy związane z bilansem wody. Alternatywą jest retortowanie lub składowanie placków filtracyjnych na wysypisku, zależnie od zawartości rtęci. W takich przypadkach zastosowanie soli próżniowej powinno zmniejszyć ilości poddawane składowaniu.

Szlamy mogą być destylowane w retorcie odzyskowej albo gromadzone na miejscu, zwykle po potraktowaniu odpadu siarczkiem sodu, aby przemienić rtęć do postaci nierozpuszczalnego siarczku. Szlamy są również przechowywane w starych kopalniach soli, które nie są już eksploatowane, w bezpiecznych beczkach bez uprzedniego oczyszczania wstępnego.

Obróbka mechaniczna odpadów stałych (łącznie z obróbką kriogeniczną i termiczną)

Obróbka mechaniczna może być stosowana, jeśli istnieją znaczne ilości rtęci metalicznej. Techniki obejmują szczotkowanie, vibrację ultradźwiękową, oczyszczanie próżniowe oraz zamrażanie azotem (w przypadku stali gumowanej). Obróbka termiczna, na przykład piaskowanie na gorąco w złożu fluidalnym albo piroliza w piecu jest alternatywą dla powlekanych materiałów metalicznych. W przypadku każdego typu obróbki szczególną uwagę należy zwrócić na ograniczenie do minimum emisji rtęci do powietrza oraz skutków oddziaływania na środowisko.

Oczyszczanie wodą odpadów stałych

Oczyszczanie wodą w zamkniętych naczyniach myjących przy użyciu strumieni wysokociśnieniowych może spowodować usunięcie przyczepionej rtęci.

Obróbka chemiczna odpadów stałych

Obróbka chemiczna podchlorynem, chlorowaną solanką, kwasem solnym albo nadtlenkiem wodoru prowadząca do rozpuszczenia rtęci, która może być zwracana do solanki lub odzyskiwana w systemie oczyszczania ścieków.

Destylacja

Oddestylowanie rtęci z odpadu stałego może być przeprowadzane w specjalnych, służących do tego urządzeniach. Aby rtęć mogła być oddestylowana, musi być ona w stanie wolnym. Oznacza to, że niektóre odpady stałe (w których rtęć występuje jako sól) nie mogą być poddawane destylacji. Szczególną uwagę należy zwrócić na oczyszczanie gazów wydmuchowych. Dobre rozwiązanie może stanowić filtracja przy użyciu węgla aktywnego jak z wydmuchów procesowych.

Proces retortowania (destylacji) powoduje usuwanie znacznych ilości rtęci. Resztkowa zawartość rtęci może być mniejsza niż 50 mg Hg/kg po kilkukrotnym oczyszczaniu. Czysta rtęć, odzyskiwana jako metaliczna może być wykorzystywana do uzupełnienia elektrolizerów.

Pozostałość stała jest składowana na wysypisku lub przechowywana pod ziemią, np. w nieczynnych wyrobiskach górniczych.

Odzyskiwanie rtęci

Rtęć może być odzyskana, oczyszczona i stosowana ponownie. Rtęć odzyskuje się z:

- szlamów z oczyszczania ługu,
- oczyszczania gazu odpadowego i wodoru w przypadku stosowania procesów chemicznych,
- szlamów z oczyszczania ścieków,
- jednostki destylacji rtęci,
- powierzchni zanieczyszczonych rtęcią (np. w przypadku wymiany grafitu w rozkładniku).

Usuwanie końcowe

W większości przypadków pozostałości stałe zawierające jeszcze rtęć pomimo oczyszczania, wymagają stabilizacji przed usunięciem. Stabilizacja służy przemianie rtęci metalicznej na mniej rozpuszczalny, bardziej stabilny związek chemiczny, co zmniejsza ryzyko jej wypłukiwania z miejsca składowania nawet w dłuższym okresie. W większości przypadków rtęć jest stabilizowana siarką lub jej związkami i przekształcana jej w siarczek rtęci lub selenem w selenek rtęci. Działanie to może być połączone ze stabilizacją fizyczną, na przykład materiałami opartymi na cemencie.

W celu ostatecznego usunięcia pozostałości mogą one być przesłane na składowisko odpadów

(niebezpiecznych lub względnie bezpiecznych, zależnie od zawartości rtęci), do magazynu umieszczonego głęboko w skale albo do nieczynnych kopalń węgla lub soli.

7.2.2 Zamiana instalacji rtęciowych na technologię membranową

Zamiana instalacji rtęciowej na membranową jest korzystna gdyż unika się wszelkich strat i emisji rtęci do środowiska w przyszłości oraz zmniejsza się zużycie energii. W celu dokonania takiej zamiany niezbędne są zmiany techniczne, zależne od istniejącej sytuacji. Większość operatorów elektrolizy membranowej buduje zupełnie nowe instalacje albo zwiększa zdolność produkcyjną budując nowe instalacje jako uzupełnienie swoich instalacji rtęciowych. Niektórzy dokonali całkowitej zmiany swoich istniejących instalacji rtęciowych, ale są również przykłady zmiany częściowej. Pod względem technicznym zmiana może być przeprowadzona we wszystkich chloro-alkalicznych instalacjach rtęciowych.

Główne zmiany w istniejącej instalacji rtęciowej w przypadku jej przejścia na technologię membranową obejmują:

1. System solanki

Głównym zagadnieniem jest czystość solanki wprowadzanej do istniejącego systemu solankowego hali elektrolizy. Jak wspomniano w rozdziale 5, elektrolizery membranowe wymagają solanki bardziej czystej niż rtęciowe. Doświadczenia praktyczne wykazały, że w przypadku elektrolizy rtęciowej system solankowy może być używany ponownie po usunięciu rtęci i dokładnym oczyszczeniu. Cały system należy oczyścić w celu usunięcia wszelkich osadów oraz usunięcia rtęci i jej związków celem jej odzyskania. W celu zapewnienia dobrego działania elektrolizerów membranowych musi być zainstalowany również stopień dokładnego oczyszczania solanki, zwykle z urządzeniami jonowymiennymi. Aby uniknąć zanieczyszczenia urządzenia jonowymiennego zachodzi zwykle potrzeba wymiany niektórych materiałów, takich jak wykładziny gumowe, tworzywa sztuczne czy materiały na uszczelki, które mogą zawierać wapń i magnez.

Celem zmniejszenia zawartości chloru resztkowego do poziomów niższych od tych, które mogłyby dezaktywować żywice jonowymienne wtórnego stopnia oczyszczania solanki wymagane jest nowe wysokosprawne urządzenie do odchlorowywania solanki. Zwykle stosuje się, zależnie od typu soli oraz ogólnych warunków ekonomicznych, redukcję chemiczną przy użyciu siarczynu sodu lub redukcję katalityczną albo adsorpcję z użyciem węgla aktywnego.

Miedzy instalacjami membranowymi i rtęciowymi istnieje różnica w bilansie wody. Istnieje również różnica w szybkościach przepływu mas, a recyrkulacja solanki jest wyższa w instalacjach rtęciowych niż w membranowych o porównywalnych wydajnościach. Przy każdej zmianie rozważyć należy zarówno bilans wody, jak i szybkość przepływu masowego.

Do zakwaszania solanki potrzebny jest bardzo czysty kwas solny (HCl), może również istnieć potrzeba zainstalowania palnika HCl.

2. Budynek z halą elektrolizy

Istniejące budynki z halami elektrolizy mogą być wykorzystane ponownie do ustawienia elektrolizerów membranowych. W przypadku wykorzystania istniejącego budynku do potrzeb elektrolizy membranowej, możliwe jest teoretycznie zainstalowanie instalacji o 4-krotnie większej wydajności. Dla elektrolizerów membranowych potrzebna jest jednak czysta i wolna od rtęci przestrzeń. Decyzja odnośnie ponownego wykorzystania istniejącego budynku zależy od:

- stanu istniejącego budynku,
- dostępności przestrzeni na nową halę elektrolizy,
- stopnia oszczędności wskutek zmniejszenia strat produkcji.

Niektóre stare budynki z halami elektrolizy mogą być w złym stanie i tym samym uzasadniona jest całkowita wymiana. Odnosi się to zwłaszcza do zanieczyszczenia istniejących konstrukcji budowlanych rtęcią, w którym to przypadku pewna emisja będzie w dalszym ciągu występowała nawet po wymianie elektrolizerów rtęciowych na membranowe. Niektóre instalacje chloro-alkaliczne posiadają dostępną (wolną) przestrzeń w pobliżu istniejących hal elektrolizy. Umożliwia to budowę nowej hali elektrolizy przy ponownym wykorzystaniu innych systemów

instalacji. Niektóre firmy, ze względu na posiadaną dużą przestrzeń, z powodzeniem stosują dwie technologie, rtęciową i membranową, w tej samej hali elektrolizy i bez jakiegokolwiek problemu zanieczyszczenia membran czy produktów [1]. Główną zaletą nowego budynku jest możliwość ograniczania do minimum strat w produkcji podczas tej zamiany, ponieważ można go zbudować i zainstalować elektrolizery przy jednoczesnym utrzymaniu produkcji w starym budynku.

3. Elektrolizery

Elektrolizery rtęciowe są inne niż membranowe i stare części nie mogą być wykorzystane.

4. Zasilanie

Ponowne wykorzystanie prostowników zależy od typu i konfiguracji elektrolizera membranowego oraz zapotrzebowania na energię elektryczną. Decyzja odnośnie ewentualnego odnowienia zasilania będzie zależna między innymi od bilansu między kosztami inwestycyjnymi a kosztami eksploatacji. W przypadku zmiany elektrolizerów jednobiegunowych wykorzystanie istniejących prostowników oraz transformatorów powinno być możliwe, ponieważ, z małymi wyjątkami, istniejące instalacje są jednobiegunowe. Zmiany instalacji dwubiegunowych mogą być również przeprowadzane z zachowaniem istniejącego zasilania.

5. Urządzenia do oczyszczania gazu

W instalacjach elektrolizy membranowej gromadzenie gazu oraz oczyszczanie chloru i wodoru nie są zasadniczo inne niż w procesie rtęciowym. Stopnie procesowe usuwania rtęci nie są już potrzebne. W przypadku nowej hali elektrolizy głównym problemem jest regulacja ciśnienia gazów. Technologia membranowa wymaga ustalonej różnicy ciśnienia wodoru w stosunku do chloru, tak że do istniejącego systemu sterowania musi być dodany różnicowy regulator ciśnienia.

Chlor i wodór opuszczające elektrolizer mają wyższe temperatury niż w technologii rtęciowej. Gazy będą więc bardziej nasycone parą wodną, wskutek czego obciążenie chłodziw gazu wzrośnie wraz z ilością powstałego kondensatu. Może być potrzebne nowe urządzenie chłodzące.

Chlor z elektrolizerów membranowych zawiera więcej tlenu i do niektórych celów musi być z niego oczyszczony. Do tego celu konieczne jest całkowite skraplanie i następnie odparowanie ciekłego chloru. Wymagane są urządzenia skraplające większe od aktualnie stosowanych.

6. Oczyszczanie ługu

Technologia rtęciowa wytwarza 50% ług sodowy. Elektrolizery membranowe wytwarzają ług sodowy 33% i wymagają nowego systemu wymiany ciepła. Jeśli potrzebny jest ług sodowy o wyższym stężeniu, konieczny jest również system wyparny.

7. Rurociąg procesowy

Ponowne wykorzystanie istniejącego rurociągu solankowego jest nieodpowiednie, ponieważ lokalizacja jest zwykle zupełnie inna od wymaganej dla elektrolizerów membranowych. Istniejący rurociąg może być także wykonany z niewłaściwego dla elektrolizy membranowej tworzywa.

Główne osiągnięcia

Przejęcie na technologię membranową powoduje uniknięcie przyszłych emisji rtęci do środowiska i zmniejszenie zużycia energii. W przypadku elektrolizy membranowej nie występują żadne bezpośrednie skutki oddziaływania na środowisko, a ponadto uzyskuje się zmniejszenie zużycia energii. Wielkość obniżenia ogólnego zużycia energii będzie zależna od charakterystyki roboczej przed i po zmianie. Podczas prac związanych ze zmianą instalacji rtęciowej na membranową można spodziewać się chwilowego wzrostu przedostawania się rtęci do środowiska, będącego wynikiem rozbiórki starych elektrolizerów. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w rezultacie zmiany dostępne stają się duże ilości rtęci, średnio 1,8 kg na tonę rocznej produkcji chloru, i rtęć ta może przedostać się do środowiska w wyniku niewłaściwego obchodzenia się z nią.

Powodem dokonania zamiany może być postawiony przez władze wymóg bezrtęciowej produkcji chloru, inicjatywa operatora spowodowana względami ekonomicznymi specyficznymi dla danego miejsca, takimi jak wzrost zapotrzebowania na ług, kwas solny albo chlor, lub też konieczność dokonania znacznych zmian ze względu na przestarzałe wyposażenie.

Aspekty ekonomiczne - koszty kapitałowe zmiany

Dokonano wielu szacunkowych obliczeń kosztów kapitałowych zmiany elektrolizy i okazało się, że różnią się one, nawet przy ujednoliconej wydajności. Jeszcze większe różnice w publikowanych obliczeniach wynikają z tego, co zostaje ujęte w kosztach a co nie. W przypadku zmiany typowej elektrolizy rtęciowej, koszt kapitałowy powinien uwzględniać nie tylko koszt elektrolizerów, ale również koszty obiegu ługu, odparowywania ługu, jak również dogłębnego oczyszczania solanki i jej odchlorowywania. W wielu przypadkach dodatkowe kapitały będą wymagane na dodatkowe chłodzenie gazów, nowe transformatory prostownikowe (ewentualnie nowe zasilanie i aparaturę przyłączeniową), zmiany w doprowadzaniu mediów energetycznych oraz gazowego HCl, nowe konstrukcje budowlane, likwidację oraz przygotowanie terenu. Obliczenie dodatkowo komplikują się ze względu na istnienie zależności pomiędzy kosztami kapitałowymi a kosztami eksploatacji. Projektowanie prowadzenia elektrolizy przy wysokiej gęstości prądu może dawać mniejsze koszty kapitałowe, jednak wtedy ulegają zwiększeniu koszty eksploatacyjne oraz zużycie energii. Rozwój membran niskonapięciowych powoduje przesunięcie się tendencji nieco w kierunku wyższych gęstości prądowych, jednak wywierany przez przepisy nacisk na zużycie energii może spowodować odwrócenie tej tendencji i wzrost kosztów kapitałowych. Warunki eksploatacji i konserwacji mogą wpływać na trwałość urządzeń oraz stan środowiska, przyczyniając się tym samym do podjęcia decyzji o przejściu na technologię membranową. Większość elektrolizerów rtęciowych w Europie instalowano do połowy lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku, a ekonomicznie uzasadniony okres eksploatacji takich instalacji może wynosić od 40 do 60 lat [1].

Istnieją również ekonomiczne korzyści wynikające z przejścia z elektrolizerów rtęciowych na membranowe. Niektóre z nich to:

- zmniejszone zużycie energii,
- zmniejszone potrzeby konserwacji, zmniejszone zatrudnienie,
- sprzedaż odzyskanej rtęci,
- oszczędność z tytułu zmniejszenia emisji rtęci i związanej z nią opieki lekarskiej pracowników.

Szczególne okoliczności czyniące instalację rtęciową ekonomiczną mogą ulec zmianie, jeśli cena energii elektrycznej gwałtownie wzrośnie. W takim przypadku przejście na technologię membranową może stać się bardziej atrakcyjne ekonomicznie. Przejście z technologii rtęciowej na membranową przedstawiono w Dokumencie Referencyjnym BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloro-alkalicznym, Sewilla, 2001, polskie tłumaczenie – 2004 [1].

7.2.3 Likwidacja

Ze względu na prognozy zamknięcia niektórych polskich instalacji rtęciowych, problem ich likwidacji potraktowano szerzej. Likwidacja instalacji chloro-alkalicznej opartej na technologii rtęciowej powinna obejmować wszelkie działania, które muszą być uwzględniane, aby podczas i po okresie wyłączenia zapobiegać wpływowi na środowisko i chronić zdrowie ludzi. Taka operacja powinna obejmować wyłączenie instalacji, demontaż i likwidację urządzeń oraz obiegów, transport zdemontowanych materiałów oraz odnowienie i oczyszczenie terenu tak, aby mógł być wykorzystywany ponownie [3-8] (decyzja władz lokalnych odnośnie wykorzystania terenu).

W wielu przypadkach oczyszczanie terenu działki musi być przeprowadzane stopniowo. Na początku nie wiadomo, jak zanieczyszczony jest teren i jakie występują typy zanieczyszczeń. Jeśli stosowane były anody grafitowe, teren działki może być zanieczyszczony związkami PCDD/PDF, jak również rtęcią. Doświadczenie pokazuje, że na terenach starych instalacji chloro-alkalicznych nie istnieje bezpośrednia korelacja między poziomami PCDD/PCDF i rtęci. Gdy hale elektrolizerów zostaną zamknięte i zlikwidowane, wystąpi pewna emisja rtęci do środowiska i musi ona być wzięta pod uwagę podczas planowania operacji. Emisja rtęci do atmosfery podczas likwidacji instalacji może być trudna do uniknięcia. Może na nią wpływać projekt hali elektrolizy a nawet lokalizacja geograficzna. Jednak, gdy elektrolizery zostaną wyłączone, temperatura w hali elektrolizy będzie się obniżać i zmniejszy się również szybkość parowania rtęci zawartej w budynkach i glebie.

Zamknięcie elektrolizy nie oznacza, że przestają obowiązywać dotychczasowe przepisy. Duża ich część dotyczy instalacji eksploatowanych oraz demontażu hali elektrolizy, na przykład:

-
- ochrona zdrowia i bezpieczeństwa pracowników,
 - ochrona środowiska (emisje do powietrza i wody, skażenie gleby),
 - przemieszczenia, transport, oczyszczanie i usuwanie odpadów.

Stanowczo zaleca się, aby przed przystąpieniem do zamknięcia wyznaczona została niewielka grupa robocza, której celem będzie opracowanie ogólnego planu projektu. Rolą zespołu winno być opracowanie dobrze udokumentowanego planu działania w celu omówienia go z odpowiednimi władzami przed uzyskaniem jego formalnego zatwierdzenia. Jest szczególnie ważne, aby zespół ten miał w swoim składzie personel z kierownictwa instalacji chloro-alkalicznej. Podwykonawcy, jeśli tacy są, powinni być zaangażowani w tę procedurę, gdy tylko zostanie ona uzgodniona z władzami.

Zaleca się również organizowanie grup projektowych, z których każda byłaby odpowiedzialna za specjalne zagadnienie podczas operacji likwidacji. Przykładami zagadnień dla takich grup są:

- oczyszczanie i burzenie budynków,
- odzyskiwanie rtęci; oczyszczanie i usuwanie materiału pochodzącego z czyszczenia ogólnego, likwidacji instalacji, rur, burzenia budynków itd.,
- planowanie transportu i działań związanych z likwidacją,
- monitorowanie zdrowia i bezpieczeństwa: monitorowanie emisji rtęci do powietrza i wody, jak również badania zdrowia zatrudnionego personelu,
- przeprowadzanie badań ewentualnego zanieczyszczenia całego terenu działki oraz okolic, łącznie z glebą, starymi składowiskami odpadów oraz osadów w pobliskich drogach wodnych po wyłączeniu instalacji. Próbki gleby i osadów powinny być analizowane na obecność rtęci oraz PCDDs/PCDFs, jeśli na terenie działki stosowane były anody grafitowe.

Skutki oddziaływania na środowisko likwidowanych instalacji muszą zostać wcześniej skalkulowane. Dostępne stają się znaczne ilości rtęci (1,8 kg na tonę zdolności produkcyjnej chloru w skali roku). Rtęć ta ma zdolność przedostawania się do środowiska ogólnoswiatowego. Obecnie nie istnieją przepisy, które regulowałyby przeznaczenie rtęci pochodzącej z instalacji chloro-alkalicznych. Likwidacja elektrolizerów rtęciowych w Europie może doprowadzić do sytuacji, w której dostępna ilość rtęci może przekraczać 15 000 t, a w Polsce ok. 350 ton.

Problemy związane z likwidacją instalacji rtęciowych przedstawiono w Dokumencie Referencyjnym BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloro-alkalicznym, Sewilla, 2001, polskie tłumaczenie – 2004 [1].

7.3 INSTALACJE ELEKTROLIZY PRZEPONOWEJ

7.3.1 Zmniejszenie emisji i zrzutów azbestu

Modyfikowana polimerem diafragma azbestowa (PMA) w różnych formach jest obecnie najszerzej stosowaną przeponą. Przepona modyfikowana zawiera wciąż przynajmniej 75% azbestu chryzotylowego zmieszanego z włóknami PTFE. Główne potencjalne źródła emisji do powietrza występują podczas przygotowywania pulpy azbestowej, osadzania przepony, wprowadzania zawiesiny azbestowej do elektrolizerów oraz usuwania zużytego azbestu. W takim stopniu, w jakim jest to możliwe, zanieczyszczona woda również powinna być gromadzona i zwracana do obiegu.

Zaleca się, aby personel narażony na działanie azbestu był wyposażony w sprzęt ochrony osobistej i by jego zdrowie było okresowo sprawdzane.

Unikanie niszczenia i przedwczesnego zużycia przepon

Osadzanie przepon oraz usuwanie zużytego azbestu są źródłami emisji azbestu, więc należy w możliwie najwyższym stopniu unikać uszkodzenia przepon i potrzeby ich wymiany przez:

- unikanie wysokich stężeń zanieczyszczeń solanki; wysoka ilość zanieczyszczeń w solance powoduje zatykanie przepony nierozpuszczalnymi wodorotlenkami wapnia i magnezu, co zmniejsza przepuszczalność przepony,
- unikanie nieregularnych i szybkich zmian, np.: zmiany obciążenia prądowego, zmiany stężenia lub pH solanki, fluktuacji ciśnienia gazu, wyłączenia, zmiany pH w różnych obszarach przepony, co zwiększa szybkość oddziaływania chemicznego solanki na azbest.

Unikanie emisji do powietrza

Emisje suchego azbestu mogą być ograniczone w wyniku następujących działań:

- unikanie emisji do powietrza podczas dostawy, rozładunku oraz przemieszczania suchego azbestu. Azbest jest zwykle dostarczany w postaci suchej i zapakowany w worki. Najlepiej, jeśli worki są umieszczone na paletach i pokryte nieporowatym materiałem, aby ograniczyć do minimum prawdopodobieństwo rozdarcia worków. Azbest powinien być przechowywany i przemieszczany w odizolowanym i zamkniętym pomieszczeniu (na przykład w wydzielonym pomieszczeniu magazynowym) z ograniczonym dostępem i opatrzone znakami ostrzegawczymi. Nie należy dopuszczać do gromadzenia drewnianych palet na powierzchni magazynowej. Do przemieszczania suchego azbestu najlepiej wykorzystywać systemy zautomatyzowane. Przy użyciu takiej technologii całkowicie zamknięte pomieszczenia do rozładunku, otwierania worków oraz przygotowywania zawiesziny azbestowej zabezpieczają przed emisjami azbestu. Pomieszczenia te zaopatrzone są w komory śluzowe pod obniżonym ciśnieniem. Personel nie wchodzi więc do pomieszczeń w celu przeprowadzania normalnych operacji przesypywania azbestu, ponieważ żadne przenoszenie suchego azbestu przez personel nie jest potrzebne.
- unikanie emisji do powietrza podczas przygotowywania i osadzania przepony. Rozcinanie i opróżnianie worków z azbestem powinno być przeprowadzane w systemie zamkniętym. Worki powinny być całkowicie rozcinane i ostrożnie opróżniane z minimalnym naruszeniem zawartości. Nigdy nie należy workami potrząsać. Puste worki powinny być złożone na rozcięciu i umieszczone w oznakowanym pojemniku na terenie zamkniętym. Pracownicy zaangażowani w fizyczne przenoszenie worków z azbestem powinni nosić maski przeciwpyłowe oraz ochronne ubranie, jeśli czynności nie są wykonywane wewnątrz szczelnych komór rękawicowych. Azbest nie powinien być widoczny na podłodze i na urządzeniach. Do usuwania rozsypanego azbestu nie należy używać sprężonego powietrza ani suchej miotły. Uwalniające się włókna azbestowe powinny być usuwane za pomocą odkurzacza wyposażonego w wysokosprawny filtr albo przez czyszczenie na mokro. Przed montażem elektrolizera, kompletne katody z nałożonymi przeponami powinny być składowane w taki sposób, aby zabezpieczyć azbest przed przedostawaniem się do atmosfery i winny być przykryte.
- unikanie emisji zużytego azbestu do powietrza. Zużyte diafragmy azbestowe są usuwane z korpusu katody przez oczyszczanie wodne (pod ciśnieniem). Przestrzeń, w której przeprowadza się oczyszczanie wodne powinna być zamknięta lub odizolowana, z gładkimi powierzchniami, celem uniknięcia przyczepiania się i wysychania azbestu.
- unikanie emisji do powietrza z pieca do zapiekania katod. W celu zmniejszenia emisji z pieca, w którym spiekane są katody ze świeżo nałożonymi przeponami, konieczny jest filtr.

Unikanie suszenia mokrego azbestu na zewnątrz

Azbest może być przemieszczany tylko w warunkach mokrych. Azbest stanowiący zawieszinę w wodzie nie ma bezpośrednio zdolności do przedostawania się do atmosfery. Jednakże w przypadku wycieku lub zmian w poziomie zawiesziny azbest może wysychać na ściankach zbiorników i tym samym stawać się pylisty i w efekcie lotny. Odnosi się to również do zużytych przepon usuwanych z katod przez oczyszczanie strumieniem wody. Woda zawierająca azbest, może wysychać a azbest może stawać się lotny. Wszystkie wycieki powinny być natychmiast usuwane a miejsca, w których azbest może wysychać, powinny być regularnie splukiwane.

Zanieczyszczona woda

Zanieczyszczona azbestem woda musi być gromadzona w jednym miejscu i filtrowana. Oddzielanie zużytych przepon usuniętych z katod w czasie oczyszczenia wodnego odbywa się w zbiornikach oddzielających przez filtrowanie, np. przy użyciu filtrów płytowych lub ramowych. Resztkowe poziomy azbestu są rzędu 0,1g na tonę rocznej zdolności produkcyjnej chloru.

Sposoby obróbki odpadów

Do niszczenia azbestu zawartego w odpadach można stosować obróbkę termiczną lub chemiczną. Jednym ze sposobów obróbki jest zeszklenie. Podczas procesu termicznego

niebezpieczna struktura włókna jest niszczona. Aby to osiągnąć cały zużyty azbest odwadnia się w wirówce, następnie dodaje się chemikalia aby wytworzyć mieszaninę o znacznie obniżonej temperaturze topnienia. Mieszanina ta jest granulowana, a granulki wprowadzane są do pieca obrotowego, w którym zachodzi proces zeszklenia. Powstające szkliwo nie zawiera włókien azbestowych [9-12]. Należy zwrócić uwagę, że w procesie zeszklenia zużywana jest energia.

Odpady zawierające azbest mogą być składowane, pod warunkiem, że będzie się to odbywało zgodnie z państwowymi przepisami dotyczącymi odpadów azbestowych.

Monitorowanie

Włókna azbestowe zawieszone w powietrzu mogą być osadzone na filtrze przy użyciu systemu do pobierania próbek z przenośną pompą. Włókna są zwykle zliczane przy użyciu mikroskopu elektronowego. Włókno jest definiowane jako przedmiot o długości większej niż 5µm, szerokości mniejszej niż 3µm i posiadający stosunek długości do szerokości większy niż 3. Wyniki są wyrażane w ilości włókien/m³ powietrza. Pomiary takie wykonują jedynie osoby przeszkolone.

Dyrektywa 87/217/EWG zawiera załącznik określający metodologię analizy i pobierania próbek azbestu w ściekach i powietrzu (metoda grawimetryczna lub zliczanie włókien).

Instrukcje dotyczące sporządzania raportów i monitorowania oraz zapisów i meldunków powinny być określone przez operatora. Praktycznie wszystkie punkty ewentualnego uwalniania się azbestu powinny być wyposażone w urządzenia do ciągłego monitorowania cząstek (w powietrzu) z możliwością alarmowania w przypadku wykrycia nienormalnych emisji.

Skutki oddziaływania na środowisko

Działania zabezpieczające przed azbestem mogącym unosić się w powietrzu dotyczą głównie zawierającego azbest odpadu lub szlamu. Odpad ten jest zwykle składowany i jeśli tak się dzieje, konieczne jest podjęcie środków zabezpieczających przed jego wysychaniem i tworzeniem się nowego źródła emisji do atmosfery. Zależnie od zainstalowanego wyposażenia koszty mogą się znacznie różnić. Pomieszczenia „w obudowie” do rozładowywania i przemieszczania azbestu mogą być drogie, ponieważ zwykle są one powiązane z systemami zautomatyzowanymi [1].

7.3.2 Zastosowanie bezazbestowego materiału na przepony

Laboratoryjne badania użycia przepon bezazbestowych rozpoczęły się w połowie lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku wskutek coraz większego nacisku na zmniejszanie zużycia oraz emisji azbestu. Odpowiednie alternatywne do azbestu, opracowane na skalę przemysłową diafragmy miały na celu doprowadzenie nowej technologii z użyciem przepon bezazbestowych do takiego samego poziomu przemysłowego, jak modyfikowane przepony azbestowe (PMA).

Niektóre wymagania dla przepon bezazbestowych to:

- takie same procedury osadzania jak w przypadku przepon azbestowych,
- odpowiednia przepuszczalność (zabezpieczenie przed reakcją chloru z jonami OH⁻, oddzielanie chloru od wodoru ze względów bezpieczeństwa),
- stabilność chemiczna i niewrażliwość na utlenianie w wyniku działania chloru, podchlorynu i chloranu oraz na działanie kwasów i mocnych zasad,
- wytrzymałość mechaniczna,
- zapewnienie wysokiej wydajności prądowej w szerokim zakresie gęstości prądu i warunków przepływu solanki.

Badania przepon bezazbestowych są również prowadzone w celu:

- uzyskania dłuższej trwałości użytkowej,
- uzyskania korzystnego zużycia energii,
- spełnienia wymagań i związanych z bezpieczeństwem i ze środowiskiem.

Obecnie istnieją dwa rozwiązania na skalę techniczną, które są stosowane na skalę przemysłową – przepona Polyramix (PMX) firmy OxyTech oraz przepona PPG Tephram.

Prowadzone są prace nad konstrukcją elektrolizerów diafragmowych z przeponami bezazbestowymi z włóknin technicznych, wytwarzanych fabrycznie. Fabryczne wytwarzanie diafragm daje dobrą powtarzalność ich gęstości, a tym samym i dobry rozkład przepuszczalności

dla solanki. Równomierny rozkład przepuszczalności solanki daje równomierny rozkład gęstości prądu i co za tym idzie wzrost żywotności anod i katod. Ponadto diafragmy te będąc odporne na kwaśne środowisko, dają szerokie możliwości stosowania kwaśnych roztworów celem ich regeneracji. Można przewidywać, że elektrolizer wyposażony w takie diafragmy, aktywowane katody oraz anody tytanowe mógłby pracować nieprzerwanie przez 8 lat, wyłączając przerwy na regenerację diafragm. Elektrolizer dwubiegunowy z takimi diafragmami otwiera nowe możliwości rozwoju tej metody produkcji chloru i może stanowić alternatywne rozwiązanie dla diafragm bezazbestowych wytwarzanych techniką próżniową z zawiesziny włókien.

Skład przepon bezazbestowych

Przepony Oxytech PMX są złożone z włókien polimeru PTFE z osadzonymi we włóknach i na powierzchni włókien PTFE cząsteczkami dwutlenku cyrkonu oraz wolnych cząsteczek dwutlenku cyrkonu. Jest ona nakładana z zawiesziny, a następnie spiekana w piecu. Wraz z wymianą katod elektrolizerów przeponowych (jako minimum, wewnętrznej części zestawu katodowego), przepony PMX mogą zastępować azbestowe w elektrolizerach typu Hookera lub Diamond.

Przepony PPG Tephram są złożone z przepony podstawowej oraz powłoki nawierzchniowej. Przepona podstawowa jest wykonana z fluoropolimeru PTFE, mikrowłókienek PTFE oraz perfluorowanej żywicy jonowymiennej. Warstwa nawierzchniowa z jednorodnych materiałów nieorganicznych (tlenków metali takich jak tlenek cyrkonu lub dwutlenek tytanu) stanowi integralną część przepony podstawowej. Celem warstwy nawierzchniowej jest regulowanie przepuszczalności. Przepony Tephram mogą bezpośrednio zastępować inne przepony stosowane w elektrolizerach chloro-alkalicznych. Różnice pomiędzy tymi patentami występują w sposobie obrabiania i nakładania hydrofobowych włókien PTFE w celu utworzenia przepuszczalnej i hydrofilowej przepony oraz w użytych wypełniaczach mineralnych.

Działanie i stosowalność przepon bezazbestowych

Przepony bezazbestowe mogą być używane w nowych oraz istniejących instalacjach chloro-alkalicznych, aczkolwiek niektórzy operatorzy ciągle mają wątpliwości odnośnie aspektów ekonomicznych oraz bezpieczeństwa tego rodzaju przepon.

Z drugiej strony, w przypadku przepon bezazbestowych, nie stanowi już ona elementu elektrolizera o najkrótszej trwałości. Ponieważ zakłada się, że przepona bezazbestowa będzie działała kilka lat, najczęstszą przyczyną uszkodzenia elektrolizera przeponowego są uszczelki (pokryw i na obwodzie). To właśnie te uszczelki stanowią obecnie największe wyzwanie, któremu trzeba sprostać, jeśli trwałość elektrolizera ma wynosić 3-5 lat.

Wysoką trwałość przepon PMX wykazano w przemyśle. Trwałość przepon może przekraczać 1000 dni, gdy prowadzi się proces przy średniej gęstości prądu $2,5 \text{ kA/m}^2$. Elektrolizery doświadczalne w seriach od 10 do 20 szt. z przeponami PMX, działały przez ponad 5 lat.

Konieczne jest zwrócenie szczególnej uwagi na czystość solanki, ponieważ słaba jakość solanki będzie powodować zatykanie się przepon tak szybko, jak przepony azbestowej. Podczas wyłączeń katoda musi być zabezpieczona przed korozją, ponieważ gromadzenie się produktów korozji przez szereg lat może wywołać wysokie stężenia wodoru w chlorze przed końcem okresu trwałości użytkowanej przepony. Dostępne są procedury zabezpieczania przed zatykaniem się przepony, gdyż zatkana przepona jest często przyczyną niskiej wydajności elektrolizera. Ważne jest usuwanie żelaza z przepony, ponieważ może ono być źródłem podwyższonych ilości wodoru w chlorze. Preferowanym sposobem prowadzenia procesu elektrolizy jest stosowanie czystej solanki.

Stosując przepony bezazbestowe odnotowuje się mniejsze zużycie energii elektrycznej lecz jest to zależne od warunków eksploatacyjnych. Przepony bezazbestowe wykazały szereg korzystnych cech w stosunku do przepon azbestowych, a mianowicie:

- długą trwałość użytkową, którą w warunkach przemysłowych można przewidywać na przynajmniej 3 lata,
- ekstremalną stabilność przy zmianach obciążenia oraz przestojach.

Elektrolizery z przeponami PMX w trakcie trzyletniego okresu pracy nie wykazują wzrostu zużycia energii, nawet po powtarzających się wyłączeniach w 95°C . Przepony bezazbestowe mogą

umożliwić oszczędność energii.

Skutki oddziaływania na środowisko

Przepony Polyramix wymagają stosowania biocydów w zawieszynie celem uniknięcia fermentacji użytej substancji organicznej, którą najczęściej jest guma ksantanowa. Ściek jest alkaliczny i zawiera związki organiczne z zagęszczacza suspensji, więc system ściekowy musi poradzić sobie z obciążeniem ChZT. Przepony PMX były sprawdzane w wielu instalacjach, głównie w USA, a niektóre z tych elektrolizerów dalej pracują dzięki dużej trwałości tych przepon.

Przepony Tephram wymagają „uszlachetniacza” podczas działania celem utrzymania wymaganej zwilżalności i przepuszczalności. Poza PPG, aktualnie działa sześć instalacji z elektrolizerami wyposażonymi w przepony Tephram.

Cel wdrożenia i aspekty ekonomiczne

Przepisy dotyczące środowiska (zakaz stosowania azbestu, bardziej restrykcyjne przepisy) są powodem wdrożenia diafragm bezazbestowych dającym następujące korzyści:

- brak emisji azbestu,
- wytwarzanie mniejszej ilości odpadów, ponieważ wymiana przepon odbywa się rzadziej,
- wytwarzane odpady nie są niebezpieczne.

Korzyści ekonomiczne stosowania przepon bezazbestowych wynikają ze zmniejszonych kosztów eksploatacyjnych ze względu na niższe napięcie w elektrolizerze, redukcję kosztów robocizny wymiany przepon z powodu ich dłuższej trwałości, jak również redukcję kosztów przemieszczania i usuwania odpadów. Wymaga to jednak wyższych kosztów zakupu (10-krotny koszt przepony PMA) oraz kosztów związanych z dokładniejszą kontrolą jakości solanki, a 3 lata eksploatacji przepony PMX, to najkrótszy okres wymagany opłacalnością. Potrzeby kapitałowe są zależne od wielkości instalacji i konfiguracji elektrolizerów. Mogą one wpływać na koszt zamiany.

7.3.3 Zamiana instalacji elektrolizy z przeponami azbestowymi

I) Zamiana na membrany

Podczas zamiany istniejącej instalacji z elektrolizerami przeponowymi na technologię membranową istotnymi czynnikami są:

- dodatkowy stopień oczyszczania solanki z wykorzystaniem wymiany jonowej. Mogą być wymagane modyfikacje oczyszczania solanki celem kontroli innych substancji, np. siarczanów,
- dodatkowe odchlorowywanie solanki dla zabezpieczenia żywicy jonowymiennej. Konieczne jest uzupełnienie obiegu recyrkulacji solanki poprzez dodanie wstępnego i wtórnego odchlorowywania oraz ewentualnie ponownego nasycania,
- włączenie systemu recyrkulacji ługu sodowego w hali elektrolizy. Jeżeli wymagany jest produkt 50%, wyparka ługu musi być zmodyfikowana, aby mogła przyjąć ług o wysokim stężeniu,
- wymiana elektrolizerów oraz elementów hali elektrolizy.

II) Zamiana na przepony bezazbestowe

W niektórych przypadkach przepony Tephram mogą bezpośrednio zastąpić przepony stare, natomiast przepony Polyramix mogą zastępować stare, jeśli wymienione zostaną również katody.

Porównanie pomiędzy zamianą na membrany i zamianą na przepony bezazbestowe

Przejście instalacji przeponowej na technologię membranową może być wyborem atrakcyjnym ze względu na wysoką wydajność energetyczną oraz fakt, że w elektrolizerach wytwarza się bezpośrednio czysty 33% ług sodowy. Dotyczy to zwłaszcza przypadku, w którym występuje potrzeba wysokiej czystości 50% ługu sodowego, ze względu na mniejsze koszty odparowywania oraz wyższą jakość ługu w technologii membranowej.

Przejście na przepony bezazbestowe wymaga zasadniczo mniej zmian w istniejącej hali elektrolizy, a tym samym mniejszych nakładów inwestycyjnych niż przejście na membrany. Porównanie kosztów produkcji jest zależne od kosztów pary oraz wymaganej jakości ługu. Ostateczna decyzja producenta chloru metodą przeponową odnośnie wyboru między membranami a

przeponami bezazbestowymi będzie zależna od konkretnej sytuacji.

W przypadku membran, główne osiągnięcia zamiany to uniknięcie emisji azbestu oraz znaczne zmniejszenie zużycia energii, a także zwiększona tolerancja zmian dobowego obciążenia, co jest szczególnie atrakcyjne w regionach ze zmiennymi cenami energii.

7.4 INSTALACJE Z ELEKTROLIZERAMI MEMBRANOWYMI

7.4.1 Membrany wysokosprawne

W tej technologii membrana jest elementem najbardziej istotnym. Od jej jakości w dużym stopniu zależy gęstość prądu i napięcie elektrolizera, a tym samym zużycie energii. Obecnie w handlu dostępne są nowe wysokosprawne membrany do elektrolizerów. Istnieją wysokosprawne membrany przeznaczone do użycia w elektrolizerach o wąskiej lub zerowej szczelinie (niższe napięcie elektrolizera i mniejsze zużycie energii) do produkcji chloru oraz 30-35% ługu sodowego. Wszystkie membrany są wzmocnionymi membranami kompozytowymi posiadającymi warstwę polimerowe sulfonianowe i karboksylowe. Są one spreparowane tak, aby zapewnić optymalną cyrkulację gazu i cieczy między anodą a powierzchnią membrany. Są one wzmocnione dla zapewnienia bezpiecznego działania i modyfikowane zarówno na powierzchni anodowej, jak i katodowej, aby polepszyć uwalnianie gazu. W elektrolizerze membranowym z membranami standardowymi zmniejszanie do minimum spadku napięcia na szczelinie przeprowadza się przez jej zmniejszanie. Jednak, gdy szczelina jest bardzo mała, może nastąpić wzrost napięcia w wyniku uwięzienia pęcherzyków wodoru pomiędzy katodą a membraną hydrofobową. W membranach ulepszonych problem ten został rozwiązany przez pokrycie powierzchni katodowej cienką warstwą porowatego materiału nieorganicznego dla polepszenia hydrofilowości. Te membrany ze zmodyfikowaną powierzchnią umożliwiły rozwój nowoczesnych elektrolizerów o bardzo małej (wąskiej) lub nawet zerowej szczelinie między elektrodami.

W przypadku nowych perfluorowanych membran Nafion[®] odnotowuje się napięcie w elektrolizerze wynoszące 2,88 V przy wydajności prądowej >95% (warunki: szczelina 0 mm; anoda stalowymiarowa; katoda aktywowana; 32% NaOH; anolit 200 g NaCl/dm³; 90°C; 3,0 kA/m²). Trwałość membran wynosi od 3 do 5 lat.

Membrany Flemion także pozwalają na oszczędności energii, ponieważ dają niski omowy spadek napięcia, a można stosować gęstość prądu do 6 kA/m².

7.5 LITERATURA CYTOWANA

1. Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloroalkalicznym, Sewilla, 2001, polskie tłumaczenie - 2004.
2. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 lipca 2004 r. w sprawie dopuszczalnych mas substancji, które mogą być odprowadzane w ściekach przemysłowych (Dz.U. Nr 180, poz. 1867).
3. J. Ciba, J. Kluczka, Usuwanie rtęci z odpadów przemysłowych, *Przem. Chem.* 2000, **79**, s. 305.
4. M. Szynkowska, E. Leśniewska, T. Paryjczak, Konieczność kontrolowania stężenia rtęci w środowisku, *Przem. Chem.* 2003, **82**, s. 240.
5. J. Ciba, J. Kluczka, Imobilizacja rtęci w odpadowym graficie i węgla aktywnym, *Przem. Chem.* 2002, **81**, s. 181.
6. J. Ciba, J. Kluczka, Dezaktywacja rtęci metalicznej w tkaninach użytkowych, *Zesz. Nauk. Pol. Śl., z. Chemia*, **135**, 1, 1997.
7. J. Ciba, J. Kluczka, Investigation of Mercury Coprecipitation with Metal Sulfides, *Annals of the Polish Chemical Society*, 2001, 103.
8. J. Ciba, J. Kluczka, M. Zołotajkin, Comparison of some Wet Decomposition Methods for Mercury Determination in Industrial Waste, *Archiv. Ochr. Środ.*, 2002, **26**, s. 117.
9. T. Buczek, A. Dukowicz, Wpływ temperatury na skład fazowy i mikrostrukturę azbesto-cementów w procesie ich utylizacji, *„Technologia chemiczna na przełomie wieków”*, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000, s. 501.

-
10. T. Buczek, A. Dukowicz, G. Nawrat, I. Król, Investigation on Thermal Neutralization of Asbestos, *Annals of the Polish Chemical Society*, 2004, - w druku.
11. T. Buczek, A. Dukowicz, Kierunki utylizacji azbestu i wyrobów azbestowo-cementowych, *Chemicz*, 2004, - w druku.
12. T. Buczek, A. Dukowicz, Termiczna utylizacja azbestu i azbestocementu, *Mat. Kongresowe VI Sympozjum „Chemia w Służbie Ekologii”*, 16-18 czerwca 2003, Ustroń, s. 61.

8.0 MONITORING I ZARZĄDZANIE BEZPIECZEŃSTWEM

8.1 MONITOROWANIE CHLORU

Znany jest fakt, że monitorowanie chloru jest zagadnieniem najwyższej ważności ze względu na kwestię bezpieczeństwa, jednak monitorowanie to nie przysparza istotnych problemów w praktyce i jest powszechnie stosowane w przemyśle chloro-alkalicznym.

8.1.1 System wczesnego ostrzegania o wypływie chloru

W obiektach elektrolizy, sprężania chloru, magazynu chloru i produkcji kwasu solnego zainstalowane są czujniki chloru. Rozmieszczono je w bezpośrednim sąsiedztwie możliwych miejsc awaryjnego wypływu chloru z aparatów, armatury, złącz itp. Sygnał świetlny i akustyczny przeniesiony jest do sterowni centralnej.

8.1.2 System ostrzegania pracowników

Uruchamiany jest w przypadku rozprzestrzeniania się chloru w terenie i składają się nań:

- syreny alarmowe elektryczne o promieniu słyszalności 300 m. Włączone są do układu centralnego sterowania, ale w wydziale chloru mogą być uruchamiane ręcznie przez uprawnioną osobę,
- wiatrowskazy działające stale, w tym jeden centralnie położony jest oświetlony w porze nocnej,
- wewnętrzna sieć telefoniczna między obiektami elektrolizy, sprężania chloru, magazynu chloru i produkcji kwasu solnego, niezależna od sieci ogólnozakładowej,
- radiowęzeł zakładowy.

8.1.3 Ocena skuteczności systemów zapobiegania i minimalizacji awarii

Funkcjonowanie w stałej gotowości instalacji niszczenia chloru zabezpiecza otoczenie przed skutkami awaryjnych wyłączeń urządzeń produkcyjnych i magazynowych. Instalacja odbiera wówczas cały chlor z wyłączanych urządzeń.

Zabudowany we wszystkich obiektach zagrożonych emisją chloru system monitorowania obecności chloru na stanowiskach i pomieszczeniach pracy pozwala na wczesne wykrywanie najdrobniejszych nieszczelności w aparaturze oraz rurociągach. Pozwala to na wczesne podjęcie działań zapobiegawczych. Magazyn chloru ciekłego jest obiektem zamkniętym i hermetycznym i całkowicie zabezpiecza otoczenie przed skutkami rozszczelnień zbiorników magazynowych.

8.2 MONITOROWANIE RTĘCI

Monitorowanie emisji rtęci jest stosowane w celu sprawdzenia zgodności z wymaganiami. Ponadto umożliwia ono operatorom instalacji monitorowanie skutków swoich własnych działań oraz podejmowanie działań korekcyjnych. Sposób oraz częstotliwość monitorowania powinny być związane z zakresem kontrolowanych emisji oraz ze stosowaną technologią.

8.2.1 Monitorowanie rtęci w powietrzu

Najbardziej istotną częścią monitorowania emisji z instalacji rtęciowych chloro-alkalicznych jest monitorowanie emisji rtęci z hali elektrolizy. Jest to spowodowane głównie trudnością oceny ilości powietrza z wentylacji hali elektrolizy. Większość hal elektrolizy rtęciowej wentyluje się przy

zastosowaniu ciągu naturalnego. Główną przyczyną przepływu powietrza jest ciepło wytwarzane przez elektrolizery i rozkładniki. Powietrze przepływa przez okna i drzwi na poziomie najniższym, unosi się, przechodzi obok elektrolizerów i wychodzi przez otwór w dachu. Należy zwrócić uwagę, że szybkość oraz kierunek wiatru mogą powodować miejscowe zakłócenia przepływu powietrza w hali elektrolizy. Jest to szczególnie istotne w przypadku instalacji z oknami lub przesuwными ścianami na poziomie elektrolizerów, ponieważ poziome ruchy powietrza mogą przenosić emisje rtęci przez otwory w ścianach, a nie przez otwór w dachu, bo zakłada się, że cała rtęć emitowana z elektrolizerów jest przenoszona przez powietrze wentylacyjne przez otwarty dach. Wiele firm koncentruje się więc na pomiarze przepływu powietrza oraz stężenia rtęci w powietrzu wentylacyjnym. Dostępnych jest szereg metod pomiaru i określania przepływu powietrza [1]:

- anemometr cieplno-oporowy,
- anemometr skrzydełkowy,
- rurki pilotowe, dysze, zwężki,
- metoda dymna,
- metoda znacznika z użyciem sześćciofluorku siarki,
- metoda bilansu cieplnego.

Prawdopodobnie najlepsze są anemometry. Niekorzystną cechą anemometru cieplno-oporowego jest to, że kierunek przepływu powietrza nie może być określony. Najlepiej jest, zatem jeśli anemometr cieplno-oporowy jest stosowany w połączeniu z urządzeniem wskazującym kierunek przepływu. Niekorzystną cechą anemometru skrzydełkowego jest mniejsza dokładność przy mniejszych szybkościach przepływu, co może czynić go mniej zalecanym w przypadku dokładnych pomiarów. Najważniejszym zadaniem jest wybór właściwych punktów poboru próbek. Punkty powinny być wybrane tak, aby pozwalały uzyskać reprezentatywny obraz przepływu powietrza wentylacyjnego. W instalacjach z otworami pod elektrolizerami wystarczające są zwykle punkty poboru próbek rozmieszczone równomiernie na całej długości otworu dachu. W instalacjach z oknami na poziomie elektrolizerów należy zapewnić możliwości oceny potencjalnego przepływu powietrza w kierunku poziomym. Monitorowanie przepływu powietrza wentylacyjnego jest w tym przypadku trudniejsze wskutek zmieniającego się układu chłodzenia oraz kierunku wiatru [1].

W polskich instalacjach „monitoring” emisji rtęci jest niestety bardzo słaby - zwłaszcza monitorowanie emisji do powietrza. Są to dane jedynie szacunkowe wynikające z kubatury hali elektrolizerów, krotności wymiany powietrza, ilości dni w roku oraz średnich analiz zawartości rtęci w powietrzu. Brak „monitoringu w sposób ciągły”. Prowadzone są oczywiście pomiary laboratoryjne w określonych odcinkach czasowych i tak:

- rtęć w powietrzu hali co pół roku,
- rtęć w produktach raz na tydzień,
- rtęć w ściekach raz na dobę.

Metody analityczne mogą być stosowane do monitorowania rtęci. Stężenie rtęci w powietrzu wentylacyjnym może być oznaczane przy użyciu szeregu metod [1]:

- absorpcja w zakwaszonym nadmanganianie potasu (KMnO_4),
- adsorpcja na węglu aktywnym, następnie spalanie w płomieniu wodorowo-tlenowym,
- adsorpcja na dwutlenku manganu (MnO_2) i rozpuszczanie próbki w wodzie królewskiej,
- adsorpcja rtęci na złotej wełnie.

Mogą być stosowane także metody fizyczne, takie jak: przenośny analizator rtęci w nadfiolecie lub przenośny analizator rtęci przy użyciu złotej folii.

Analizatory przenośne mogą być stosowane do szybkich pomiarów wskaźnikowych. Przy ich użyciu można szczególnie skutecznie śledzić wycieki rtęci oraz kontrolować szczelność urządzeń. Ze względu na mniejszą dokładność oraz odtwarzalność są one mniej odpowiednie do pomiarów zgodności z wymogami ochrony środowiska. Może być stosowany automatyczny analizator rtęci MERCURY SP-3D japońskiej firmy Nippon Instruments Co. [2].

8.2.2 Monitorowanie rtęci w wodzie

Monitorowanie w wodzie łatwiej prowadzić, jeśli wszystkie strumienie ścieków

zawierających rtęć zostaną połączone razem, aby po jej maksymalnym usunięciu (np. filtry z węglem aktywnym) można było wykorzystywać pojedynczy punkt poboru próbek do analizowania całej ilości rtęci wychodzącej z instalacji. Preferowany jest automatyczny pobór próbek wraz z rejestrowaniem przepływu. Automatyczne urządzenia do poboru próbek oraz analizy muszą być sprawdzane w oparciu o zatwierdzone metody laboratoryjne [1]. Jeśli w ścieku znajduje się szlam (np. z oczyszczania solanki), konieczne jest stosowanie technik poboru próbek wraz ze szlamem, ponieważ analizatory automatyczne mogą to pominąć.

8.2.3 Monitorowanie rtęci w produktach

Chlor

Chlor, który został schłodzony, osuszony i przefiltrowany, zawiera bardzo niewielką ilość rtęci (około 1mg/t Cl_2). Sprawdzenie kilku próbek w ciągu roku jest wystarczające. Większa ilość rtęci osadza się w kondensatach z chłodzenia i w kwasie siarkowym z wież suszących. Jeśli te ciecze nie są odprowadzane do ścieków, wymagany jest schemat pobierania próbek i analizy.

Mokry chlor (gaz z elektrolizera oraz gazy omijające jednostkę suszenia) zawiera rtęć, która zanieczyszcza rozcieńczony ług sodowy w wieżach absorpcyjnych oraz inne wytwarzane produkty. W takim przypadku konieczne może być pobieranie i analizowanie próbek mokrego chloru lub produktów reakcji w sensownych odstępach czasu. Ponieważ pomiar rtęci w mokrym chlorze nie jest łatwy, analizy i pomiary produktów reakcji są często bardziej dokładne (np. podchlorynu).

Wodorotlenek sodu i potasu

Opuszczające elektrolizery roztwory wodorotlenku sodu i potasu są nasycone rtęcią. Muszą być filtrowane i chłodzone. Po filtracji roztwory zawierają tylko niewielkie ilości rtęci (10-100 mg/t ługu). Pobieranie próbek i ich analiza nie stanowią szczególnego problemu, a częstotliwość przeprowadzania tych czynności jest zazwyczaj wysoka celem spełnienia wymagań specyfikacji klientów.

Wodór

Pobieranie próbek wodoru po jego przejściu przez jednostkę usuwania rtęci stwarza kilka problemów. Jeśli występują aerozole ze stopnia mywania, zaleca się pobieranie próbek do analizy. Ponieważ po jednostce oczyszczania stężenie rtęci jest bardzo niskie, analizy nie są zwykle związane z pomiarami emisji, lecz są konieczne do kontroli skuteczności procesu jej usuwania.

Stężenie rtęci w oczyszczanych wstępnie strumieniach wodoru może być wysokie i wszelkie awaryjne odprowadzanie wodoru z elektrolizera do atmosfery lub bocznikowanie instalacji oczyszczania powinno być rejestrowane, ponieważ nawet kilkugodzinny wypływ wodoru bez oczyszczania do atmosfery może dawać emisje równe kilkutygodniowemu normalnemu działaniu.

8.2.4 Gromadzenie się rtęci w urządzeniach

Chociaż wydaje się, że zbilansowanie zakupów w stosunku do emisji rtęci powinno być proste, w praktyce jest to prawie niemożliwe ze względu na to, że ilości rtęci gromadzącej się w urządzeniach technologicznych, pozostałościach czekających na oczyszczanie oraz nie poddawanych odzyskiwaniu składowanych odpadach stałych są znacznie większe niż same emisje. Ta nagromadzona duża ilość rtęci jest znana jako „różnica w bilansie” [1]. Regularne monitorowanie oraz analiza nagromadzonej rtęci oraz odpadów jest prawie niemożliwe. Pomocne techniki obejmują odprowadzanie odpadów i oczyszczanie instalacji przed każdym bilansem, pobieranie próbek oraz opracowywanie standardowych stężeń w połączeniu z ważeniem.

Niektóre urządzenia mogą być okresowo opróżniane (np. zbiorniki, łapacze kropel, syfony kanalizacyjne). Urządzenia tego typu powinny być opróżniane bezpośrednio przed sporządzaniem bilansu, a odzyskana rtęć powinna być ważona i kierowana do magazynu.

Istnieją elementy wyposażenia (kolektory wody myjącej, wodoru, solanki, ługu, zbiorniki magazynowe), które mogą być opróżnione tylko podczas zatrzymania pracy instalacji. Tego typu elementy instalacji mogą zgromadzić znaczne ilości rtęci. Poziom równowagi rtęci w kolektorze jest czasem uzyskiwany dopiero po kilku latach eksploatacji.

8.2.5 Gromadzenie się rtęci w szlamach i odpadach

Rtęć rozproszona w szlamach wykazuje tendencję do łączenia się i osadzania. Bardzo trudne jest zatem uzyskanie reprezentatywnych próbek ze szlamów, takich jak placek z filtracji ługu sodowego oraz brud z hali elektrolizy. Najlepszym rozwiązaniem jest oczyszczanie w możliwie najwyższym stopniu wszystkich szlamów w celu odzyskania rtęci przed sporządzeniem bilansu. Dla szlamów, dla których odzyskiwanie rtęci nie jest możliwe, a pełna analiza jest niepraktyczna, sugeruje się wykonanie szczegółowych analiz odpadu w celu ustanowienia standardu dla instalacji celem stosowania ich w kombinacji z ważeniem magazynowanej ilości w celu zbilansowania rtęci.

8.2.6 Rtęć w odpadach uważanych za bezpieczne

Pobieranie próbek i oznaczanie zawartości rtęci w niektórych z tych składników może być trudne. Sugeruje się wykonanie analizy przy użyciu próbki każdego typu odpadu w celu ustanowienia standardu dla instalacji, a następnie jego stosowanie w połączeniu z ważeniem każdego ładunku opuszczającego zakład dla uzyskania zawartości rtęci [1].

W polskich instalacjach określa się wskaźniki strat rtęci w poszczególnych strumieniach
Przykładowo w 2002 r. wskaźniki te przedstawiały się następująco:

- całkowita ilość rtęci w ściekach 1,028 g Hg/t chloru,
- całkowita emisja rtęci do atmosfery, w tym rtęć w wodrze 1,48 g Hg/t chloru,
- stężenie rtęci w alkaliach w 50 % roztw. NaOH 0,03 mg Hg/dm³.

W wodrze:

- trzystopniowe chłodzenie przeponowe, przy czym trzeci stopień z użyciem solanki CaCl₂ jako medium chłodzącego. W trzecim stopniu chłodzenia można osiągnąć temperaturę 3-5°C i niską zawartość rtęci gdyż jest ona jest funkcją temperatury.
- filtracja wodoru na węglu aktywnym zawierający aktywną siarkę.

W efekcie uzyskuje się zawartość rtęci w wodrze 0,013 g/t chloru (2003 r.). Podawanie ilości rtęci odzyskanych w poszczególnych etapach obróbki wodoru jest niecelowe, gdyż każdy producent chloru stosuje inny system obróbki wodoru łącznie z innymi parametrami technologicznymi.

Podobnie sprawa przedstawia się, jeśli chodzi o odzyskiwanie rtęci z rurociągów i aparatów. Ze względów praktycznych nie waży się rtęci pozyskanej w ten sposób. Funkcjonuje tzw. mały obieg rtęci, na który składa się rtęć z rurociągów, kanalizacji, wszelkich łapaczek itp. Przy elektrolizie funkcjonuje instalacja do regeneracji rtęci, w której prażeniu i destylacji rtęci poddawane są wszystkie materiały stałe zawierające rtęć z procesu elektrolizy (bez produktów), w tym również drobne elementy stalowe. Przykładowo w 2002 roku odzyskano z tej instalacji prawie 3300 kg rtęci. Rtęć ze wszystkich wyżej wymienionych źródeł jest zwracana do elektrolizerów.

Odnosnie działań prowadzonych w celu zminimalizowania strat rtęci należy wymienić:

- zabudowa filtra do usuwania rtęci z powietrza z pomieszczenia regeneracji rtęci,
- sukcesywny remont posadzki i kanalizacji instalacji elektrolizy,
- analizowana jest budowa instalacji do usuwania rtęci z solanki NaCl na złożu jonitowym.

8.3 MONITOROWANIE AZBESTU

Włókna azbestowe zawieszone w powietrzu mogą być gromadzone na filtrze przy użyciu systemu do pobierania próbek z małą przenośną pompą. Włókna są zwykle zliczane przy użyciu mikroskopu elektronowego jako przedmiot o długości większej niż 5µm, szerokości mniejszej niż 3µm i posiadający stosunek długości do szerokości większy niż 3. Wyniki są wyrażane w liczbie włókien na metr sześcienny powietrza. Takie pomiary wykonywane są przez osoby przeszkolone.

Dyrektywa 87/217/EWG zawiera załącznik określający metodologię pobierania i analizy próbek azbestu w uwodnionych ściekach i powietrzu (metoda grawimetryczna lub zliczanie włókien). Instrukcje dotyczące sporządzania raportów i monitorowania oraz zapisów i meldunków powinny być określone przez operatora. Praktycznie wszystkie punkty ewentualnego uwalniania się azbestu powinny być wyposażone w urządzenia do ciągłego monitorowania cząstek (w powietrzu) z

możliwością alarmowania w przypadku wykrycia nienormalnych emisji.

Skutki oddziaływania na środowisko

Działania zabezpieczające przed tworzeniem się azbestu mogącego unosić się w powietrzu powodują powstawanie zawierającego azbest odpadu lub szlamu. Odpad ten jest zwykle składowany i jeśli tak się dzieje, konieczne jest podjęcie środków zabezpieczających przed jego wysychaniem i tworzeniem się nowego źródła emisji do atmosfery. Zależnie od zainstalowanego wyposażenia koszty mogą się znacznie różnić. Nowe pomieszczenia do rozładowywania i przemieszczania azbestu zwykle są powiązane z systemami zautomatyzowanymi [1].

8.4 ZARZĄDZANIE BEZPIECZEŃSTWEM I MONITORING ZAGROŻEŃ

Działania ogólne dotyczące bezpieczeństwa są powiązane z systemami zarządzania bezpieczeństwem opartymi na szkoleniu personelu obejmującym:

- podstawową znajomość właściwości chloru i wszelkich zagrożeń z jego strony,
- prawidłowy sposób obsługi,
- procedury awaryjne,
- częste szkolenia doskonalące,
- upewnianie się, że personel wykonawców robót na miejscu jest zaznajomiony z przepisami bezpieczeństwa i procedurami właściwymi dla danego miejsca;
- pisemna informacja dla personelu określająca środki bezpieczeństwa w warunkach działania normalnego i nieprawidłowego;

Skuteczny system zarządzania bezpieczeństwem zależy od właściwego nadzoru i monitoringu:

- stałe monitorowanie instalacji, za które odpowiedzialna jest wyznaczona osoba specjalnie przeszkolona pod kątem zagrożeń stwarzanych przez chlor,
- zgodność z parametrami bezpieczeństwa określonymi w raporcie bezpieczeństwa, łącznie z okresową inspekcją oraz kontrolą materiałów określonych według zagrożeń,
- programy konserwacji instalacji, na przykład przechowywanie, konserwacja orurowania, pomp, sprzęzarek, monitorowanie zawartości wilgoci, zanieczyszczeń w ciekłym chlorze.

Systemy zarządzania bezpieczeństwem powinny być uzupełnione odpowiednimi środkami technicznymi, takimi jak:

- wysokiej jakości systemy zapobiegawcze i zabezpieczające, zwłaszcza na terenie załadunku,
- wykrywanie nieszczelności oraz odcinanie nieszczelnych fragmentów instalacji,
- dobre zabezpieczanie pracowników oraz robotników spoza wydziału, pracujących okresowo, za pomocą odpowiedniego sprzętu będącego w dobrym stanie,
- zabezpieczanie przed zanieczyszczeniami w celu uniknięcia wytworzenia się jakiegokolwiek mieszaniny wybuchowej; pomiar i regulacja stężenia wodoru w chlorze gazowym z hali elektrolizy i po każdym stopniu skraplania, jak również pomiar i zabezpieczanie przed ewentualnym gromadzeniem się NCl_3 ,
- zabezpieczanie przed awarią zasilania energią elektryczną - awaryjne generatory doprowadzające energię elektryczną do ważnych urządzeń w przypadku awarii głównej sieci zasilającej oraz zabezpieczenie przed przerwą w dopływie powietrza pomiarowego,
- zabezpieczanie przed uwalnianiem się chloru uwalniającego się podczas robót konserwacyjnych przez gromadzenie i kierowanie go do jednostki absorpcji; prawidłowe ostrzeganie o odchyleniach i nieprawidłowościach w procesie.

W ogólnym sensie dobry układ instalacji oraz zapewnienie możliwości natychmiastowego wyłączenia (odcięcia) niektórych sekcji pomagają uniknąć efektu domina. Na terenie całej instalacji powinny znajdować się ręczne przyciski, które mogłyby być użyte przez każdego spośród personelu w przypadku wykrycia wycieku chloru.

Zabezpieczenia przed emisją chloru

Ze względu na to, że chlor jest gazem niebezpiecznym, unika się jego wypływu z

elektrolizerów i z pozostałych elementów instalacji produkcyjnych. Zwykle w hali elektrolizy umieszcza się kilka detektorów chloru informujących natychmiast o jakimkolwiek istotnym wpływie. Jeżeli elektrolizery są obsługiwane pod niewielkim podciśnieniem, stężenie chloru w hali elektrolizy może być niższe od poziomu wykrywania zapachu. Szacunkowe emisje wahają się od bliskich zera do 16 g chloru na tonę produkowanego chloru.

Blokady technologiczne w hierarchii środków technicznych zapobiegania awariom przemysłowym pełnią bardzo ważną rolę. Mają za zadanie zatrzymać pracę urządzeń lub przerwać proces technologiczny, gdy dalsze tolerowanie przekroczenia ich parametrów funkcjonowania grozi utratą panowania nad prawidłową pracą.

Osiągnięcie I progu blokady powoduje włączenie sygnalizacji świetlnej i akustycznej. Uzyskanie wartości parametru określającego II próg blokady powoduje wyłączenie silnika napędowego i automatyczne otwarcie kłapy kierującej chlor do instalacji niszczenia.

Blokady instalacji elektrolizy związane są z bezpieczeństwem obróbki wodoru elektrolitycznego i zapewnieniem możliwości natychmiastowego zatrzymania procesu we wszystkich elektrolizerach. Tę drugą funkcję realizuje się poprzez awaryjne wyłączniki obciążenia prądowego hali elektrolizy rozlokowane tak, aby zapewnić szybki dostęp w sytuacji awaryjnej.

Monitorowanie zagrożenia awarią chlorową

1. Hala elektrolizerów:

- ciągły pomiar i sygnalizacja spadku podciśnienia w instalacji chlorowej,
- bezpośrednia łączność operatorów instalacji,
- sygnalizacja wyłączenia turbosprężarki w instalacji sprężania chloru,
- ciągła analiza stężenia wodoru w chlorze z sygnalizacją maksymalnego dopuszczalnego stężenia,
- sygnalizacja wyłączenia się pompk rtęciowych w instalacjach rtęciowych.

2. Węzeł sprężania i skraplania chloru:

- automatyczny upust chloru z układu chłodzenia, suszenia, mycia i sprężania do instalacji niszczenia - działa po wyłączeniu turbosprężarki,
- upust z układu po stronie tłocznej turbosprężarki przy nadmiernym wzroście ciśnienia,
- swobodny wypływ wody z chłodnic międzystopniowych chloru,
- automatyczna regulacja podciśnienia przez częściowy powrót chloru do skrubera myjącego,
- pomiar pH wody na wypływie wody z chłodnic chloru i kwasu siarkowego,
- pomiar wilgoci sprężanego chloru,
- ciągła analiza zawartości wodoru w chlorze resztkowym z sygnalizacją maksimum i blokadą sprężarek freonu oziębiającego,
- upusty ręczne chloru do instalacji niszczenia w rozdzielni oraz rurociągach chloru do odbiorców.

3. Węzeł magazynowania chloru ciekłego:

- wentylacja nawiewna i wyciągowa,
- dwa niezależne pomiary ciśnienia w zbiornikach z rejestracją i sygnalizacją maksimum,
- dwa niezależne pomiary poziomu chloru w zbiornikach,
- pomiar wilgoci azotu przetłaczającego,
- system blokad zabezpieczających przed przedostaniem się: chloru do azotu, chloru ciekłego do rozdzielni chloru gazowego, chloru ciekłego do układu odgazów kwaśnych,
- podłączenie każdej części węzła do instalacji niszczenia chloru,
- ciągły pomiar temperatury w pomieszczeniu magazynowym z sygnalizacją maksimum 35°C.

4. Węzeł niszczenia chloru:

- kontrola temperatury i regulacja wydajności chłodzenia,
- regulacja poziomu roztworu cyrkulującego,
- regulacja podciśnienia odgazów kwaśnych,
- analizator obecności chloru w gazach inertnych z wież niszczenia.

Stosuje się techniczne środki, które mogą neutralizować chlor w każdym miejscu instalacji i

poza nią. Środki techniczne dobrane są tak, aby efektywność przeciwdziałania była największa,

System wczesnego ostrzegania o wypływie chloru

W obiektach elektrolizy, sprężania chloru, magazynu chloru i produkcji kwasu solnego zainstalowane są czujniki chloru. Rozmieszczono je w bezpośrednim sąsiedztwie możliwych miejsc awaryjnego wypływu chloru z aparatów, armatury, złącz itp. Mogą to być takie nieszczelności, które przynajmniej na początku nie spowodują zmiany parametrów pracy, a więc nie będą wykryte przez układy kontrolno pomiarowe. Próg alarmowy ustawiony jest na wysokości NDSCh i umożliwia przeciwdziałanie we wczesnym stadium rozwoju wydarzeń. Sygnał świetlny i akustyczny przeniesiony jest do sterowni centralnej.

System ostrzegania pracowników

Uruchamiany jest w przypadku rozprzestrzeniania się chloru w terenie, a składają się nań:

- syreny alarmowe elektryczne o promieniu słyszalności 300 m. Włączone są do układu centralnego sterowania, ale w wydziale chloru mogą być uruchamiane ręcznie przez uprawnioną osobę,
- wiatrowskazy działające stale, w tym jeden centralnie położony jest oświetlony w porze nocnej,
- wewnętrzna sieć telefoniczna między obiektami elektrolizy, sprężania chloru, magazynu chloru i produkcji kwasu solnego, niezależna od sieci ogólnozakładowej,
- radiowęzeł zakładowy.

Instalacje wyposażone są w podręczny sprzęt gaśniczy oraz zorganizowane są punkty, w których zlokalizowany jest sprzęt ochrony dróg oddechowych w postaci aparatów ze sprężonym powietrzem i inhalatorów tlenowych, których użycie ma za zadanie łagodzić skutki zatrucia chlorem. Miejsca z tym sprzętem, drogi ewakuacyjne są oznakowane zgodnie z obowiązującymi przepisami. Rozmieszczenie podręcznego sprzętu gaśniczego opisana jest w instrukcji przeciwpożarowej.

Ocena skuteczności systemów zapobiegania i minimalizacji awarii

Zastosowane środki bezpieczeństwa technicznego sprawiają, że proces produkcji można prowadzić w sposób bezpieczny. Potwierdza to ostatni 40-letni okres eksploatacji instalacji wytwarzania chloru. W okresie tym nie wystąpiły żadne zdarzenia skutkujące wypadkami śmiertelnymi lub ciężkimi zatruciami spowodowanymi emisją chloru. Pracownicy lub osoby wykonujące jakiegokolwiek czynności w obiektach wydziałów chloru są wyposażeni w sprzęt ochrony dróg oddechowych, co gwarantuje możliwość ochrony i ewakuacji z zagrożonych stref.

Funkcjonowanie w stałej gotowości instalacji niszczenia chloru zabezpiecza otoczenie przed skutkami awaryjnych wyłączeń urządzeń produkcyjnych i magazynowych. Instalacja odbiera wówczas cały chlor z wyłączanych urządzeń.

Zabudowany we wszystkich obiektach zagrożonych emisją chloru system monitorowania obecności chloru na stanowiskach pracy pozwala na wczesne wykrywanie najdrobniejszych nieszczelności w aparaturze oraz rurociągach. Pozwala to na podjęcie działań zapobiegawczych.

Magazyn chloru ciekłego jest obiektem zamkniętym i hermetycznym. Całkowicie zabezpiecza otoczenie przed skutkami rozszczelnień zbiorników magazynowych i rurociągów.

8.5 LITERATURA CYTOWANA

1. Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloro-alkalicznym, Sewilla, 2001, polskie tłumaczenie - 2004.
2. M. Szynkowska, E. Leśniewska, T. Paryjczak, Konieczność kontrolowania stężenia rtęci w środowisku, *Przem. Chem.* 2003, 82, s. 240.

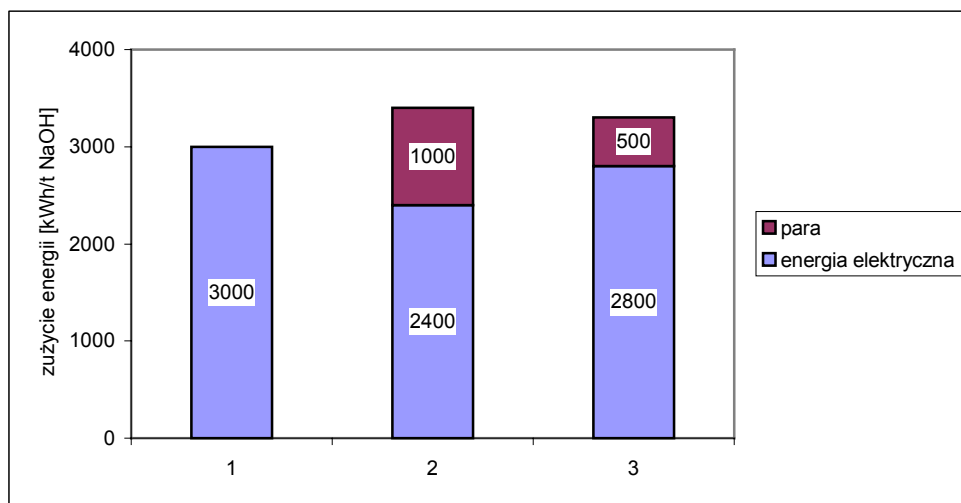
9.0 NOWE TRENDY W ROZWOJU BAT

Nowe trendy w rozwoju technologii w przemyśle chloro-alkalicznym będące jeszcze w skali badań i już w skali wdrożenia omówiono przy okazji opisu stosowanych technologii produkcji chloru, ługu sodowego i wodoru w rozdziale 5. „STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI ORAZ

PRACE INNOWACYJNE”.

Ze względu na poważny udział kosztów energii elektrycznej w kosztach ogólnych procesu elektrolizy chlorków metali alkalicznych, prace badawcze koncentrują się nad obniżeniem jednostkowego zużycia energii elektrycznej we wszystkich ze stosowanych technologii. Bezsporne jest zaniechanie prac badawczych nad dalszym doskonaleniem procesu elektrolizy rtęciowej, nie licząc działań, doraźnych i długookresowych, zmierzających do zmniejszenia emisji rtęci na każdej z możliwych dróg emisji. Podobnie, prace badawcze nad doskonaleniem elektrolizy diafragmowej koncentrują się głównie nad poprawą konstrukcji elektrolizerów pod kątem obniżenia napięcia zaciskowego i nad wytwarzaniem diafragm bezazbestowych. Diafragmy bezazbestowe nie spełniły w pełni pokładanych w nich nadziei i stanowią jednak tylko półśrodek ze względu na stosunkowo wysokie wskaźniki zużycia energii. Prowadzone są jednak prace nad konstrukcją elektrolizerów diafragmowych z przeponami bezazbestowymi z włókien technicznych, wytwarzanych fabrycznie. Fabryczne wytwarzanie diafragm daje dobrą powtarzalność ich gęstości, a tym samym i dobry rozkład przepuszczalności dla solanki. Równomierny rozkład przepuszczalności solanki daje równomierny rozkład gęstości prądu i co za tym idzie wzrost żywotności anod i katod. Ponadto diafragmy te będąc odporne na kwaśne środowisko, dają szerokie możliwości stosowania kwaśnych roztworów celem ich regeneracji. Można przewidywać, że elektrolizer wyposażony w takie diafragmy, aktywowane katody oraz anody tytanowe mógłby pracować nieprzerwanie przez 8 lat, wyłączając przerwy na regenerację diafragm. Elektrolizer dwubiegunowy z takimi diafragmami otwiera nowe możliwości rozwoju tej metody produkcji chloru i może stanowić alternatywne rozwiązanie dla diafragm bezazbestowych wytwarzanych techniką próżniową z zawiesziny włókien. Rośnie przy tym ilość prac na temat unieszkodliwiania odpadów zawierających rtęć i azbest.

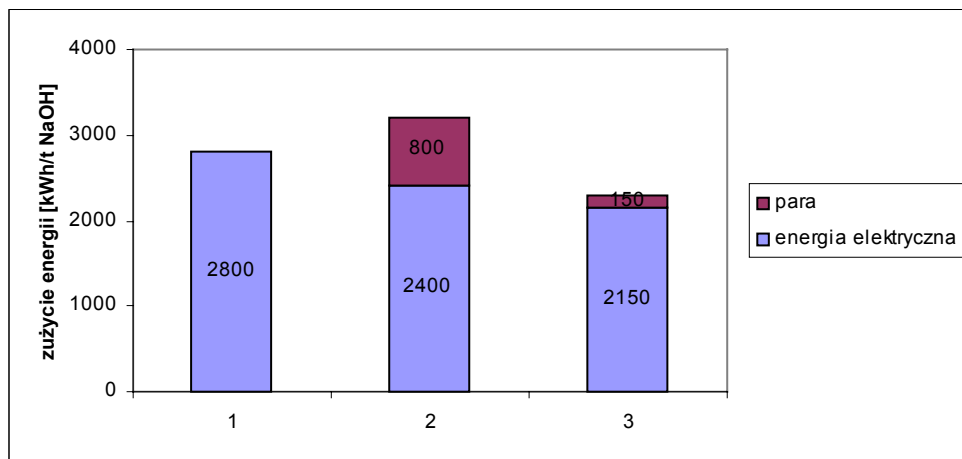
Prawie cały nacisk prac badawczych w zakresie procesu elektrolizy roztworów chlorków metali alkalicznych koncentruje się nad doskonaleniem elektrolizy membranowej [1], w tym nad zwiększeniem żywotności membran i nad obniżeniem nadpotencjału wydzielania wodoru na aktywowanych katodach, powszechnie już stosowanych w elektrolizerach membranowych oraz nad konstrukcją tych elektrolizerów. Nie ma się temu co dziwić, ponieważ technologia membranowa łączy w sobie zalety metody rtęciowej i diafragmowej przy całkowitym wyeliminowaniu wad obu tych metod. Efektem prowadzonych prac badawczych jest zdecydowana poprawa wskaźników zużycia energii w procesie membranowym, przy nieznacznej tylko poprawie tych wskaźników w pozostałych procesach (Rys. 9.1. i 9.2.). Jako przykład takiego podejścia niech posłużą zestawienia zużycia energii we wszystkich trzech metodach produkcji chloru przygotowane przez tę samą firmę - Uhde GmbH w roku 1983 [2] i w roku 2004 [3]. To zestawienie powinno wystarczyć za cały komentarz, którą technologię należy uważać za perspektywiczną dla przemysłu chloro-alkalicznego. Ponadto jest ona przyjazna dla środowiska i jest w całej rozciągłości zgodna z BAT. Powinna być bezwzględnie stosowana przez nowo powstające zakłady chloro-alkaliczne.



Rysunek 9.1. Jednostkowe zużycie energii w procesach produkcji chloru– 1983 r. [1]

procesy: 1- rtęciowy, 2- diafragmowy, 3- membranowy

W ciągu tych ostatnich około 20 lat obniżono jednostkowe zużycie energii elektrycznej o około 200 kWh/t NaOH w przypadku procesu rtęciowego i podobnie w procesie diafragmowym obniżono zużycie pary wodnej – też o około 200 kWh/t NaOH. W procesie membranowym obniżono jednostkowe zużycie energii elektrycznej o około 650 kWh/t NaOH i pary wodnej o około 350 kWh/t NaOH, co daje obniżenie sumarycznego zużycia energii o około 1000 kWh/t NaOH. Jak widać, w technologii membranowej uzyskano pięciokrotnie większy efekt obniżenia zużycia energii niż w przypadku pozostałych metod.



Rysunek 9.2. Jednostkowe zużycie energii w procesach produkcji chloru– 2004 r. [2]

procesy: 1- rtęciowy, 2- diafragmowy, 3- membranowy (celem przeliczenia tych wartości jednostkowego zużycia energii na wartości w stosunku do 1 tony wyprodukowanego chloru należy pomnożyć je przez 1,128).

Uzyskane efekty są więc imponujące. Jeśli weźmie się pod uwagę także jakość uzyskiwanych produktów i stopień zagrożenia dla środowiska, jaki związany jest ze stosowaniem poszczególnych procesów to nie ulega wątpliwości, że przyszłość elektrolizy chlorków metali alkalicznych należy do procesu membranowego. Jednostkowe zużycie energii będzie coraz bardziej rzutowało na opłacalność produkcji przy zastosowaniu poszczególnych metod z uwagi na systematyczny i nieubłagany wzrost cen energii. Istotna przy tym jest możliwość stosowania dobowych zmian obciążenia prądowego instalacji stosownie do cen energii w porze nocnej i dziennej, czego instalacje diafragmowe nie mają, nawet takie wyposażone w diafragmy bezazbestowe.

9.1 LITERATURA CYTOWANA

1. Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle chloro-alkalicznym, Sewilla, 2001, polskie tłumaczenie - 2004.
2. H.Isfort, "Modern Chlor-Alkali Technology" t. 2, Ed. C.Jackson, Chichester, Ellis Horwood Limited 1983, s. 132.
3. www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/Alkaline_chloride_electrolysis_plants.pdf

10.0 WNIOSKI KOŃCOWE

Narosło wiele mitów jeśli chodzi o oddziaływanie chloru na środowisko. Pomimo ogólnie znanego faktu dużego znaczenia chloru w przyrodzie i gospodarce światowej szerzy się krytycyzm, podejrzliwość i niechęć w stosunku do chloru i produktów chlorowych. Obecne nieporozumienia i tarcia pomiędzy przemysłem i opinią publiczną z powodu potencjalnego niebezpieczeństwa związanego z produkcją i transportem chloru wynikają głównie z braku rzetelnej informacji i niedostatecznych kontaktów przemysłu ze społeczeństwem. Po części winę za obecną złą reputację chloru ponosi sam przemysł. W ciągu ostatnich trzydziestu lat zdarzały się w Świecie wypadki

zatrucia chlorem i produktami chlorowymi. Wypadki te – odpowiednio skomentowane przez środki masowego przekazu – sprawiły, że „ludzie uważają dziś przemysł chlorowy za uosobienie zła, a wszystkie pochodne chlorowe za materiały niebezpieczne, których produkcja powinna być ograniczona, a nawet wręcz zakazana”. Znaczenie chloru dla przemysłu chemicznego wynika z faktu, że jest to pierwiastek bardzo reaktywny, stosunkowo łatwo wchodzi w reakcję z mało reaktywnymi związkami chemicznymi otrzymywanymi z ropy naftowej. W rezultacie większość chloru zużywanego przez przemysł chemiczny nie opuszcza zakładu produkcyjnego jako gotowy produkt, lecz ze względu na duże powinowactwo i łatwość tworzenia się wiązania chlor-węgiel, służy jedynie do przeprowadzenia syntez chemicznych, których realizacja byłaby w innym wypadku niemożliwa lub wiązałaby się z nadmiernym zużyciem surowców. Zawsze w dyskusji na temat ryzyka związanego z produkcją chloru należy uwzględnić fakt, że przyroda wytwarza duże ilości związków chlorowych emitowanych bezpośrednio do środowiska; przykładowo ilość chlorku metylu wytwarzanego przez glony i bakterie morskie szacuje się na $5 \div 28$ mln. ton rocznie, emisję czterochlorku węgla z naturalnych źródeł szacuje się na $0,2 \div 1,7$ mln. ton rocznie, a chlorowodoru pochodzenia wulkanicznego – na 400 tys. ton rocznie, a chlorowodoru z mórz i oceanów – na ok. 300 tys. ton rocznie, co w przeliczeniu na chlor wynosi więcej niż cała światowa produkcja chloru.

Łączne jednostkowe zużycie energii w przypadku elektrolizy membranowej według danych z 2004 roku (zacytowane w punkcie 9) wynosi ok. 2600 kWh/t Cl_2 , w tym energii elektrycznej ok. 2400 kWh DC/t Cl_2 ; reszta to energia cieplna pary wodnej potrzebna do zateżnienia wodorotlenku sodu do wymaganego stężenia 50% wag. NaOH. Natomiast w przypadku elektrolizy diafragmowej łączne jednostkowe zużycie energii wynosi ok. 3600 kWh/t Cl_2 , w tym energii elektrycznej ok. 2700 kWh DC/t Cl_2 ; reszta to energia cieplna pary wodnej potrzebna do zateżnienia katolitu celem uzyskania 50% roztworu NaOH. W przypadku elektrolizy rtęciowej nie potrzeba pary wodnej do zateżnienia wodorotlenku sodu lecz jednostkowe zużycie energii elektrycznej jest najwyższe i wynosi ok. 3300 kWh DC/t Cl_2 . Jednostkowe zużycie energii wykazuje więc jednoznacznie, że metoda membranowa jest najmniej energochłonnym procesem.

Prowadzone są jeszcze prace nad konstrukcją elektrolizerów diafragmowych z przeponami bezazbestowymi z włóknin technicznych, wytwarzanych fabrycznie. Fabryczne wytwarzanie diafragm daje dobrą powtarzalność ich gęstości, a tym samym i dobry rozkład przepuszczalności dla solanki. Równomierny rozkład przepuszczalności solanki daje równomierny rozkład gęstości prądu i co za tym idzie wzrost żywotności anod i katod. Ponadto diafragmy te będąc odporne na kwaśne środowisko, dają szerokie możliwości stosowania kwaśnych roztworów celem ich regeneracji. Można przewidywać, że elektrolizer wyposażony w takie diafragmy, aktywowane katody oraz anody tytanowe mogłyby pracować nieprzerwanie przez 8 lat, wyłączając przerwy na regenerację diafragm. Elektrolizer dwubiegunowy z takimi diafragmami otwiera nowe możliwości rozwoju tej metody produkcji chloru i może stanowić alternatywne rozwiązanie dla diafragm bezazbestowych wytwarzanych techniką próżniową z zawiesiny włókien.

Większość stosowanych na Świecie instalacji chloro-alkalicznych stosuje jednak metodę diafragmową (Ameryka Północna) lub rtęciową (Europa Zachodnia). Poziom emisji rtęci w wymienionych instalacjach jest jednak mniejszy niż w polskich zakładach chlorowych z uwagi na bardziej nowoczesne instalacje i przede wszystkim z uwagi na nowocześniejsze elektrolizery. Ważną rolę odgrywa także wdrażany od szeregu lat system minimalizacji strat rtęci. Oznacza to, że prócz zalecanej do stosowania technologii membranowej (nowopowstające instalacje) stosowane są także obie pozostałe technologie, tj. diafragmowa i rtęciowa, przy zachowaniu jednakże odpowiednich zabezpieczeń i stosowaniu odpowiednich sposobów postępowania, zapewniających minimalne wskaźniki emisji rtęci i azbestu - i to stosowane w powszechnej skali.

W Polsce eksploatowanych jest pięć instalacji chloro-alkalicznych: trzy rtęciowe i dwie diafragmowe. Jak do tej pory nie ma działającej instalacji membranowej, ale jedna jest już w budowie. Jest jedna w miarę nowoczesna elektroliza rtęciowa w Z. Ch. Rokita, a w pozostałych zakładach eksploatowane są instalacje już przestarzałe, z przestarzałymi, ponad 40-letnimi elektrolizerami Standard-50, jednak wdrażany jest tam także system minimalizacji strat rtęci, który rozpoczęto od wymiany anod grafitowych na tytanowe w Z. A. „Tarnów-Mościce” w roku 1990 i w

F. Ch. „Dwory” w roku 1999. Sama wymiana anod dała obniżenie wskaźnika zużycia rtęci z początkowych 70 g Hg/t zdolności produkcyjnej chloru, który uzyskiwano czasie stosowania anod grafitowych do około 20 g Hg/t zdolności produkcyjnej chloru (a może już mniej) w chwili obecnej. Działania mające na celu obniżenie strat rtęci i polegające na chemicznej redukcji związków rtęci obecnych w ściekach do rtęci metalicznej i jej adsorpcja na węglu aktywnym trwają nadal.

Trzeba mieć na uwadze jeszcze jeden fakt dotyczący istniejących w Europie Zachodniej i w Polsce instalacji rtęciowych. Obecnie w elektrolizerach rtęciowych stosowanych do produkcji chloru w Unii Europejskiej znajduje się około 12 500 ton rtęci, natomiast w Polsce szacunkowo około 350 ton. Wyliczenia to oparto na średnich wartościach: 1,8 kg rtęci na tonę rocznej zdolności produkcyjnej chloru oraz na rocznej zdolności produkcyjnej w elektrolizerach rtęciowych w Unii Europejskiej wynoszącej 6,9 mln ton chloru, natomiast w Polsce około 180 tys. ton chloru. Na podstawie danych szacunkowych i zakupów rtęci można stwierdzić, że w Polsce emisja rtęci z instalacji chloro-alkalicznych wynosi od 1 do 2 ton/rok. Decyzja 90/3 Komisji ds. Ochrony Środowiska Morskiego Północno-Wschodniego Atlantyku (z 14 czerwca 1990 r.) zaleca, aby istniejące rtęciowe instalacje chloro-alkaliczne zmniejszały swoją produkcję tak bardzo, jak tylko jest to możliwe. Celem jest całkowite zaprzestanie produkcji z udziałem rtęci do roku 2010.

Poziom emisji azbestu w przypadku polskich instalacji diafragmowych jest na takim samym poziomie jak i innych instalacji na Świecie.

Ze względu jednak na jakość uzyskiwanych produktów, zużycie energii oraz stopień zagrożenia dla środowiska, jaki związany jest ze stosowaniem poszczególnych procesów można z całym przekonaniem stwierdzić, że przyszłość elektrolizy chlorków metali alkalicznych należy bezwzględnie do procesu membranowego i nowopowstające zakłady chlorowe winne bezwzględnie stosować tę metodę produkcji chloru. Jednostkowe zużycie energii będzie przy tym coraz bardziej rzutowało na koszty eksploatacji instalacji stosujących pozostałe metody produkcji chloru z uwagi na nieubłagany wzrost cen energii. Proces ten będzie sprzyjał zamianie technologii rtęciowych i diafragmowych na membranowe w tych przypadkach.

Biorąc pod uwagę zapotrzebowanie na chlor i przepisy prawne zobowiązujące zakłady chlorowe stosujące metodę rtęciową do zaniechania stosowania tej metody produkcji chloru do roku 2010, należy się spodziewać z dużym prawdopodobieństwem zamknięcia dwóch instalacji rtęciowych i jedną modernizację instalacji rtęciowej polegającą na przekształceniu jej w instalację membranową. W przypadku dwóch pozostałych instalacji rtęciowych rozważana jest także taka modernizacja. Spośród instalacji stosujących metodę diafragmową, jedna jest w trakcie modernizacji i przechodzenia na metodę membranową, a druga prawdopodobnie pozostanie z metodą diafragmową lecz po czekającej ją modernizacji polegającej na wymianie elektrolizerów na bardziej energooszczędne oraz na dostawieniu drugiej instalacji prawdopodobnie do elektrolizy odpadowego kwasu solnego, którego nadmiar stanowi poważny problem technologiczny.

Podsumowując, należy się spodziewać, że po 2010 roku w Polsce będą funkcjonowały dwie instalacje membranowe i jedna kombinowana, w której połowa chloru będzie uzyskiwana metodą elektrolizy diafragmowej solanki, a druga połowa metodą elektrolizy diafragmowej kwasu solnego.

Wymogi BAT w całej pełni spełniają jedynie instalacje membranowe, natomiast instalacje diafragmowe mogą spełniać przy zachowaniu szczególnych wymogów odnośnie emisji azbestu i podobnie instalacje rtęciowe przy zachowaniu wymogów odnośnie minimalizacji zużycia rtęci. W chwili obecnej żadna polska instalacja produkcji chloru nie stosuje metody membranowej. Z. A. Anwil jako jedyny w Polsce zakład chloro-alkaliczny jest u progu stosowania metody membranowej, gdyż instalacja taka jest w budowie. Być może przy odpowiednich zachętach finansowych ze strony instytucji rządowych pozostałe zakłady także przeszłyby na stosowanie tej najlepszej dostępnej technologii produkcji chloru.

Proces ługowania soli w złożu należy jednak połączyć ze wstępnym oczyszczaniem solanki, co pozwoli na obniżenie poziomu zanieczyszczeń w solance o około 90% ich pierwotnej zawartości, a co za tym idzie zmniejszyć ilość odpadów pochodzących z oczyszczania solanki.

Przedstawiony materiał opisowy nie jest zamknięty, ponieważ w ramach działania Sekretariatu ds. Dyrektywy IPPC (agenda Komisji Europejskiej z siedzibą w Sewilli) zaplanowano

dalsze prace nad dokumentami referencyjnymi przygotowywanymi przez poszczególne Grupy Robocze. Konieczne będzie zatem przygotowywanie kolejnych edycji poradnika tak, aby czytelnik w rozsądnym czasie miał możliwość zapoznania się z najbardziej aktualnymi informacjami.