



Evropská komise

Generální ředitelství

Společné výzkumné středisko

Institut pro perspektivní technologické studie (Sevilla)

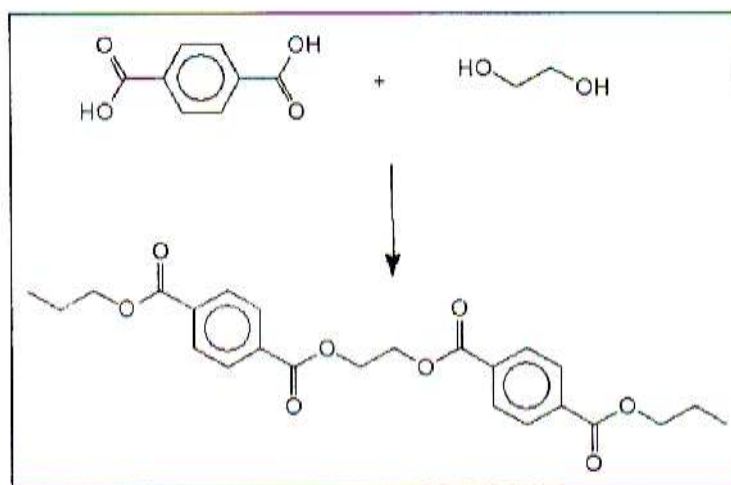
Technologie pro udržitelný rozvoj

Evropský úřad IPPC

Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC)

Pracovní verze dokumentu o nejlepších dostupných technikách ve
výrobě polymerů

Konečný návrh červen 2006



Světové obchodní centrum, C/Inca Garcilaso s/n, E-41092 Sevilla – Španělsko

Telefon: +34 95 4488 258

Fax: +34 95 4488 426

E-mail: eippcb@irc.es

Internet: www.eippcb.jrc.es

Tento dokument je jedním ze série dokumentů, jejichž vydání je připravováno. (V době zpracování nebyly některé dokumenty dokončeny):

Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách.....	Zkratka
Reference Document on Best Available Techniques for Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins	TAN
Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry	GLS
Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry	PP
Reference Document on Best Available Techniques on the Production of Iron and Steel	I&S
Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems	CV
Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry	CAK
Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries	NFM
Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry	TXT
Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Reference Document on Best Available Techniques in the Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in Chemical Sector	CWW
Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industry	FM
Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foudries Industry	SF
Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage	ESB
Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants	LCP
Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals	STM
Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries	WT
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals (Amonia, Acids and Fertilizers)	LVC-AAF
Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration	WI
Reference Document on Best Available Techniques for Manufacture of Polymers	POL
Reference Document on Best Available Techniques of the Manufacture of Organic Fine Chemicals	OCF
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Speciality Inorganic Chemicals	SIC
Reference Document on Best Available Techniques for Surface Treatment Using Solvents	STS
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals (Solids and Others)	LVIC-S
Reference Document on Best Available Techniques in Ceramic Manufacturing Industry	CER
Referenční dokument	
Reference Document on General Princilpes of Monitoring	MON
Reference Document on Economics and Cross-Media Effects	ECM
Reference Document on Energy Efficiency Techniques	ENE

SOUHRN

1) Úvod

Referenční dokument o BAT (Best Available Techniques), BREF, nazvaný Nejlepší dostupné techniky pro výrobu polymerů (POL) vyjadřuje výměnu informací uskutečněnou podle Článku 16 (2) Směrnice rady 96/61/EC (Směrnice o IPPC). Tento souhrn popisuje hlavní zjištění, souhrn hlavních BAT a spojených emisí a spotřeb. Měl by být čten ve spojení s předmluvou, která vysvětluje cíle tohoto dokumentu, použití a právní termíny. Může být čten a chápán jako samostatný dokument, ale souhrn nepředstavuje celou složitost tohoto celého dokumentu. Proto není určen jako náhrada za celý tento dokument, ale jako nástroj při rozhodování o BAT.

2) Úvod dokumentu

Dokument se soustřeďuje na hlavní výrobky evropského průmyslu polymerů v počtech výrob a environmentálním vlivu hlavně vyráběných ve vyhrazených zařízeních na výrobu jednoho specifického polymeru. Seznam pokrytých produktů není konečný, ale zahrnuje polyolefiny, polystyrény, polyvinylchlorid, nenasycené polyestery, styrén-butadienové kaučuky polymerizované v emulzi, butadienové kaučuky polymerizované v roztoku, polyamidy, polyethyltereftalátová vlákna a viskózní vlákna.

Pro zařízení, vyrábějící polymer, nebyl při návrhu stanoven specifický práh, hranice mezi IPPC zařízeními a zařízeními nespádajícími pod IPPC směrnice o IPPC nepředvídá.

3) Sektor a environmentální problémy

Společnosti vyrábějí škálu základních produktů, které se pohybují od komodit k materiálům s vysokou přidanou hodnotou a jsou vyráběny vsádkovými a kontinuálními procesy v zařízeních s kapacitou od 10000 tun za rok až do 100000 tun za rok.

Základní polymery jsou dále prodávány ke zpracování společností, které pokrývají ohromnou část trhu.

Chemismus výroby polymerů se skládá ze tří základních typů reakcí, polymerace, polykondenzace a polyadice, proto počet použitých operací/procesů zůstává přiměřeně malý. Zahrnují přípravu, samotnou reakci a separaci produktů. V mnoha případech je nezbytné použít chlazení, ohřev nebo použít vakuum nebo tlak. Nezbytné odpady jsou upravovány v regeneračních a/nebo redukčních systémech nebo likvidovány jako odpad.

Klíčovými environmentálními problémy sektoru polymerů jsou emise těžkých organických látek, v některých případech odpadní vody s potenciálně vysokým obsahem organických sloučenin, relativně vysoká množství použitých rozpouštědel a nerecyklovatelného odpadu stejně jako odběr energie. Vzhledem k různosti sektoru a široké škále vyráběných polymerů nelze poskytnout kompletní přehled o únicích do životního prostředí. Nicméně údaje o emisích a spotřebách jsou prezentovány v široké škále současných závodů.

4) Techniky pro rozhodování o stanovení BAT

Techniky pro rozhodování o stanovení BAT jsou seskupeny v obecných kapitolách a kapitolách pro specifické polymery. První zahrnuje nástroje environmentálního řízení, návrh zařízení a údržby, monitoring a některé obecné techniky vztahované k energii a ke koncovým měřením.

5) Nejlepší dostupné techniky

Souhrn prezentovaný níže neobsahuje původ prohlášení a reference, které se nachází v celém textu. Celý text obsahuje BAT o environmentálním řízení, který není zmíněn v tomto souhrnu.

Propojení s BREF CWW

BREF o Běžné úpravě odpadního plynu a odpadní vody/systémech řízení v chemickém sektoru popisuje techniky, které jsou běžně aplikovatelné na celé spektrum chemického průmyslu. Detailní popisy regeneračních nebo snižujících technik lze nalézt v BREF CWW.

Emisní hladiny a spotřeby, spojené s BAT koncových technik, popsanych v BREF CWW jsou BAT, kdekoliv tyto techniky jsou aplikovatelné v sektoru polymerů.

Tok materiálu a úrovně koncentrací

Tento dokument popisuje hlavně výrobu, spojenou s úrovněmi emisí a spotřebami odpovídající BAT, a také popisuje koncové techniky, jejichž údaje o koncentracích, vztažených k výkonu, mohou být nalezeny v BREF CWW.

Porozumění aplikace BAT

BAT, které jsou uvedeny zahrnují obecné a specifické BAT a BAT pro různé polymery, uvedené v tomto dokumentu. Obecné BAT jsou ty, které jsou považovány za obecně aplikovatelné pro všechny typy zařízení vyrábějící polymery. Specifické BAT jsou ty, které jsou považovány za specifický BAT pro zařízení, vyrábějící hlavně nebo zcela určité typy polymerů.

Obecné BAT jsou:

- Snížení fugitivních emisí návrhem zařízení zahrnující:
 - Použití vlnovcových ventilů nebo dvojitým těsněním nebo stejně účinné zařízení. Měchové ventily jsou speciálně doporučovány pro vysoce toxické instalace
 - Magneticky řízené nebo zapouzdřená čerpadla nebo čerpadla s dvojitým těsněním a bariérou z kapaliny
 - Magneticky řízené nebo zapouzdřené kompresory nebo kompresory používající dvojitě těsnění a bariérou z kapaliny
 - Magneticky řízené nebo zapouzdřené míchadla nebo míchadla s dvojitým těsněním a bariérou z kapaliny
 - Minimalizace počtu přírub (spojení)
 - Účinné těsnění
 - Uzavřené systémy pro vzorkování
 - Úprava kontaminovaných odpadních vod v uzavřeném systému
 - Shromažďování kontaminovaných odplynů v uzavřených systémech
- Hodnocení a měření fugitivní ztráty pro klasifikaci komponent ve vztahu k typu, údržbě a provozním podmínkám pro identifikaci prvků s vyšším potenciálem pro fugitivní ztráty
- Údržba zařízení pro monitoring a údržbu (M&M) a/nebo detekce úniků a program oprav (LDAR) založený na databázi komponent a služeb v kombinaci s hodnocením a měřením fugitivní ztráty
- Snížení emisí tuhých znečišťujících látek v kombinaci následujících technik:

- Doprava tuhé fáze je účinnější pro prevenci emisí tuhých znečišťujících látek než doprava tekuté fáze
- Snížení rychlosti systému dopravy kapalně fáze na hodnoty tak nízké, jak je možné
- Snížení vzniku tuhých znečišťujících látek v dopravních linkách povrchovou úpravou a řádným připojením potrubí
- Použití cyklónů a/nebo filtrů ve výduších do ovzduší z odprašovacích jednotek. Použití textilních filtrů je účinnější, obzvláště pro jemný prach
- Použití mokré vypírky
- Minimalizace náběhů a odstávek výroby pro omezení maximálních emisí a snížení celkové spotřeby (např. energie, monomerů na tunu produktu)
- Zajištění obsahu reaktoru v případě nouzových odstávek (např. použitím systému ochranné obálky)
- Recyklace obsažených materiálů nebo jejich použití jako paliva
- Prevence znečištění vody vhodným návrhem a materiálem potrubí. Pro usnadnění kontrol a oprav jsou v nových závodech systémy pro sběr odpadní vody a zdokonalené systémy, např.:
 - Potrubí a čerpadla umístěná nad zemí
 - Potrubí umístěná v kanálech dostupných pro kontrolu a opravy.
- Použití oddělených systémů sběru odpadních vod pro:
 - Kontaminovanou procesní odpadní vodu
 - Potenciálně kontaminovanou vodu z úniků a ostatních zdrojů včetně chladicí vody atd.
 - Nekontaminovanou vodu.
- Úprava proudu vzduchu, pocházejícího z odplyňovacích sil a větracích otvorů reaktoru s jednou nebo více následujícími technikami:
 - Recyklace
 - Termická oxidace
 - Katalytická oxidace
 - Adsorpce
 - Spalování na fléře (pouze diskontinuální toky).
- Použití systémů spalování na fléře pro úpravu diskontinuálních emisí z reakčního systému. Spalování diskontinuálních emisí z reaktoru je BAT pouze, pokud emise nemohou být recyklovány zpět do procesu nebo být použity jako palivo
- Použití, kde je to možné, elektřiny a páry z kogeneračních jednotek. Kogenerace je běžně instalována, jestliže závod používá vyrobenou páru, nebo kde je dostupný výstup pro vyráběnou páru. Vyráběná elektřina může být buď použita v zařízení nebo exportována.
- Regenerace reakčního tepla pomocí vzniku páry o nízkém tlaku v procesech nebo zařízeních, kde jsou potencionální vnitřní nebo vnější spotřebitelé páry o nízkém tlaku
- Opětovné použití odpadu ze zařízení na polymery
- Použití systémů potrubí v zařízeních s tekutými surovinami a výrobky
- Použití tlumivého roztoku pro protiproud odpadní vody ČOV k dosažení konstantní kvality odpadní vody. To se aplikuje pro všechny procesy, produkující odpadní vodu, jako např. PVC nebo ESBR
- Úprava odpadní vody může být uskutečněna v centrálním zařízení nebo ve speciálním zařízení. V závislosti na kvalitě odpadní vody je vyžadována další určená předúprava.

BAT pro polyethylen jsou:

- Regenerace monomeru z kompresorů s vratným pohybem v procesech LDPE:
 - Recyklace monomerů zpátky do procesu a/nebo
 - Odeslání monomerů na termickou oxidační jednotku
- Shromažďování odpadních plynů z extrudérů. Odpadní plyny z lisování při výrobě LDPE jsou bohaté na VOC. Odsáváním par jsou emise monomeru sníženy
- Snížení emisí z dokončovacích a skladovacích sekcí úpravou vzduchu
- Provoz reaktoru s nejvyšší možnou koncentrací polymeru. Nárůstem koncentrace polymeru v reaktoru je optimalizována celková energetická účinnost výrobního procesu
- Použití uzavřených chladících systémů.

BAT pro LDPE jsou:

- Provoz nádoby nízkotlaké odstředivky (LPS) při minimálním tlaku a/nebo
- Volba rozpouštědla a
- Odtěkání při extruzi nebo
- Úprava vzduchu z sil pro skladování výrobků.

BAT pro suspenzní procesy jsou:

- Aplikace systémů s uzavřenou smyčkou dusíku a
- Optimalizace stripovacího procesu a
- Recyklace monomeru ze stripovacího procesu a
- Kondenzace rozpouštědla a
- Výběr rozpouštědla.

BAT pro procesy v plynné fázi jsou:

- Aplikace systémů s uzavřenou smyčkou dusíku a
- Výběr rozpouštědla a komonomeru.

BAT pro procesy LLDPE v roztoku jsou:

- Kondenzace rozpouštědla a/nebo
- Výběr rozpouštědla a
- Odtěkání extruze nebo
- Úprava vzduchu z odplyňovací sil.

BAT pro polystyrén jsou:

- Snížení a kontrola emisí ze skladování jednou nebo více z následujících technik:
 - Minimalizace odchylek
 - Linky pro vyrovnávání plynu
 - Pohyblivé střechy (pouze velké nádrže)
 - Instalace kondenzátorů
 - Regenerace odpadních plynů další úpravou.
- Regenerace všech čistých toků a odpadních plynů z reaktoru

- Sběr a úprava odpadních plynů z peletizace. Obvykle je odsávaný vzduch upravován spolu s toky z výdechů z reaktoru a čistými toky. Toto se aplikuje pouze pro GPPS a HIPS procesy
- Snížení emisí z přípravy v EPS procesech jednou nebo více z následujících nebo ekvivalentních technik:
 - Linky pro vyrovnávání výparů
 - Kondenzátory
 - Regenerace odpadních plynů další úpravou
- Snížení emisí z rozpouštění v HIPS procesech jednou nebo více z následujících technik:
 - Cyklóny pro separaci vzduchu
 - Čerpací systémy s vysokou koncentrací
 - Kontinuální rozpouštěcí systémy
 - Linky pro vyrovnávání výparů
 - Regenerace odpadních plynů další úpravou
 - Kondenzátory

BAT pro polyvinylchlorid jsou:

- Použití vhodného skladovacího vybavení pro VCM surovinu, který je navržen a udržován pro prevenci úniků a následné znečištění ovzduší, půdy a vody:
 - Skladování VCM v chlazených nádržích při atmosférickém tlaku nebo
 - Skladování VCM v přetlakových nádržích při okolní teplotě a
 - Prevence emisí VCM skladováním v nádržích s kondenzátory s chlazeným refluxem a/nebo
 - Prevence emisí VCM skladováním v nádržích ve spojení se systémem regenerace VCM nebo vhodným zařízením na úpravu odpadních plynů.
- Prevence emisí ze spojů při stáčení VCM
 - Použitím linek pro vyrovnávání výparů a/nebo
 - Odsávání a úprava VCM ze spojů před rozpojením
- Snížení zbytkových emisí VCM z reaktorů vhodnou kombinací následujících technik:
 - Snížení frekvence otevírání reaktoru
 - Snížení tlaku v reaktoru odvdoušením a vedením VCM k regeneraci
 - Odvodnění kapalného obsahu do uzavřených nádob
 - Proplachování a čištění reaktoru vodou
 - Vypouštění vody na stripovací systém
 - Propařování a proplachování reaktoru inertním plynem pro odstranění zbytků VCM s převodem plynů k regeneraci VCM.
- Použití stripování pro suspenzi nebo latex k získání nízkého obsahu VCM ve výrobku
- Úprava odpadní vody kombinací:
 - Stripování
 - Flokulace
 - Biologická úprava odpadní vody.
- Zamezení emisí tuhých znečišťujících látek ze sušícího procesu cyklóny při výrobě PVC v suspenzi, textilní filtry pro výrobu PVC v mikrosuspenzi a vícenásobné textilní filtry pro výrobu PVC v emulzi
- Úprava emisí VCM z regeneračního systému jednou nebo více z následujících technik:
 - Absorpce
 - Adsorpce

- Katalytická oxidace
- Spalování.
- Prevence a kontrola fugitivních emisí VCM vznikající ze spojů zařízení a těsnění
- Prevence náhodných emisí VCM z polymeračních reaktorů jednou nebo více z následujících technik:
 - Specifická kontrolní přístrojová technika pro dávkování do reaktoru a kontrolu provozních podmínek
 - Systémy chemické inhibice pro zastavení reakce
 - Kapacita nouzového systému chlazení reaktoru
 - Náhradní zdroj energie pro míchání (pouze pro ve vodě nerozpustné katalyzátory)
 - Kontrolovaná nouzová kapacita větracího otvoru pro regenerační systém VCM.

BAT pro nenasycené polyestery jsou:

- Úprava odpadních plynů jednou nebo více z následujících technik:
 - Termická oxidace
 - Aktivní uhlí
 - Vypírka glykolem
 - Sublimační boxy.
- Tepelná úprava odpadní vody vznikající hlavně z reakce (nejvíce spolu s odpadním plynem).

BAT pro ESBR jsou:

- Návrh a údržba skladovacích nádrží k zamezení úniků a výsledného znečištění ovzduší, půdy a vody použitím jedné nebo více z následujících technik pro skladování:
 - Minimalizace odchylek (pouze integrované závody)
 - Linky pro vyrovnávání plynu (pouze v sousedství nádrží)
 - Pohyblivé střechy (pouze velké nádrže)
 - Odvzdušňovací kondenzátory
 - Zlepšené stripování styrenu
 - Regenerace odpadních plynů externí úpravou (obvykle spalování).
- Kontrola a minimalizace difúzních (fugitivních) emisí následujícími nebo ekvivalentními technikami:
 - Monitoring přírub, čerpadel, těsnění, atd.
 - Preventivní údržba
 - Vzorkování v uzavřené smyčce
 - Modernizace závodu: tandemové mechanické těsnění, ventily odolné prosakování, zlepšené těsnění.
- Shromažďování odpadních plynů z výrobního zařízení pro další úpravu (obvykle spalování)
- Recyklace vody
- Úprava odpadní vody použitím biologické úpravy nebo ekvivalentních technik
- Minimalizace objemu nebezpečných odpadů správným tříděním a sběrem k externímu zpracování
- Minimalizace objemu komunálního odpadu správným řízením a recyklací

BAT pro kaučuky, polymerizované v roztoku, obsahující butadien, jsou:

- Odstranění rozpouštědel z výrobku použitím jedné nebo obou následujících nebo ekvivalentních technik:
 - Extruze s odtěkáním
 - Stripování páry.

BAT pro polyamidy jsou:

- Úprava spalin při výrobě polyamidu mokrou vypírkou.

BAT pro polyethyltereftalátová vlákna jsou:

- Použití předúpravy odpadní vody jednou nebo více z následujících technik:
 - Stripování
 - Recyklace
 - Nebo ekvivalentní postupy.

Před úpravou odpadní vody z procesů výroby PET na ČOV

- Úprava toků z výroby PET s katalytickou oxidací nebo ekvivalentní techniky.

BAT pro viskózní vlákna jsou:

- Provoz v uzavřených spřádacích rámech
- Kondenzace odpadních plynů ze spřádání pro regeneraci CS₂ a jeho recyklace zpět do procesu
- Regenerace CS₂ z odpadních plynů adsorpcí na aktivním uhlí. V závislosti na koncentraci H₂S ve odpadních plynech jsou dostupné různé technologie pro adsorpční regeneraci CS₂
- Použití odsiřovacích procesů odpadních plynů založených na katalytické oxidaci s výrobou H₂SO₄. V závislosti na toku hmoty a koncentracích existuje počet různých procesů dostupných pro oxidaci odpadních plynů, obsahujících síru
- Regenerace síranu ze spřádacích lázní. BAT je odstranění síranů jako Na₂SO₄ z odpadní vody. Vedlejší produkt je ekonomicky hodnotný a prodáván.
- Redukce Zn z odpadní vody alkalickým srážením následovaným srážením sulfidem
- Použití anaerobních technik redukce síranu pro citlivé vodní organismy
- Použití spaloven s fluidním ložem pro spalování komunálních odpadů a regenerace tepla pro výrobu páry nebo energie.

6) Úroveň emisí a spotřeb spojená s BAT

Vezmeme-li v úvahu obecné a specifické BAT, jsou následující úrovně emisí a spotřeb spojené s BAT (viz následující tabulka):

	VOC (g/t)	TZL (g/t)	COD (g/t)	Suspendované částice (g/t)	Přímá energie (GJ/t)	Nebezpečný odpad (kg/t)
LDPE	Nová: 700-1100 Stávající: 1100-2100	17	19 – 30		Trubkový reaktor: 2,88–3,24* autokláv: 3,24-3,60	1,8 – 3,0
LDPE kopolymer	2000	20			4,50	5,0
HDPE	Nová: 300-500 Stávající: 500-1800	56	17		Nová: 2,05 Stávající: 2,05-2,52	3,1
LLDPE	Nová: 200-500 Stávající: 500-700	11	39		Nová: 2,08 Stávající: 2,08-2,45	0,8
GPPS	85	20	30	10	1,08	0,5
HIPS	85	20	30	10	1,48	0,5
EPS	450-700	30			1,80	3,0
S-PVC	VCM: 18 – 45 Zúžený pohled 18-72	10 – 40	50 – 480	10**		0,01 – 0,055
E-PVC	100 – 500 Zúžený pohled 160 – 700	50 – 200	50 – 480	10**		0,025-0,075
UP	40 – 100	5 – 30			2 – 3,50	
ESBR	170 – 370					
*S vyloučením potenciálního pozitivního kreditu od 0 do 0,72 GJ/t pro nízký tlak páry (v závislosti na exportních možnostech pro páru o nízkém tlaku) „Nová“ a „Stávající“ se vztahují k novým nebo stávajícím zařízením. **Alternativně 1 – 12g/t AOX jsou dosaženy pro PVC výrobní místa nebo kombinovaná místa s výrobou PVC						
	Síra do ovzduší (kg/t)	SO ₄ ²⁻ do vody (kg/t)	COD (g/t)	Zn do vody (kg/t)	Přímá energie (GJ/t)	Nebezpečný odpad (kg/t)
Viskózová vlákna	12 – 20	200 – 300	3000 – 5000	10 - 50	20 – 30	0,2 – 2,0

Tři členské státy požadují zúžený pohled oproti BAT AEL pro emise VCM do ovzduší při výrobě PVC. Tyto členské státy navrhly BAT AEL a jsou uvedeny v tabulce. Racionální číslo pro jejich zúžený pohled je dáno jako následujícím: *Horní hodnota rozsahu se aplikuje na malá výrobní místa. Široký rozsah BAT AEL nenáleží k různým provedením BAT, ale k různým výrobám směsi výrobků. Jakékoliv BAT AEL v tomto rozsahu je vztahováno na závod, používající BAT po celou dobu jejich procesu.*

7) Závěrečné poznámky

Výměna informací o nejlepších dostupných technikách pro výrobu polymerů byla uskutečněna od roku 2003 do 2005. Proces výměny informací byl úspěšný a byl dosažen vysoký stupeň shody během a na poslední konečné schůzce technické pracovní skupiny. Byl zaznamenán pouze jeden zúžený pohled a to pro úroveň emisí spojených s BAT při výrobě PVC.

Evropská komise uvádí a podporuje skrze své RTD programy sérii projektů, zabývajících se čistými technologiemi, nouzovou úpravou odpadní vody a recyklačními technologiemi a strategiemi řízení. Potenciálně mohou tyto projekty poskytnout užitečný příspěvek pro budoucí revize BREF. Čtenáři jsou proto vybízeni k informování EIIPCB o jakýchkoliv výsledcích výzkumu, které jsou relevantní v úvod tohoto dokumentu (viz také předmluva tohoto dokumentu).

PŘEDMLUVA

1. Statut dokumentu

Pokud není uvedeno jinak, odkaz na "Směrnici", uvedený v textu, se vztahuje na dokument Council Directive 96/61/EC on integrated prevention and pollution control (Směrnice o integrované prevenci a omezování znečištění). Protože Směrnice se bez omezení vztahuje na Community provisions on health and safety at the workplace (Opatření Společenství k ochraně zdraví a zajištění bezpečnosti na pracovišti), vztahuje se na ně i tento dokument.

Tento dokument je pracovní verzí European IPPC Bureau, není oficiální publikací European Communities (Evropského společenství) a nemusí vždy nutně odrážet stanoviska European Commission (Evropské komise).

2. Odpovídající právní závazky plynoucí ze Směrnice IPPC a definice BAT

Aby čtenář dokumentu snáze porozuměl dokumentu, který je zpracováván, je v předmluvě podáno stručné vysvětlení některých pojmů a nejdůležitějších článků Směrnice IPPC, včetně vysvětlení pojmu "nejlepší dostupná technika". Popis je nutně velice zjednodušený a je uveden pouze pro informaci čtenáře. Není právní formulací a nemůže v žádném případě omezovat nebo měnit účinnost opatření, uvedených ve Směrnici.

Cílem Směrnice je dosáhnout integrované prevence a omezování znečištění životního prostředí, v souladu s aktivitami uvedenými v Příloze I, a to tak, aby výsledkem byla vysoká úroveň ochrany životního prostředí jako celku. Právní základ Směrnice je zaměřen na ochranu životního prostředí. Při zavádění opatření, plynoucích ze Směrnice, je však nutné sledovat i další cíle Evropského společenství, jako je konkurenceschopnost průmyslu členských zemí a dosažení podmínek trvale udržitelného rozvoje.

V užším pojetí je možné konstatovat, že Směrnice vytváří schvalovací systém pro vybraná odvětví průmyslu vyžadující, aby jak provozovatelé, tak správní orgány přistupovaly komplexně k hodnocení provozu a při zvažování celkových důsledků pro znečištění životního prostředí a spotřeby surovin a materiálů v provozu. Konečným cílem tohoto integrovaného přístupu musí být zlepšení managementu a řízení průmyslových procesů takovým způsobem, aby bylo dosaženo vysoké úrovně ochrany životního prostředí jako celku. Ustředním vodítkem v této činnosti je obecný princip, uvedený v Článku 3, stanovující, že provozovatel je povinen využít všech dostupných preventivních opatření ke snížení znečištění životního prostředí, zejména pak aplikací nejlepších dostupných technik k zvýšení environmentální výkonnosti zařízení.

Termín "Nejlepší dostupná technika" je definován v Článku 2(11) Směrnice, jako "nejefektivnější postup, odpovídající nejpokročilejšímu stupni poznatků o postupech a metodách provozování výroby, které určují praktickou vhodnost daného technického postupu (technologie) k zabránění emisím ze zařízení, a tam, kde to není možné, ke snížení emisí a jiných dopadů na životní prostředí jako celek". Článek 2(11) vysvětluje význam některých pojmů:

"Techniky" (techniques) zahrnuje jak technologický postup, tak způsob, jímž je zařízení projektováno a konstruováno, udržováno, provozováno a ukončen jeho provoz.

"Dostupná" (available) označuje technologii, která je již vyvinuta tak, že umožňuje průmyslovou aplikaci v důležitém sektoru průmyslu, za ekonomicky a technicky přijatelných podmínek, přičemž je nutno brát v úvahu náklady a přínosy a skutečnost, zda technologie již je nebo dosud není aplikována v daném členském státu a zda je dostupná provozovateli zařízení.

"Nejlepší" (best) označuje technologii, umožňující dosáhnout obecně vysoké úrovně ochrany prostředí jako celku.

Dále, Příloha IV Směrnice obsahuje seznam aspektů, které je nutné zvažovat obecně nebo ve specifických případech při stanovení nejlepší dostupné techniky, např. brát v úvahu pravděpodobné náklady a zisky na zavedení opatření a respektovat princip předběžné opatrnosti a prevence.

Tyto aspekty jsou zahrnuty v informaci publikované jako rozšíření Článku 16(2) (Commission pursuant to Article 16(2)).

Odpovědné správní úřady, vydávající integrované povolení, mají povinnost při stanovení podmínek, za nichž je vydáno povolení, brát v úvahu obecné zásady uvedené v Článku 3. Tyto podmínky musí zahrnovat emisní limity, doplněné nebo nahrazené ekvivalentními parametry nebo technickými opatřeními. Podle Článku 9(4) Směrnice tyto emisní limity, ekvivalentní parametry a technická opatření musí, bez ohledu na plnění environmentálních standardů, vycházet z hodnot, odpovídajících nejlepší dostupné technice, aniž je při tom provozovateli předepisován způsob řešení, tj. použití jisté technologie nebo použití jistého zařízení. Při stanovení limitů je však nutné přihlížet k technickým charakteristikám daného zařízení, geografickým podmínkám provozu a místním environmentálním podmínkám. Ve všech případech však musí být při určování závazných podmínek brány v úvahu zdroje znečištění, působící do velkých vzdáleností, a zdroje, působící přes hranice států. Ve všech případech je nutné zajistit vysokou úroveň ochrany životního prostředí jako celku.

Členské státy mají podle Článku 11 Směrnice zajistit, aby příslušné správní úřady sledovaly a měly k dispozici informace o vývoji v oblasti nejlepších dostupných technik.

3. Cíle tohoto dokumentu

Článek 16(2) Směrnice požaduje, aby Komise organizačně zajistila "výměnu informací mezi členskými státy a dotčeným průmyslem o nejlepších dostupných technikách, s nimi souvisejícím monitoringem a vývojem v těchto oblastech" a zajistila publikaci výsledků výměny informací.

Cílem této výměny informací, podle odstavce 25 Směrnice, je "vývoj systému výměny informací a výměna informací na úrovni Evropského společenství o nejlepších dostupných technikách, jejímž cílem je vyrovnat rozdíly v technologické úrovni v Evropském společenství a podpořit rozšiřování těchto informací o limitních hodnotách aplikovaných v Evropském společenství a technikách, využívaných v Evropském společenství. Tento systém by měl napomoci členským státům zavádění a plnění požadavků kladených Směrnicí.

Evropská komise (Commission - Environment DG) ustanovila Forum pro výměnu informací (IEF), jehož úkolem je napomáhat výměně informací činností definovanou Článkem 16(2). V souvislosti s tím byl ustaven větší počet komisí pod zastřešující organizací IEF. Jak IEF,

tak technické pracovní skupiny, jsou složeny ze zástupců členských států, jak požaduje Článek 16(2).

Cílem vydávání této série dokumentů je zajistit požadavek výměny informací, který je definován v Článku 16(2) a vytvořit databázi poznatků pro správní úřady projednávající žádosti o integrovaná povolení, která může být využita při projednávání žádostí a stanovování závazných podmínek provozu. Poskytováním informací o nejlepších dostupných technikách může tento dokument přispět k zvyšování environmentální účinnosti průmyslových procesů.

4. Zdroje informací

Tento dokument představuje soubor informací, získaných z nejrůznějších zdrojů, včetně expertních informací poskytovaných členy odborné skupiny (TWG Technical Working Group), jmenované jako pomocný orgán Komise a ověřované poradními orgány Komise (Commission services).

5. Jak rozumět dokumentu a jak jej používat

Informace, shrnuté v tomto dokumentu, jsou určeny jako vstupní informace pro stanovení nejlepší dostupné techniky pro daný specifický případ. Při výběru technologie, která v daném případě představuje nejlepší dostupnou techniku, a při stanovení závazných podmínek, je vždy nutné sledovat hlavní cíl, jímž je zajištění vysoké úrovně ochrany životního prostředí jako celku.

Další část vstupní informace popisuje typ informací, které jsou v jednotlivých částech dokumentu uvedeny.

Kapitola 1 poskytuje základní obecnou informaci o zahrnutém sektoru průmyslu a o procesech v tomto sektoru využívaným.

Kapitola 2 poskytuje obecné informace o postupech a technikách používaných v tomto sektoru.

Kapitoly 3 až 11 poskytuje obecné informace o používaných průmyslových postupech, údajích a informacích, týkajících se emisí a spotřeb surovin, vztahující se na stav ve stávajícím zařízení pro výrobu specifických polymerů a týkajících se specifických polymérních skupin v době vydání tohoto dokumentu.

Kapitola 12 popisuje podrobněji postupy snížení emisí a další techniky, které jsou uvažovány jako nejdůležitější pro výběr BAT a stanovení závazných podmínek spojených s BAT. Tato informace zahrnuje úrovně spotřeb a emisí dosažitelné s využitím různých technických opatření, jisté úvahy o nákladech na opatření a úvahy, vztahující se na techniku a rozsah, na který je daná technika aplikovatelná vůči technikám, vyžadujících IPPC povolení, např. nová, stávající, velká nebo malá zařízení. Techniky, které se zdají být zastaralé, nejsou v tomto dokumentu zmiňovány.

Kapitola 13 popisuje techniky, emise a spotřeby, které jsou se vztahují obecně na nejlepší dostupné techniky. Cílem je poskytnout obecné údaje, týkající se emisí a spotřeb, jež mohou být považovány za vhodnou referenci, která umožňuje stanovení BAT podmínek nebo obecných pravidel dle Článku 9(8). Nutno však zdůraznit, že tento dokument nenavrhuje hodnoty emisních limitů. Při stanovení podmínek schválení integrovaného povolení je nutné brát v úvahu místní podmínky, specifické faktory výroby, jako jsou technické charakteristiky

dané výroby, geografická poloha a místní environmentální podmínky. U existujících výroben je nutné brát v úvahu i možnosti a schůdnost rekonstrukce. I při hodnocení hlavního cíle, kterým je zajištění vysoké úrovně ochrany životního prostředí jako celku, je nutné přistupovat na kompromisy a hledat optimální řešení v soustavě protichůdných vlivů, přičemž konečné řešení může být významně ovlivněno místní situací výroby.

Ačkoliv snahou při zpracování tohoto dokumentu bylo zahrnout většinu diskutovaných problémů, nebylo možné v dokumentu zpracovat problémy všechny. Technologie, uvedené v kapitole 11 nemusí být tedy aplikovatelné na všechny typy výroben. Na druhé straně povinnost zajistit vysokou úroveň ochrany životního prostředí jako celku, a povinnost hodnotit a vyloučit vlivy na životní prostředí, působící do velké vzdálenosti a vlivy působící přes hranice států, nedovoluje, aby byly závazné podmínky určeny jen na základě lokálních podmínek a zájmů. Je proto nanejvýš důležité, aby při projednávání jakéhokoliv integrovaného povolení odpovědnými orgány byly informace, uvedené v tomto dokumentu byly brány v úvahu a zvažovány.

Protože stav znalostí o nejlepších dostupných technikách se vyvíjí, tento dokument bude kontrolován a aktualizován v určitých časových intervalech. Všechny poznámky a doplňky mohou být zaslány European IPPC Bureau - Institute for Perspective Technological Studies. Dále je uvedena adresa této instituce:

Edificio Expo, c/Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Seville, Spain

Telefon: +34 95 4488 284

Fax: +34 95 4488 426

e-mail: eippcb@jrc.es

Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Nejlepší dostupné techniky ve výrobě polymerů

Obsah

SOUHRN	iii
PŘEDMLUVA	xii
ÚVOD	xxix
1 OBECNÉ INFORMACE O VÝROBĚ POLYMERŮ	1
1.1 Definice	1
1.2 Struktura	1
1.3 Vlastnosti	4
1.3.1 Obecné vlastnosti	4
1.3.2 Tepelné vlastnosti	5
1.3.2.1 Termoplasty	5
1.3.2.2 Termosety	5
1.3.2.3 Kaučuky nebo elastomery	5
1.3.2.4 Termoplastické elastomery	5
1.4 Hlavní použití	6
1.4.1 Oblast aplikace	6
1.4.2 Zpracovatelské technologie	6
1.5 Hlavní výrobky	7
1.5.1 Polymery na bázi ropy	7
1.5.2 Polymery na bázi obnovitelných zdrojů	9
1.5.3 Biodegradabilní polymery	9
1.6 Výroba a trh	10
1.6.1 Obecně	10
1.6.2 Německo	15
1.6.3 Francie	16
1.6.4 Španělsko	18
1.6.5 Belgie	19
2 OBECNÉ POSTUPY A TECHNIKY POUŽÍVANÉ PŘI VÝROBĚ POLYMERŮ	21
2.1 Suroviny a požadavky na jejich kvalitu	21
2.2 Energie	22
2.3 Chemické reakce	22
2.3.1 Polymerace (reakce s růstem řetězce)	23
2.3.1.1 Obecné reakce	23
2.3.1.2 Typické chování	24
2.3.2 Polykondenzace (reakce s krokovým růstem)	25
2.3.2.1 Obecné reakce	25
2.3.2.2 Typické chování	26
2.3.3 Polyadice	26
2.4 Výrobní postupy	27
2.4.1 Polymerace v suspenzi	27
2.4.2 Polymerace v bloku	28
2.4.3 Polymerace v emulzi	28
2.4.4 Polymerace v plynné fázi	29
2.4.5 Polymerace v roztoku	30
2.4.6 Souhrn výrobních postupů	30
3 POLYOLEFINY	31
3.1 Obecné informace	31

3.1.1 Polyethylen.....	31
3.1.1.1 Polyethylen o nízké hustotě (LDPE).....	32
3.1.1.2 Polyethylen o vysoké hustotě.....	33
3.1.1.3 Lineární polyethylen o nízké hustotě (LLDPE).....	33
3.1.2 Polypropylen (PP).....	34
3.2 Používané procesy a techniky ve výrobě polyolefinů.....	36
3.2.1 Alternativní výroby.....	36
3.2.1.1 Výroba polyethylenu o nízké hustotě.....	36
3.2.1.2 Výroba lineárního polyethylenu o nízké hustotě.....	37
3.2.1.3 Výroby polyethylenu o vysoké hustotě.....	38
3.2.2 Polyethylen o nízké hustotě.....	38
3.2.2.1 Reakce v autoklávu.....	40
3.2.2.2 Trubkový reaktor.....	41
3.2.2.3 Technické parametry.....	42
3.2.2.4 Další polymery na bázi ethylenu, vyráběné vysokotlakým způsobem.....	42
3.2.3 Polyethylen o vysoké hustotě.....	43
3.2.3.1 Reakce v suspenzi.....	44
3.2.3.1.1 Míchaný reaktor.....	44
3.2.3.1.2 Výroba v reaktoru se smyčkou.....	45
3.2.3.1.2.1 Reakce v suspenzi v horizontálním reaktoru se smyčkou.....	47
3.2.3.1.2.2 Reakce v suspenzi v horizontálním reaktoru se smyčkou používající hexan jako rozpouštědlo.....	47
3.2.3.2 Výroby v plynné fázi.....	47
3.2.3.3 Kombinovaná výroba v suspenzi a plynné fázi.....	49
3.2.3.4 Technické parametry.....	50
3.2.4 Lineární polyethylen o nízké hustotě.....	51
3.2.4.1 Výroba v roztoku.....	51
3.2.4.2 Reaktor s fluidním ložem.....	52
3.2.4.3 Technické parametry.....	52
3.2.5 Polypropylen.....	52
3.2.5.1 Katalyzátory používané na výrobu polypropylenu.....	53
3.2.5.1.1 Katalyzátory první generace.....	53
3.2.5.1.2 Katalyzátory druhé generace.....	53
3.2.5.1.3 Katalyzátory třetí generace.....	53
3.2.5.1.4 Katalyzátory čtvrté generace.....	54
3.2.5.1.5 Katalyzátory páté generace.....	54
3.2.5.1.6 Metalocenní katalyzátory.....	54
3.2.5.2 Výroby v suspenzi.....	54
3.2.5.2.1 Výroba Spheripol.....	56
3.2.5.2.2 Výroba Hypol.....	58
3.2.5.2.3 Výroba Borstar.....	58
3.2.5.3 Výroby v plynné fázi.....	58
3.2.5.3.1 Výroba v reaktoru s fluidním ložem.....	59
3.2.5.3.2 Výroba ve vertikálním reaktoru.....	59
3.2.5.3.3 Výroba v horizontálním reaktoru.....	61
3.2.5.3.4 Technické parametry.....	62
3.3 Dosahované emise a spotřeby surovin.....	62
3.3.1 Polyethylen o nízké hustotě (LDPE).....	63
3.3.2 Kopolymery LDPE (ethylen-vinylacetátové kopolymery (EVA)).....	63
3.3.3 Polyethylen o vysoké hustotě (HDPE).....	64

3.3.4	Lineární polyetylen o nízké hustotě (LLDPE)	65
3.3.5	Polypropylen (PP)	66
3.3.6	Ekonomické ukazatele výroby polyethylenu	67
4	POLYSTYRÉN	68
4.1	Obecné informace	68
4.1.1	Standardní polystyren (GPPS)	69
4.1.2	Houževnatý polystyrén (HIPS)	69
4.1.3	Zpěňovatelný polystyrén (EPS)	70
4.2	Používané výroby a techniky při výrobě polystyrénu	71
4.2.1	Přehled výrob	71
4.2.1.1	Chemismus výroby polystyrénu	71
4.2.1.1.1	Iniciace	72
4.2.1.1.2	Propagace (růst řetězce)	72
4.2.1.1.3	Růst řetězce	72
4.2.1.1.4	Terminace	73
4.2.1.2	Suroviny	73
4.2.1.2.1	Styrén	73
4.2.1.2.2	Iniciátory volných radikálů	73
4.2.1.2.3	Látky podporující růst řetězce (přenašeče radikálů)	73
4.2.1.2.4	Stabilizátory	73
4.2.1.2.5	Vnitřní lubrikační látky a činidla pro formování	74
4.2.1.2.6	Barviva	74
4.2.1.2.7	Kaučuk	74
4.2.2	Výroba běžně používaného polystyrenu (GPPS)	74
4.2.2.1	Popis výroby	74
4.2.2.2	Technické parametry	75
4.2.3	Výroba houževnatého polystyrénu (HIPS)	77
4.2.3.1	Popis výroby	77
4.2.3.2	Technické parametry	78
4.2.4	Expandovaný polystyren	80
4.2.4.1	Popis výroby	80
4.2.4.2	Technické parametry	81
4.3	Dosahované emise a spotřeby surovin	83
4.3.1	Běžně používaný polystyrén (GPPS)	83
4.3.2	Houževnatý polystyrén (HIPS)	85
4.3.3	Expandovaný polystyren (EPS)	87
4.3	Dosahované emise a spotřeby surovin	89
4.3.1	Běžně používaný polystyrén (GPPS)	89
4.3.2	Houževnatý polystyrén (HIPS)	91
4.3.3	Expandovaný polystyren (EPS)	93
5	POLYVINYLCHLORID	106
5.1	Obecné informace	106
5.2	Používané postupy a techniky při výrobě polyvinylchloridu	109
5.2.1	Suroviny	109
5.2.1.1	Vinylchlorid monomer (VCM)	109
5.2.1.2	Média a zdroje energie, které jsou v kontaktu s provozními toky	109
5.2.1.3	Procesní chemikálie	109
5.2.2	Dodávání, skladování a stáčení VCM (z přepravních obalů)	109
5.2.3	Polymerace	110
5.2.3.1	Obecné rysy	110

5.2.3.2	Suspenzní proces výroby PVC.....	110
5.2.3.3	Emulzní výroba PVC	111
5.2.4	Stripování	114
5.2.5	Sušení	114
5.2.6	Prosévání a mletí	115
5.2.7	Regenerace VCM	115
5.2.8	Zpracování odpadní vody.....	116
5.3	Běžně dosahované emise a spotřeby surovin	116
5.3.1	Průmyslové standardy	116
5.3.2	Emise.....	117
5.3.2.1	Suspenzní PVC.....	117
5.3.2.2	PVC v emulzi	118
5.3.3	Spotřeba energií.....	118
5.3.4	Emise ze vzorové výrobní jednotky S-PVC.....	119
6	NENASYCENÉ POLYESTERY	120
6.1	Obecné informace	120
6.2	Používané postupy a techniky při výrobě nenasycených polyesterů	123
6.2.1	Suroviny	123
6.2.1.1	Monomery	124
6.2.1.2	Reaktivní monomery	124
6.2.1.3	Tvrdidla a urychlovače.....	124
6.2.1.4	Inhibitory.....	124
6.2.1.5	Aditiva a plnidla	124
6.2.2	Bezpečnostní rizika při výrobě.....	125
6.2.3	Schéma zařízení a výroby	125
6.2.4	Skladování.....	139
6.2.5	Polykondenzace.....	139
6.2.5.1	Výroba orto- a isoftalátových polyesterů.....	139
6.2.5.1.1	Reakce	139
6.2.5.1.2	Směšování	140
6.2.5.1.3	Dokončení	140
6.2.5.2	Výroba esterů dicyklopentadienu (DCPD)	140
6.2.5.2.1	Reakce	141
6.2.5.3	Výroba vinylesterových pryskyřic	142
6.2.5.3.1	Nasycení epoxy skupin.....	142
6.2.5.3.2	Směšování	143
6.2.5.3.3	Dokončení	143
6.2.6	Vytvrzování.....	143
6.3	Dosahované emise a spotřeby surovin	144
6.3.1	Zdroje znečišťování životního prostředí	146
6.3.2	Průmyslové standardy	146
7	EMULZNÍ BUTADIEN-STYRÉNOVÝ KAUČUK.....	148
7.1	Obecná informace	148
7.2	Používané výroby a techniky při výrobě emulzního butadien-styrénového kaučuku..	151
7.2.1	Příprava kaučukových briket.....	153
7.2.2	Nastavování olejem	154
7.2.3	ESBR latex	154
7.2.4	Technické parametry	155
7.3	Dosahované emise a spotřeby surovin	155
8	ROZTOKOVÉ KAUKY OBSAHUJÍCÍ BUTADIEN.....	156

8.1	Obecné informace	156
8.1.1	Polybutadien (butadienový kaučuk, BR)	157
8.1.2	Roztokový styren butadienový kaučuk (SSBR).....	158
8.1.3	Blokový kopolymer styrenu (SBC).....	159
8.2	Využívané výrobní procesy a techniky	160
8.2.1	Čištění.....	161
8.2.2	Polymerace	162
8.2.3	Hydrogenace.....	162
8.2.4	Směšování	162
8.2.5	Odstranění a regenerace rozpouštědla	162
8.2.5.1	Stripování parou	163
8.2.5.2	Extruze s odplyněním rozpouštědla	163
8.2.5.3	Eliminace vody u kaučuků stripovaných parou	164
8.2.5.4	Balení	164
8.2.6	Technické parametry typického zařízení.....	165
8.3	Aktuální emise a spotřeba	166
9	POLYAMIDY	167
9.1	Obecné informace	167
9.2	Používané výroby a techniky při výrobě polyamidů.....	169
9.2.1	Polyamid 6.....	169
9.2.1.1	Obecné procesy	169
9.2.1.1.1	Polymerace	169
9.2.1.1.2	Řezání.....	169
9.2.1.1.3	Extrakce.....	169
9.2.1.1.4	Sušení	169
9.2.1.1.5	Zpracování extrakcí vodou.....	169
9.2.1.2	Kontinuální polymerace PA 6	170
9.2.1.3	Diskontinuální polymerace PA 6	171
9.2.2	Polyamid 66.....	172
9.2.2.1	Obecné procesy	172
9.2.2.2	Kontinuální polymerace PA 66	172
9.2.2.3	Diskontinuální polymerace PA 66	174
9.2.3	Techniky zvlákňování	176
9.2.3.1	Obecné procesy	176
9.2.3.1.1	Skladování a post-polymerace	176
9.2.3.1.2	Zvlákňování.....	177
9.2.3.1.3	Protahování a převíjení.....	177
9.2.3.2	Zpracování textilních přízí	177
9.2.3.3	Zpracování technických přízí	178
9.2.3.4	Zpracování staplových vláken.....	179
9.2.3.5	Zpracování BCF přízí.....	180
9.3	Dosahované emise a spotřeby surovin	181
9.3.1	Výroba polyamidů.....	181
9.3.2	Zvlákňování polyamidů.....	181
9.3.3	Možné zdroje znečištění při výrobě polyamidů	181
9.3.3.1	Energie	181
9.3.3.2	Voda	181
9.3.3.3	Odpadní voda	182
9.3.3.4	Plynné emise	182
9.3.3.5	Odpad	183

9.3.3.6 Hluk.....	183
10 POLYETHYLEN TEREFTALÁTOVÁ VLÁKNA (PET)	189
10.1 Obecné informace	189
10.2 Používané výroby a techniky při výrobě polyethylen tereftalátových vláken (PET)	190
10.2.1 Kontinuální polykondenzace založená na dimethylesteru kyseliny tereftalové (DMT)	190
10.2.2 Kontinuální polykondenzace založená na kyselině tereftalové (TPA)	191
10.2.3 Kontinuální post kondenzace v pevném stavu	192
10.2.3.1 Popis výroby	192
10.2.3.2 Technické parametry	194
10.2.4 Polykondenzace vsádkovým způsobem v pevném stavu	194
10.2.4.1 Popis výroby	194
10.2.4.2 Technické parametry	195
10.2.5 Polykondenzace vsádkovým způsobem založená na DMT	195
10.2.6 Výroba zvlákňovacích třísek	196
10.2.7 Výroba střížných vláken	197
10.2.8 Výroba vláknitých přízí	198
10.3 Dosahované emise a spotřeby surovin	199
10.3.1 Kontinuální polykondenzace založená na výrobcích DMT, TPA a výrobě DMT-BPU v lázni	199
10.3.2 Post kondenzační výroby	200
10.3.3 Výroba PET	200
11 VÝROBA VISKÓZOVÝCH VLÁKEN	202
11.1 Obecné informace	202
11.2 Používané procesy a techniky při výrobě viskóзовých vláken	202
11.2.1 Procesy a produkty	202
11.2.2 Výroba viskóзовé stříže	204
11.2.2.1 Alkalizace a zrání	204
11.2.2.2 Dialýza	204
11.2.2.3 Sulfidace	205
11.2.2.4 Zrání	205
11.2.2.5 Zvlákňování	205
11.2.2.6 Další zpracování	206
11.2.2.7 Sušení a balení	206
11.2.3 Výroba přízí - hedvábí	206
11.2.4 Vlákná Lyocell	207
11.3 Současné emisní a spotřební hodnoty	208
12 VÝROBY, KTERÉ LZE POVAŽOVAT ZA BAT PŘI VÝROBĚ POLYMERŮ	212
12.1 Obecné techniky	213
12.1.1 Nástroje environmentálního řízení	213
12.1.2 Návrh zařízení	221
12.1.3 Fugitivní odhad ztráty a měření	223
12.1.4 Monitoring a údržba zařízení	224
12.1.5 Snížení emisí tuhých znečišťujících látek	225
12.1.6 Minimalizace odstávek zařízení a opětovného najíždění	226
12.1.7 Ochranné systémy	227
12.1.8 Prevence vzniku odpadních vod	228
12.1.9 Následné zpracování znečištěného vzduchu z dokončovacích částí a výdechů z reaktoru	229
12.1.10 Systém spalování (fléra)	230

12.1.11	Použití elektrické energie a páry z kogeneračních jednotek	232
12.1.12	Využití tepla exotermních reakcí pro výrobu nízkotlaké páry	233
12.1.13	Použití zubového čerpadla namísto nebo v kombinaci s protlačovacím lisem	234
12.1.14	Směšovací extruze	236
12.1.15	Opětné využití nebezpečných odpadů	236
12.1.16	Proplachovací systémy	237
12.1.17	Úprava odpadních vod	239
12.1.18	Biologické čištění odpadních vod	240
12.2	PE techniky	241
12.2.1	Vratné kompresory	241
12.2.2	Zachycování odplynů z vytlačovacích lisů	242
12.2.3	Emise z dokončování a skladování produktu	243
12.2.3.1	Snížení obsahu uhlovodíku v polyethylenu při extruzi	243
12.2.3.2	Optimalizace stripování při výrobě v suspenzi (PP,HDPE)	244
12.2.3.3	Kondenzace rozpouštědla	245
12.2.3.4	Výběr rozpouštědla a komonomeru při výrobě PE	246
12.2.3.5	Odtěkání během extruzních kroků při výrobě LDPE a LLDPE	248
12.2.3.6	Termická oxidace pro úpravu vzduchu ze sil	251
12.2.4	Zvýšení koncentrace polymeru v reakčním systému na nejvyšší možnou míru	251
12.2.5	Dodávka výrobku v původním tvaru částic	253
12.2.6	Uzavřené chladicí systémy	254
12.3	PS techniky	254
12.3.1	GPPS	255
12.3.2	HIPS	256
12.3.3	EPS	257
12.4	PVC techniky	257
12.4.1	Prevence emisí ze skladovacích zařízení	257
	Literatura	258
12.4.2	Prevence emisí ze stáječích zařízení VCM	258
	Příklady zařízení	259
12.4.3	Prevence emisí z polymerace	259
12.4.4	Odplynění	261
12.4.5	Prevence emisí prachových částic během sušení	262
12.4.6	Zpracování odpadních plynů z regenerace	263
12.4.7	Prevence a omezování fugitivních emisí VCM	264
	Popis	264
12.4.8	Prevence havarijních emisí VCM	266
12.5	Techniky UP	267
12.5.1	Technologie na zpracování odpadních plynů	267
12.5.2	Technologie na zpracování kapalných odpadů	268
12.5.3	Biologická úprava odpadní vody	269
12.6	ESBR techniky	270
12.6.1	Skladování	271
12.7	Techniky výroby viskózních vláken	272
12.7.1	Uzavření spřádacích strojů	272
12.7.2	Regenerace CS ₂ kondenzací	273
12.7.3	Regenerace CS ₂ adsorpcí na aktivním uhlí	274
12.7.3.1	Regenerace CS ₂	274
12.7.3.2	Regenerace CS ₂ a elementární síra	275

12.7.4 Odsíření s výrobou H ₂ SO ₄	276
12.7.4.1 Mokrý katalytický proces (jednoduchá katalytická vrstva)	277
12.7.4.2 Polosuchý dvojitý kontaktní katalytický proces.....	278
12.7.5 Regenerace síranu ze zvláknovacích lázní	279
12.7.6 Zpracování dalších odpadních vod obsahujících ZnSO ₄	280
12.7.7 Anaerobní redukce síranu.....	281
12.7.8 Zpracování odpadů neobsahujících nebezpečné látky	281
12.7.9 Biologická úprava odpadních vod.....	282
13 NEJLEPŠÍ DOSTUPNÉ TECHNIKY	285
13.1 Obecné BAT.....	287
13.2 BAT pro výrobu polyolefinů.....	291
13.3 BAT pro výrobu polystyrénu	295
13.4 BAT pro výrobu PVC	299
13.5 BAT pro výrobu nenasycených polyesterů	302
13.6 BAT pro výrobu ESBR	303
13.7 BAT pro výrobu kaučuku, obsahujícího butadien, polymerací v roztoku	304
13.8 BAT pro výrobu polyamidů	305
13.9 BAT pro výrobu polyethylentereftalátových vláken.....	305
13.10 BAT pro výrobu viskózních vláken	305
14 NOVĚ VZNIKAJÍCÍ TECHNIKY	308
14.1 Proces získávání H ₂ SO ₄ katalytickou oxidací odpadních plynů za horka při výrobě viskózních vláken.....	308
15 ZÁVĚREČNÉ POZNÁMKY	310
ODKAZY	312
ZKRATKY	314
PŘÍLOHY.....	321

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1.1: Základní struktura polymerů.....	1
Obrázek 1.2: Chemické složení AB kopolymerů.....	2
Obrázek 1.3: Složení roubovaného kopolymeru.....	3
Obrázek 1.4: Normalizovaná distribuční křivka molekulových hmotností různých vzorků polyethylenu [29, M. Parth, et al., 2003].....	4
Obrázek 1.5: Hlavní použití polymerů v roce 2003.....	6
Obrázek 1.6: Klasifikace termoplastů.....	8
Obrázek 1.7: Růst výroby polymerů ve srovnání s výrobou ocele a hliníku.....	10
Obrázek 1.8: Spotřeba polymerů na osobu v EU-15.....	11
Obrázek 1.9: Vývoj a směry marží výrobků z polymerů (např. polypropylén).....	13
Obrázek 1.10: Vývoj marží technických plastů (např. PBT, POM a PA).....	14
Obrázek 1.11: Podíl na hrubém domácím produktu (GPD) ve Španělsku.....	18
Obrázek 2.1: Obecné výrobní schéma.....	21
Obrázek 2.2: Polymerace s otevřením dvojnásobné vazby (např. ethylén).....	23
Obrázek 2.3: Energetická křivka homopolymerace.....	24
Obrázek 2.4: Schéma polykondenzační reakce.....	25
Obrázek 2.5: Schéma polyadiční reakce.....	26
Obrázek 3.1: Molekulární struktura LDPE.....	32
Obrázek 3.2: Molekulární struktura HDPE.....	33
Obrázek 3.3: Distribuce molekulové hmotnosti HDPE.....	33
Obrázek 3.4: Molekulární struktura LLDPE.....	34
Obrázek 3.5: Základní jednotka polypropylenu.....	34
Obrázek 3.6: Molekulární struktura polypropylenu.....	35
Obrázek 3.7: Výrobní schéma LDPE výroby.....	40
Obrázek 3.8: Výrobní schéma HDPE procesem STR.....	45
Obrázek 3.9: Blokové schéma HDPE v reaktoru se smyčkou.....	47
Obrázek 3.10: Výrobní schéma HDPE v plynné fázi.....	49
Obrázek 3.11: Výrobní schéma HDPE v suspenzi/plynné fázi.....	50
Obrázek 3.12: Výrobní schéma LLDPE v roztoku.....	52
Obrázek 3.13: Obecné výrobní schéma v suspenzi.....	56
Obrázek 3.14: Výrobní schéma polypropylenu Spheripol.....	57
Obrázek 3.15: Výrobní schéma polypropylenu procesem v plynné fázi s fluidním ložem.....	59
Obrázek 3.16: Výrobní schéma polypropylenu procesem v plynné fázi s vertikálním reaktorem.....	60
Obrázek 3.17: Výrobní schéma polypropylenu procesem v plynné fázi s horizontálním reaktorem.....	61
Obrázek 3.18: Schéma emisí a spotřeby surovin.....	62
Obrázek 4.1: Molekulární struktura polystyrénu.....	68
Obrázek 4.2: Molekulární struktura houževnatého polystyrénu.....	70
Obrázek 4.3: Propagace řetězce při výrobě polystyrenu.....	72
Obrázek 4.4: Blokové schéma procesu GPPS.....	75
Obrázek 4.5: Blokové schéma procesu HIPS.....	78
Obrázek 4.6: Blokové schéma procesu EPS.....	81
Obrázek 5.1: Blokové schéma výroby S-PVC.....	111
Obrázek 5.2: Blokové schéma výroby E-PVC.....	113
Obrázek 6.1: Základní schéma kondenzační reakce při výrobě nenasycených polyesterových pryskyřic.....	120
Obrázek 6.2 Blokové schéma výroby UP.....	126

Obrázek 7.1: Podíl výroby syntetických pryskyřic.....	148
Obrázek 7.2: Hlavní aplikace ESBR.....	150
Obrázek 7.3: Schéma výroby ESBR.....	151
Obrázek 8.1. Základní schéma – polymerace v roztoku.....	160
Obrázek 9.1: Základní reakce polyamidů typu AB.....	166
Obrázek 9.2: Základní reakce polyamidů typu AA-BB.....	167
Obrázek 9.3: Hlavní použití polyamidů.....	167
Obrázek 9.4: Blokové schéma kontinuálního procesu výroby PA 6.....	169
Obrázek 9.5: Blokové schéma kontinuálního procesu výroby PA 6.....	170
Obrázek 9.6: Blokové schéma procesu zahušťování sole při výrobě PA 66.....	172
Obrázek 9.7: Blokové schéma procesu kontinuálního procesu výroby PA 66.....	173
Obrázek 9.8: Blokové schéma vsádkového procesu výroby PA 66.....	175
Obrázek 9.9: Blokové schéma zvlákňovacího procesu textilních přízí.....	177
Obrázek 9.10: Blokové schéma zvlákňovacího procesu technických přízí.....	178
Obrázek 9.11: Blokové schéma výroby střížných vláken.....	179
Obrázek 9.12: Blokové schéma výroby BCF přízí.....	180
Obrázek 10.1: Základní reakce ethylenglykolu s kyselinou tereftalovou.....	188
Obrázek 10.2: Blokové schéma procesu PET DMT.....	190
Obrázek 10.3: Blokové schéma procesu PET TPA.....	191
Obrázek 10.4: Blokové schéma kontinuální polymerace v pevném stavu.....	192
Obrázek 10.5: Schématické znázornění vsádkového procesu v pevném stavu.....	194
Obrázek 10.6: Blokové schéma procesu DMT-BPU.....	195
Obrázek 10.7: Blokové schéma výroby zvlákňovacích třísek.....	195
Obrázek 10.8: Blokové schéma zvlákňování střížných vláken.....	196
Obrázek 10.9: Blokové schéma dokončení střížných vláken.....	196
Obrázek 10.10: Blokové schéma výroby vláknitých přízí.....	197
Obrázek 11.1: Diagram výroby viskózových vláken.....	202
Obrázek 11.2: Diagram procesu Lyocell.....	207
Obrázek 12.1: Schématické znázornění zubového čerpadla.....	234
Obrázek 12.2: Schématické znázornění kondenzace CS ₂ při výrobě viskózových vláken.....	272
Obrázek 12.3: Schématické znázornění biologického čištění odpadních vod.....	282
Obrázek 14.1: Odsíření a výroba H ₂ SO ₄ s dvojitou katalýzou.....	307

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1.1: Spotřeba termosetů a termoplastů v Západní Evropě v letech 2001, 2002 a 2003	11
Tabulka 1.2: Spotřeba plastů v EU, nových členských státech a přistupujících státech v roce 2003	12
Tabulka 1.3: Spotřeba polymerů podle typu plastů v nových členských státech a přistupujících státech	12
Tabulka 1.4: Cena surovin 1993 – 1999	13
Tabulka 1.5: Výrobky z polymerů v EU-25+Norsko+Švýcarsko	14
Tabulka 1.6: Výrobní kapacity plastových výrobků v Západní Evropě v roce 2003	14
Tabulka 1.7: Struktura průmyslu polymerů v Německu v roce 1998	15
Tabulka 1.8: Výrobky z polymerů v Německu v roce 2003	16
Tabulka 1.9: Počet výrobců polymerů v Německu	16
Tabulka 1.10: Klíčové ekonomické ukazatele francouzského průmyslu polymerů v roce 2000	17
Tabulka 1.11: Základní údaje o francouzském průmyslu polymerů v roce 2000	17
Tabulka 1.12: Výrobní údaje o španělském průmyslu polymerů v roce 2002	19
Tabulka 1.13: Údaje o belgické výrobě polymerů (kapacity v roce 2003)	20
Tabulka 2.1: Závislost stupně polymerizace na rychlosti konverze v krokové reakci růstu řetězce	26
Tabulka 2.2: Výrobek – technologická matice pro výrobu některých polymerů	30
Tabulka 3.1: Růst spotřeby polyethylenu	31
Tabulka 3.2: Hlavní místa výroby polyethylenu v západní Evropě v roce 2001	32
Tabulka 3.3: Výroba polypropylenu v západní Evropě v letech 2000-2002	34
Tabulka 3.4: Technické parametry LDPE	43
Tabulka 3.5: Přehled HDPE procesů	44
Tabulka 3.6: Technické parametry HDPE	50
Tabulka 3.7: Technické parametry LLDPE	52
Tabulka 3.8: Technické parametry PP	62
Tabulka 3.9: Údaje o emisích a spotřebách LDPE zařízení	63
Tabulka 3.10: Emise a údaje o spotřebě EVA kopolymeru na tunu	64
Tabulka 3.11: Údaje o emisích a spotřebách HDPE zařízení	65
Tabulka 3.12: Emise a spotřeba surovin v zařízení HDPE v Německu	65
Tabulka 3.13: Údaje o emisích a spotřebách LLDPE zařízení	66
Tabulka 3.14: Ekonomické parametry výroby polyethylenu	67
Tabulka 4.1: Vývoj celosvětového použití polystyrénu v Mt/rok	68
Tabulka 4.2: Výrobci polystyrénu (GPPS+HIPS) v Evropské unii EU-15 v roce 2000	70
Tabulka 4.3: Výroba EPS v EU v roce 2000	71
Tabulka 4.4: Technické parametry GPPS	75
Tabulka 4.5: Přehled výroby GPPS	76
Tabulka 4.6: Technické parametry HIPS	78
Tabulka 4.7: Přehled výroby HIPS	79
Tabulka 4.8: Technické parametry EPS	81
Tabulka 4.9: Přehled výroby EPS	82
Tabulka 4.10: Emise a spotřeba surovin na tunu výrobku ze zařízení GPPS	83
Tabulka 4.11: Zdroje emisí při výrobě GPPS	84
Tabulka 4.12: Emise a spotřeba surovin na tunu výrobku ze zařízení HIPS	85
Tabulka 4.13: Zdroje emisí při výrobě HIPS	86
Tabulka 4.14: Emise a spotřeba surovin na tunu výrobku ze zařízení EPS	87

Tabulka 4.15: Zdroje emisí při výrobě EPS.....	88
Tabulka 5.1: Výroba PVC v západní Evropě.....	107
Tabulka 5.2: Výrobní místa a objemy výroby v kilotunách v západní Evropě v roce 1999.....	108
Tabulka 5.3: Typické vlastnosti výroby E-PVC.....	113
Tabulka 5.4: Emise VCM podle OSPAR a EVCN.....	117
Tabulka 5.5: Údaje o emisích z výroby S-PVC, jak je doporučeno EVCN.....	117
Tabulka 5.6: Prach a emise VCM z německých S-PVC referenčních závodů.....	118
Tabulka 5.7: Údaje o emisích z výroby E-PVC, jak je doporučeno EVCN.....	118
Tabulka 5.8: Prach a emise VCM z německých E-PVC referenčních závodů.....	118
Tabulka 5.9: Typické spotřeby energie při výrobě PVC.....	119
Tabulka 5.10: Typické spotřeby energie z S-PVC zařízení.....	119
Tabulka 5.11: VCM emise z různých zdrojů.....	119
Tabulka 6.1: Výroba UP v západní Evropě v letech 2000-2002.....	120
Tabulka 6.2: Výrobní místa UP v Evropě.....	122
Tabulka 6.3: Přehled surovin pro výrobu UP.....	124
Tabulka 6.4: Běžně dosahované maximální hodnoty emisí a spotřeby surovin.....	144
Tabulka 6.5: Hodnoty správné průmyslové praxe pro emise s potřebu surovin.....	146
Tabulka 6.6: Spotřeba energie a vody v zařízení UP.....	146
Tabulka 6.7: Údaje o emisích v zařízení UP.....	146
Tabulka 7.1: Evropští výrobci ESBR, jejich umístění a kapacita.....	149
Tabulka 7.2: Technické parametry výroby ESBR.....	154
Tabulka 7.3: Emise a spotřeba surovin v zařízení ESBR.....	154
Tabulka 8.1: Podíl objemu výroby základních typů syntetických kaučuků.....	155
Tabulka 8.2: Kapacita společností v Evropě, které vyrábějí kaučuk v roztoku.....	156
Tabulka 8.3 Technické parametry typického zařízení.....	165
Tabulka 8.4. Emisní hodnoty poskytnuté 16 závody v EU.....	165
Tabulka 9.1: Výroba polyamidu v západní Evropě v letech 2000-2002.....	167
Tabulka 9.2: Údaje o odpadní vodě při výrobě polyamidu.....	181
Tabulka 9.3: Emise a spotřeba surovin při výrobě polyamidů.....	183
Tabulka 9.4: Emise a spotřeba surovin při zpracování polyamidů.....	184
Tabulka 9.5: Emise a spotřeba surovin při výrobě PA6 kontinuálním způsobem.....	185
Tabulka 9.6: Emise a spotřeba surovin při výrobě PA6 vsádkovým způsobem.....	185
Tabulka 9.7: Emise a spotřeba surovin při výrobě PA66 kontinuálním způsobem.....	186
Tabulka 9.8: Emise a spotřeba surovin při výrobě PA 66 vsádkovým způsobem.....	186
Tabulka 9.8: Emise a spotřeba surovin při výrobě textilní příze.....	187
Tabulka 9.10: Emise a spotřeba surovin při výrobě příze BCF PA a střížové příze.....	187
Tabulka 10.1: Výroba PET v Evropě v letech 2000-2002.....	188
Tabulka 10.2: Technické parametry pro kontinuální kondenzaci v pevném stavu.....	193
Tabulka 10.3: Technické parametry pro vsádkovou kondenzaci v pevném stavu.....	194
Tabulka 10.4: Emise a spotřeby surovin ve výrobě PET.....	198
Tabulka 10.5: Emise a spotřeby surovin ve výrobě post kondenzací.....	199
Tabulka 10.6: Emise a spotřeby surovin ve výrobě PET.....	199
Tabulka 11.1: Emisní a spotřební údaje pro výrobu viskózních staplových vláken.....	209
Tabulka 11.2: Údaje o emisích a spotřebách pro viskózního hedvábí.....	210
Tabulka 12.1: Informace o technologii popsané v této kapitole.....	212
Tabulka 12.2: Náklady na návrh zařízení.....	221
Tabulka 12.3: Náklady na implementaci nové pumpy.....	221
Tabulka 12.4: Účinnost a příčné vlivy technik odstranění VOC.....	228
Tabulka 12.5: Energetická účinnost kogeneračních systémů o různé velikosti.....	232

Tabulka 12.6: Porovnání nákladů na konvenční a proplachovací systémy potrubí.....	237
Tabulka 12.7: Obsah monomeru v kopolymeru EVA s a bez použití zařízení na odtěkání.....	248
Tabulka 12.8: Provozní náklady na tunu homopolymeru (2 MFI) s (B) a bez (A) extruze s odtěkáním.....	248
Tabulka 12.9: Provozní náklady na tunu kopolymeru s (B) a bez (A) extruze s odtěkáním.....	249
Tabulka 12.10: Schéma ocenění technik snižování emisí při výrobě PS.....	254
Tabulka 12.11: Techniky používané při výrobě GPPS.....	254
Tabulka 12.12: Techniky používané při výrobě HIPS.....	255
Tabulka 12.13: Techniky používané při výrobě EPPS.....	256
Tabulka 12.14: Techniky používané při výrobě ESBR.....	269
Tabulka 13.1: Jak kombinovat BAT popsané v této kapitole pro různé typy polymerů.....	285
Tabulka 13.2: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL), při výrobě LDPE.....	291
Tabulka 13.3: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě LDPE kopolymerů.....	292
Tabulka 13.4: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě HDPE.....	293
Tabulka 13.5: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě LLDPE.....	294
Tabulka 13.6: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě GPPS.....	296
Tabulka 13.7: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě HIPS.....	297
Tabulka 13.8: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin, při výrobě EPS.....	298
Tabulka 13.9: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin, při výrobě PVC.....	301
Tabulka 13.10: Rozdílný pohled – emise VCM vztažené k BAT technikám.....	301
Tabulka 13.11: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin, při výrobě UP.....	302
Tabulka 13.12: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin, při výrobě ESBR.....	303
Tabulka 13.13: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin, při výrobě viskózních střížných vláken.....	306
Tabulka 15.1: Časové rozvržení práce na dokumentu.....	309

ÚVOD

V Příloze I Směrnice o IPPC jsou definovány kategorie průmyslových činností, uvedené v Článku 1. Kapitola 4 Přílohy I specifikuje chemický průmysl. Dokument se zaměřuje na výrobu polymerních materiálů v průmyslovém měřítku a na následující kapitoly Přílohy I Směrnice o IPPC:

4.1. Chemická zařízení pro výrobu základních organických chemikálií, jako jsou:

- a) základní plastické materiály (polymery, syntetická vlákna a vlákna založená na celulóze)
- b) syntetické pryskyřice
- c) uhlovodíky obsahující kyslík jako jsou alkoholy, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, estery, acetáty, ethery, peroxidy, epoxidové pryskyřice.

Úvod pokrývá obrovské množství vyráběných sloučenin. Proto tento dokument popisuje výrobu polymerů rozříděnou podle objemu výroby a potenciálního environmentálního dopadu jejich výroby, stejně tak dostupnost údajů a významné procesy a jednotkové operace s dopadem na životní prostředí spolu s obvyklou infrastrukturou. Tento dokument nemůže a nemá v úmyslu nahradit chemickou příručku „zelená chemie“ a opravdu poskytuje pouze obecné poučení pro základní stadia návrhu procesu, ale hlavně také procesní modifikace, činnost závodu a údržbu a obzvláště řízení toků neodstranitelných odpadů.

Další zpracování polymerů pro výrobu konečných produktů není zahrnuto v úvodu tohoto dokumentu. Nicméně techniky zpracování stejně jako výroba vláken nebo slučování jsou zahrnuty, pokud jsou technicky spojeny s výrobou polymeru a uskutečňují se na stejném místě a pokud mají dopad na environmentální vliv zařízení.

Úprava odpadního plynu a odpadní vody jsou také obsaženy v tomto dokumentu. Pokud specifické podmínky sektoru vyžadují více informací, lze je nalézt v kapitolách aplikovatelnosti a výroby polymerů než v kapitolách technického popisu individuálních technik úpravy. Další informace může čtenář najít v BREFu Běžné úpravy odpadního plynu a odpadní vody/systém řízení v chemickém průmyslu.

1 OBECNÉ INFORMACE O VÝROBĚ POLYMERŮ

[1, APME, 2002, 16, Stuttgart-University, 2000]

Nejdůležitější pojmy a zkratky, používané v tomto dokumentu, je možné nalézt v rejstříku na konci dokumentu.

1.1 Definice

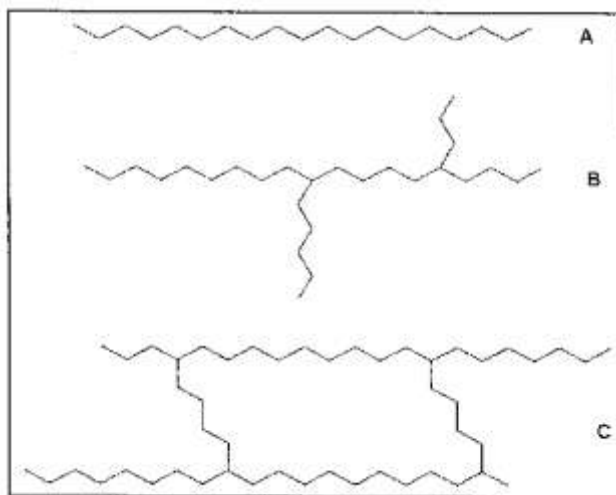
Polymery – z řeckého „poly“ (mnoho) a „meros“ (části) – jsou skupinou chemických výrobků, které mají shodný princip stavby. Jsou složeny z tzv. makromolekul, což je dlouhý řetězec molekul, obsahující velký počet menších opakujících se jednotek, známých jako „monomery“. Molekuly, skládající se z malého počtu monomerů, se často nazývají oligomery, což znamená „několik částí“.

Existují různé typy polymerů: přírodní polymery (například vlna, hedvábí, dřevo, bavlna), polysyntetické polymery (přírodní polymery, které jsou chemicky modifikovány, například galalita, plasty na bázi derivátu celulózy) a syntetické polymery [27, TWG Comments, 2004].

Monomery, které většinou patří do skupiny velkoobjemových organických produktů, jsou v současnosti obvykle vyráběny ze surovin petrochemického původu (ropy nebo plynu). Výjimkou jsou celulózové materiály, které jsou vyráběny z bavlněných nebo dřevitých vláken, nebo biodegradabilní produkty vyráběné z obnovitelných zdrojů.

1.2 Struktura

Makromolekuly mohou být lineární nebo rozvětvené (obsahující postranní řetězce) a prostorově zesíťované, pokud jsou řetězce navzájem propojeny. Příklady těchto tří typů makromolekul jsou ukázány na Obrázku 1.1.



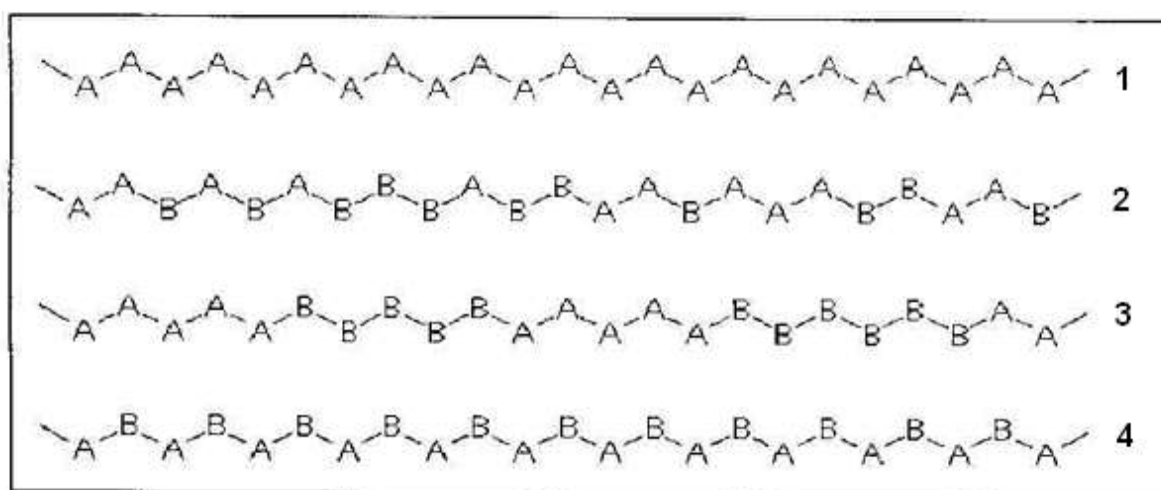
Obrázek 1.1: Základní struktura polymerů

- A) lineární polymer
- B) rozvětvený polymer
- C) prostorově zesíťovaný polymer

Polymery mohou být složeny jen z jednoho typu monomeru (homopolymer) nebo z rozdílných typů (kopolymer). V případě, že se kopolymer skládá ze dvou různých monomerů (např. A a B), mohou se tyto rozdílné monomery v zásadě propojovat třemi způsoby:

- nepravidelný kopolymer, dva různé monomery nejsou v polymeru pravidelně uspořádány
- blokový kopolymer, skupiny čistého A oligomeru se střídají se skupinami čistého B oligomeru
- alternující kopolymer, monomery A a B se střídají ve struktuře polymeru.

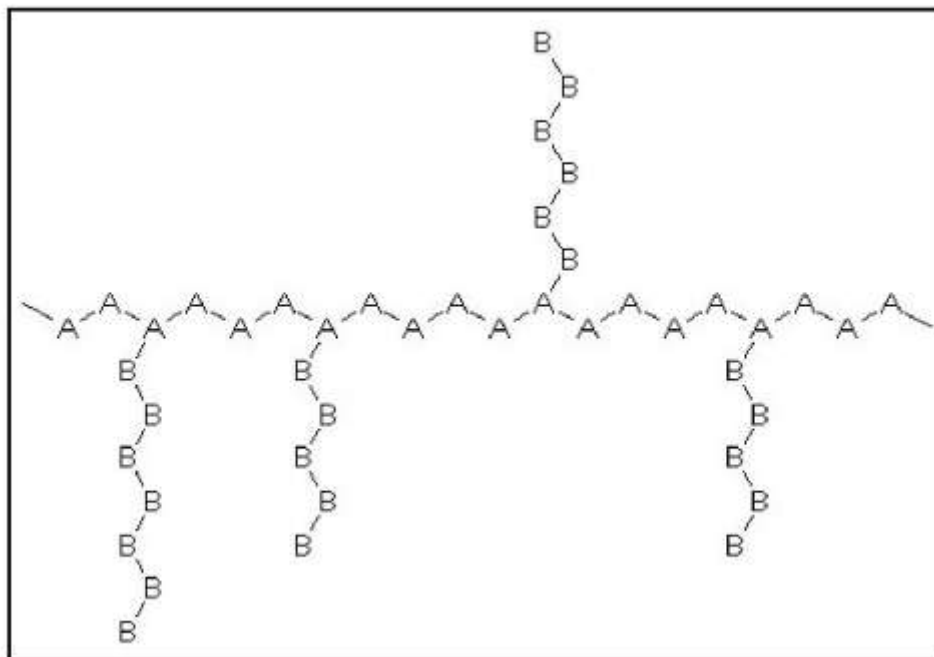
Složení a uspořádání rozdílných monomerů v kopolymeru má značný vliv na jeho fyzikálně-chemické vlastnosti. Obrázek 1-2 ukazuje strukturu homopolymeru a tří typů kopolymerů uvedených výše.



Obrázek 1.2: Chemické složení AB kopolymerů

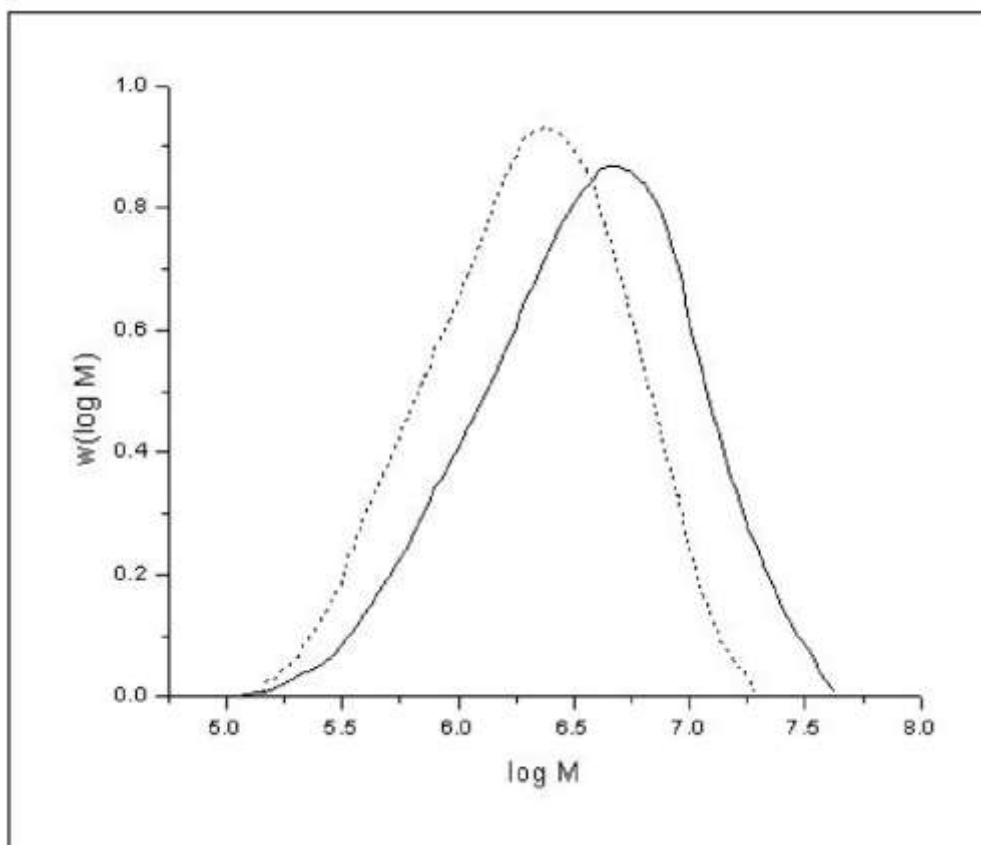
- A) homopolymer
- B) nepravidelný kopolymer
- C) blokový kopolymer
- D) alternující kopolymer

Na rozdíl od lineárních kopolymerů mohou být rozvětvené kopolymery vyrobeny roubováním bočních řetězců (obsahující monomer B) do existujících homopolymerních hlavních řetězců (obsahující monomer A) (Obr.1.3).



Obrázek 1.3: Složení roubovaného kopolymeru

Polymerační reakce jsou statisticky řízené procesy. Proto na rozdíl od některých přírodních polymerů jako je DNA, syntetické polymery vždy vykazují, vzhledem k reakčním mechanismům, obsaženým ve výrobních procesech, určitou distribuci molekulové hmotnosti, nikoliv jednoznačně danou molekulární hmotnost. Molekulová hmotnost syntetických polymerů může nabývat hodnot od několika tisíc g/mol až do několika miliónů g/mol. Obrázek 1.4 ukazuje jako příklad distribuční křivky molekulové hmotnosti (MMD) několika různých polymerních standardů.



Obrázek 1.4: Normalizovaná distribuční křivka molekulových hmotností různých vzorků polyethylenu [29, M. Parth, et al., 2003]

Bez ohledu na molekulovou hmotnost a chemické složení, mohou být vlastnosti polymerních materiálů ovlivněny tvarem distribuční křivky. Všechny příklady na Obrázku 1.4 ukazují jednodálňní MMD, ale pro dosažení některých speciálních mechanických vlastností je v některých případech nutné vyrobit polymery s bimodální nebo multimodální MMD, jako např. v přírodních polymerech – přírodní kaučuk (NR). Toho lze dosáhnout ve dvou následných polymeračních krocích.

1.3 Vlastnosti

1.3.1 Obecné vlastnosti

Způsob tvorby polymerů je velmi flexibilní, takže mohou být vyráběny polymery se širokým rozsahem vlastností a kombinacemi vlastností. Polymery ve formě předmětů, vláken nebo fólií mohou být:

- pevné nebo elastické
- transparentní, průsvitné nebo neprůsvitné
- tvrdé nebo měkké
- odolné vůči povětrnostním vlivům nebo degradabilní
- odolné vůči vysoké nebo nízké teplotě.

Navíc mohou být sloučeny s plnivý, smíchány s dalšími produkty (např. skleněnými vlákny) a vytvářet tzv. kompozity, nebo s jinými polymery a poskytovat směs polymerů.

Určitý polymer není obvykle jen materiál používaný v určité oblasti aplikací. Existují alternativní materiály a polymery musí být úspěšné v konkurenčním prostředí. Polymery často přinášejí výhody do řady aplikací, např.:

- snížení hmotnosti a vyplývající úspory na dopravu a palivo
- elektrické izolační vlastnosti vhodné pro kabely, vypínače, hmoždinky, elektrické nářadí a elektroniku
- optická průhlednost vhodná pro obaly, osvětlení a použití v objektivách
- odolnost vůči korozi, což je důležité pro instalatérství, zavlažování, odvod dešťových vod a sportovní náčiní
- odolnost vůči chemikáliím, houbám a plísním
- možnost usnadnění práce v případě vytváření složitých tvarů
- úspora nákladů oproti jiným řešením.

1.3.2 Tepelné vlastnosti

Běžné látky existují ve třech fyzikálních skupenstvích: pevném, kapalném a plynném. V polymerních materiálech to není tak jednoduché. Například většina polymerů se bude rozkládat před bodem varu, a prostorově zesíťové polymery se rozkládají dříve, než se roztaví.

Podle základních mechanických vlastností rozeznáváme tři různé typy polymerů.

1.3.2.1 Termoplasty

Termoplasty jsou polymerní materiály, které jsou více nebo méně při pokojové teplotě pevné látky, a mohou být roztaveny teplem.

1.3.2.2 Termosety

Termosety jsou také při pokojové teplotě pevné, ale vzhledem k zesíťování v molekulární struktuře nemohou být roztaveny.

1.3.2.3 Kaučuky nebo elastomery

Kaučuky jsou při pokojové teplotě flexibilní. Většina z nich jsou amorfními materiály a nevykazují bod tavení. Mají namísto toho bod skelného přechodu, který je nižší než teplota okolí. Pod teplotou skelného přechodu jsou elastomery tuhé.

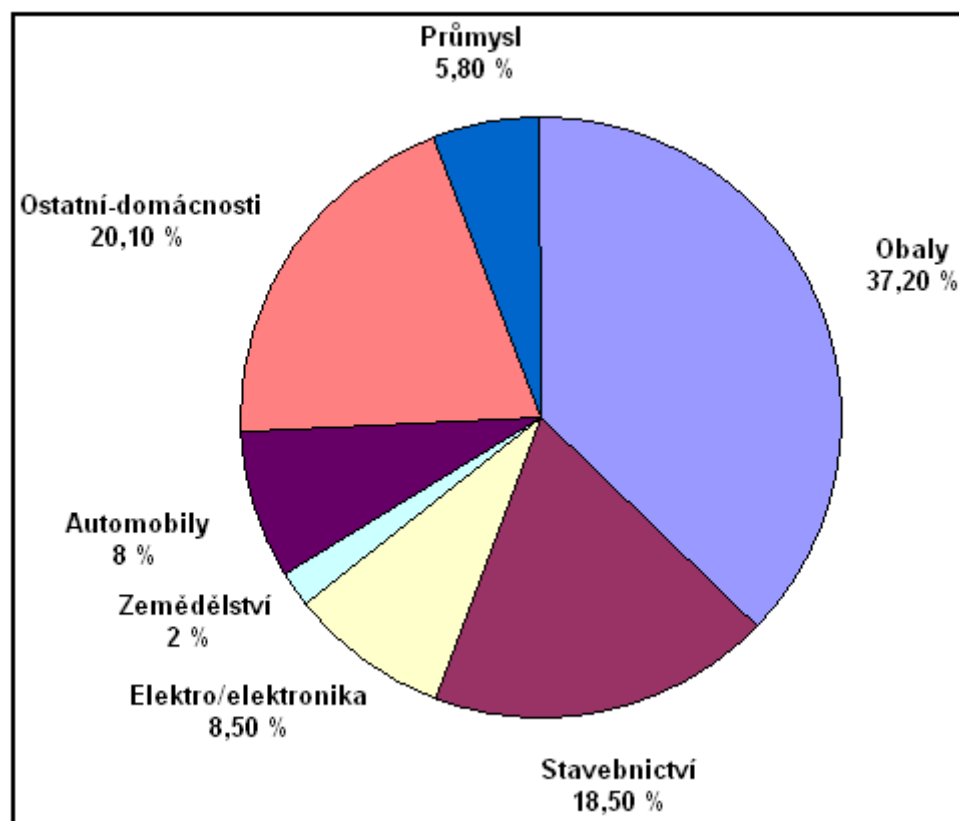
1.3.2.4 Termoplastické elastomery

Termoplastické elastomery jsou blokové kopolymery nebo polymerní směsi, které jsou pružné a vykazují při pokojové teplotě vlastnosti podobné vulkanizovaným kaučukům, mohou být ale teplem změkčeny nebo roztaveny. Tento proces je reversibilní a výrobky mohou být opětovně zpracovány a tvarovány.

1.4 Hlavní použití

1.4.1 Oblast aplikace

Polymerní materiály jsou používány jako jednoduché materiály pro domácnost např. plastové sáčky, tak i ve složitých optických a elektronických součástkách nebo v lékařských přístrojích. Hlavní oblasti aplikace v západní Evropě jsou znázorněny na Obrázku 1.5. Tento obrázek neuvádí data o elastomerech a vláknech z celulózy. V roce 2003 bylo celkové množství spotřebovaných termoplastů a termosetů v západní Evropě 48 788 kilotun.



Obrázek 1.5: Hlavní použití polymerů v roce 2003

1.4.2 Zpracovatelské technologie

Většina zpracovatelských technologií se používá k přeměně základních surových polymerů na požadovaný tvar finálního výrobku. Tento krok je obvykle umístěn mimo zařízení výroby polymerních granulátů. Vlastní zpracování je převážně fyzikální přeměnou, při které se používají různé technologie:

- vytlačování pro trubky, profily, desky a izolace kabelů
- vstříkování pro výrobky různých, často velmi složitých tvarů jako jsou strojní části, elektrické svíčky a lékařské vybavení (např. stříkačky); termoplasty a termosety
- vyfukování pro láhve, nádoby a fólie
- kalandrování pro fólie a desky
- rotační tvarování pro velké formáty
- tažení pro tyče, potrubí atd.
- natírání pro tenké vrstvy na různých podkladech
- stlačování pro pryskyřice
- spřádání pro vlákna
- protlačování pro termosety
- tvarování tlakem pro termosety
- vulkanizace pro kaučuky
- směšování obecně použitelná technika.

Obvykle při těchto výrobních postupech nedochází k chemickým reakcím, s výjimkou vulkanizace kaučuku, procesu síťování určitých typů izolačních kabelů, vyráběných z polyethylenu, a při výrobě pryskyřic polymerací in situ. Speciální výrobní postupy jsou popsány v literatuře [14, Winnacker-Kuechler, 1982].

1.5 Hlavní výrobky

1.5.1 Polymery na bázi ropy

Rozmanité požadavky trhu vytvořily širokou škálu polymerních materiálů seskupených do:

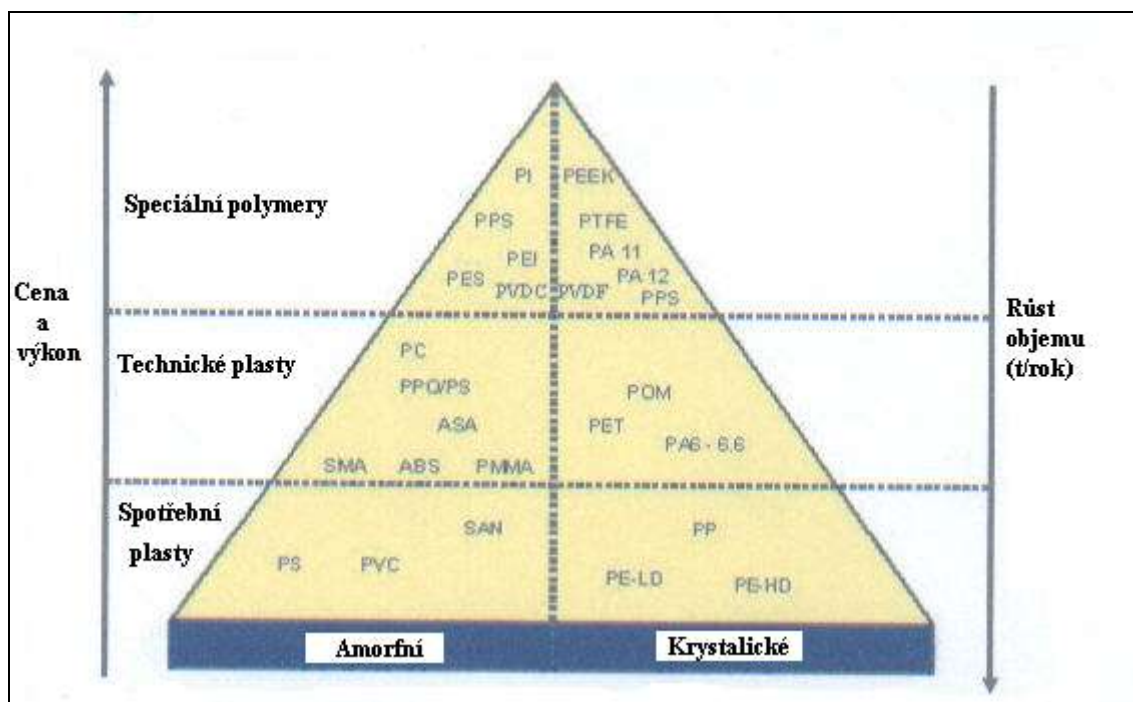
strukturálních materiálů, ve kterých je polymer hlavní a nejviditelnější částí, s těmito podskupinami:

- spotřební polymery (polyethylen, polypropylén, polystyrén, polyvinylchlorid, ESBR atd.). Tyto polymery jsou používány ve velkém množství při relativně nízkých nákladech zejména na hadice, nátěry, profily, nádoby, láhve, tabule, pneumatiky atd.
- konstrukční polymery a speciální pryskyřice (ABS, polyamidy, polyestery, polyacetáty, polymethylmetakryláty, EPDM, NBR atd.). Tyto polymery jsou používány při speciálních požadavcích při střední úrovni nákladů – často pro velmi malé součástky (spínače, ventily, speciální části strojů atd.)
- produkty se speciálními kvalitami (polyimidy, polytetrafluorethylen, polysulfony, polyéterketony, fluorované a silikonové kaučuky atd.). Tyto nízkoobjemové, vysoce ceněné materiály jsou používány při extrémních požadavcích na odolnost vůči vysoké teplotě, počasí nebo rozkladu, speciální oděv nebo optické vlastnosti, extrémní čistotu lékařských přístrojů atd.
- termosetové polymery (polyestery, epoxidy, fenolové nebo alkylové pryskyřice) často používané jako nátěry a tužidla pro zesílení vláken v řadě aplikací od lodí po brzdové obložení

a **funkčních materiálů**, ve kterých polymery pomáhají dosáhnout speciální funkce. Většinou tvoří pouze malou a často neviditelnou část:

- spotřební užití jako dispergátory, detergenty, flokulanty, zahušťovadla, superabsorbenty nebo lepidla. Jedná se o velkoobjemové polymery na bázi polyvinylacetátu, kyseliny polyakrylové a jejích derivátů, a polyvinylalkoholu
- speciální technické aplikace jako membrány, optická vlákna, výrobky s elektrickou vodivostí a produkty emitující světlo. Tyto materiály s vysokou cenou jsou používány v malém množství tam, kde je důležitá zejména funkčnost, nikoliv mechanické vlastnosti.

Na Obrázku 1.6 je znázorněna klasifikace výrobků z termoplastů (nezahrnující elastomery a termosetové pryskyřice).



Obrázek 1.6: Klasifikace termoplastů

Obecně mají amorfni polymery nepravidelnou strukturu, mají bod měknutí a často jsou průhledné, zatímco krystalické polymery mají pravidelné uspořádání, mají bod měknutí a tavení a jsou většinou neprůsvitné.

Mezi polymery na bázi ropy patří šest skupin polymerů – polyolefiny (PE a PP), polystyrén (PS), polyvinylchlorid (PVC), polyethylentereftalát (PET), emulzní styren-butadienový kaučuk (ESBR), polyamidy (PA) a nenasycené polyesterové pryskyřice (UP), které tvoří přibližně 80 % celkové spotřeby polymerů.

V každé skupině výrobků existuje široká variabilita jednotlivých výrobních úrovní, které jsou optimalizovány pro specifické použití (šité na míru).

Příklady:

- PE s dobrou tekutostí - pro vstřikování do formy, nebo např. pro nádoby a kontejnery
- PE s výbornou dlouhodobou stabilitou - pro trubky

- PE s dobrými vlastnostmi pro vyfukování do formy - pro benzínové nádrže automobilů.

Z důvodu těchto specifických použití nejsou zaměnitelné. Některé mají nízkou molární hmotnost; některé mají vysokou molární hmotnost, a zatímco některé mají úzké rozdělení molární hmotnosti, jiné nabízejí extrémně široké. Na těchto parametrech závisí výsledné mechanické, rheologické a další fyzikální vlastnosti.

1.5.2 Polymery na bázi obnovitelných zdrojů

Historicky první polymery byly vyráběny z obnovitelných zdrojů:

- vlákna z celulózy (bavlny) nebo derivátů (acetylcelulóza)
- vlákna z polypeptidů (vlny)
- plasty z acetylcelulózy
- kaučuk z pryskyřice stromů (polyisoprén).

Zatímco některé z těchto produktů se stále používají (kaučuky, vlákna), jiné – zvláště z oblasti termoplastických materiálů – nikoliv, zejména z ekonomických důvodů nebo z důvodu nedostatečných vlastností, ale někdy také pro vysoké environmentální náklady.

Novější snahy vyvinout plasty na bázi dřeva (syntetické dřevo) zůstaly omezeny na aplikace (lamináty pro podlahy, lodě, hudební nástroje).

Výrobky z obilí (kyselina polymléčná) a směsi škrobu a polymerů na bázi petrochemie představují nové možnosti využití obnovitelných zdrojů jako surovin pro plasty.

Obnovitelné materiály mohou být použity pro výrobu buď dlouhodobých pevných výrobků jako konstrukční materiály pro automobily, lodě a pro stavební a konstrukční sektor průmyslu nebo krátkodobě pevné produkty jako kompostovatelné obaly nebo biodegradabilní mulčovací fólie.

1.5.3 Biodegradabilní polymery

Trh s biodegradabilními materiály je omezen pro řídké použití. Politicky motivované cíle v minulosti - jako nahrazování spotřebních výrobků z důvodů ochrany životního prostředí, byly po dobu mnoha let příčinou několika nákladných průmyslových vývojových projektů. Většina z nich se nakonec ukázala jako nereálná, protože náhrady nevyhovovaly vlastnostmi stejně tak, jako výrobním postupem a ekonomikou, a někdy také z důvodu nedefinovaných environmentálních výstupů.

Tato skupina polymerů není v tomto dokumentu popsána, protože její výroba v Evropské unii aktuálně nepředstavuje významný dopad na životní prostředí.

V současné době jsou biodegradabilní výrobky vyvíjeny pro trhy, na kterých je biodegradabilita považována za technickou výhodu, např.:

- mulčovací fólie v zemědělství

- pytle na kompostovatelné odpady, což je pro tento způsob nakládání ekonomičtější než oddělené shromažďování, úprava a recyklace
- tapety
- hygienické fólie používané i v pohřebnictví, vložky.

Biodegradabilita není závislá na původu surovin, ale na chemické struktuře. Takže na trhu jsou jak materiály z obnovitelných, tak ze syntetických zdrojů. Zatímco celofán, škrob a polyhydroxybutyrát existují na trhu již mnoho let, novější výzkumy se týkají poly (L-laktidu) i řady biodegradabilních polymerů, např. kopolyesterů.

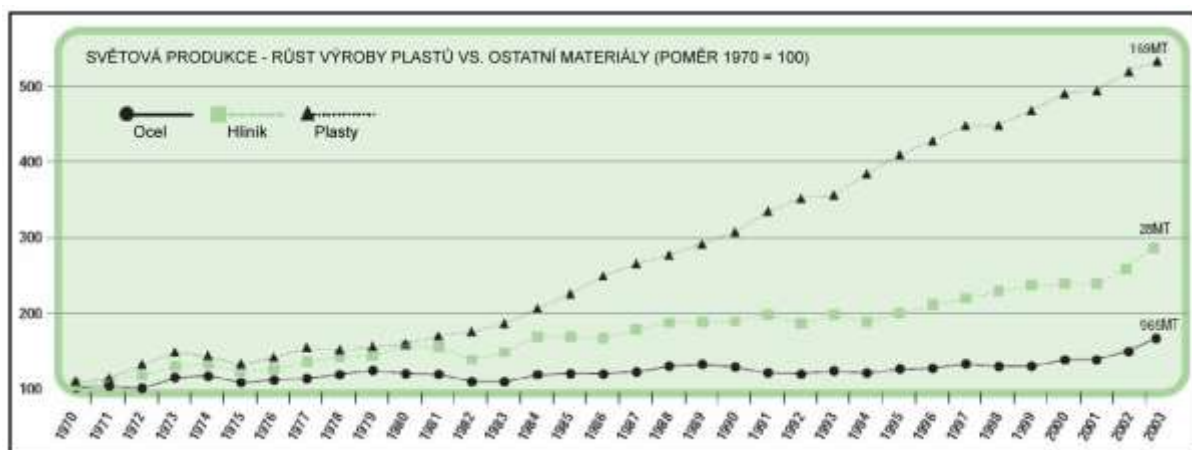
Důležitým předpokladem pro úspěšný rozvoj je legislativní stav, kdy je uznáváno řízené kompostování jako jeden z prostředků recyklace a standardizovaného testování rozkladného procesu.

Celkově je v západní Evropě část trhu vyžadující biodegradabilitu dnes odhadována na 50 – 200 kt/rok. Současná spotřeba je podle CEH Marketing Research Report in Chemical Economics Handbook – SRI International 2000 kolem 8 kt/rok

1.6 Výroba a trh

1.6.1 Obecně

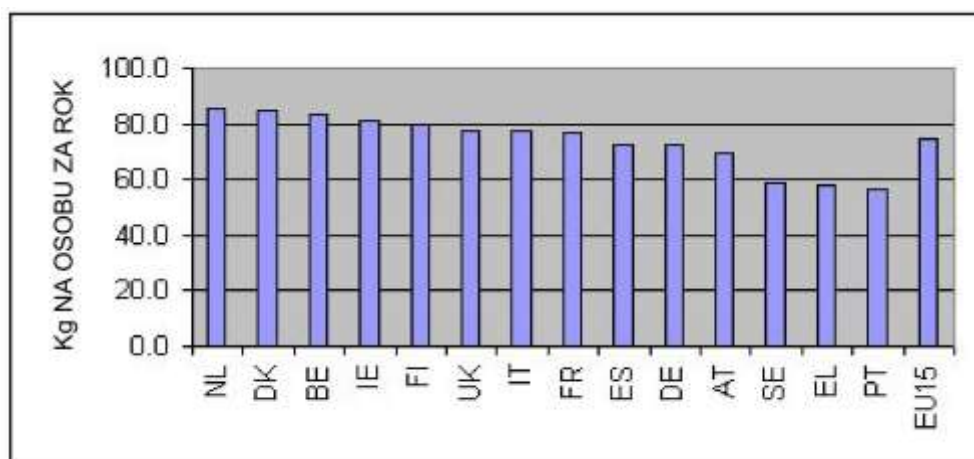
V roce 2003 bylo ve světě vyrobeno přibližně 169 milionů tun plastů. Obrázek 1.7 ukazuje nárůst výroby plastů ve srovnání s výrobou ocele a hliníku.



Obrázek 1.7: Růst výroby polymerů ve srovnání s výrobou ocele a hliníku

Místní rozdíly ve spotřebě strukturálních polymerů (EU-15) jsou stále ještě vysoké, pokud je celková spotřeba na osobu za rok vzata jako základ – viz Obrázek 1.8.

Obecně se průmysl polymerů skládá z výrobců polymerů, zpracovatelů a výrobců zařízení. Zhruba asi 71200 osob je zaměstnáno ve výrobě polymerů, zatímco širší průmyslový řetězec výrobců zařízení a zpracovatelů zaměstnává přibližně 1,4 milionů lidí (2003).



Obrázek 1.8: Spotřeba polymerů na osobu v EU-15

Asi 45 společností, zejména nadnárodní, vyrábí velkoobjemové termoplastové materiály, které jsou prodávány do cca 30000 malých a středně velkých podniků, které zapracovávají polymery do výrobků pro konečné uživatele.

Tabulka 1.1 uvádí údaje o spotřebě termoplastů a termosetů v zemích EU-15 a jejich relativní podíl. Výrobky, o kterých pojednává tento dokument, pokrývají kolem 80 % celkové spotřeby těchto produktů.

Výrobek	2001	2002	2003	Podíl 2003 (%)
LDPE/ LLDPE	7758	7996	8062	16,5
HDPE	5047	5348	5430	11,1
Celkově PE	12805	13344	13492	27,6
PP	7247	7707	7879	16,1
PVC	5735	5748	5832	11,9
PET	3424	3678	3802	7,8
PS/EPS	3083	3118	3136	6,4
Polyamidy	1305	1330	1328	2,7
Ostatní termoplasty	530	556	594	1,2
ABS/SAN	792	788	803	1,6
Akryláty	368	363	298	0,6
PMMA	302	317	327	0,7
Polykarbonáty	411	446	471	1,0
Acetály	176	181	186	0,4
Celkově termoplasty	36168	37576	38148	78,2%
Amino	2664	2615	2630	5,4
Polyuretany	2493	2575	2672	5,5
Fenolické	1001	976	980	2,0
Nenasycené polyestery	484	480	490	1,0
Alkydy	357	360	370	0,8
Epoxy	400	397	398	0,8
Ostatní termosety	3120	3100	3100	6,3
Celkově termosety	7399	7403	7540	21,8%
Celkem	44461	45863	46545	100%

Tabulka 1.1: Spotřeba termosetů a termoplastů v Západní Evropě v letech 2001, 2002 a 2003 [38, Plastics_Europe,2004]

V Tabulce 1.2 jsou uvedeny údaje o spotřebě termoplastů a termosetů v roce 2003 v nových členských státech a přistupujících státech.

Stát	Spotřeba v roce 2003 (kilotuny)
Kypr	40
Česká republika	710
Estonsko	70
Maďarsko	580
Lotyšsko	50
Litva	90
Malta	20
Polsko	1730
Slovensko	250
Slovinsko	180
Bulharsko	260
Rumunsko	280
Celkem	4260

Tabulka 1.2: Spotřeba plastů v EU, nových členských státech a přistupujících státech v roce 2003 [38, Plastics_Europe,2004]

V Tabulce 1.3 jsou uvedeny údaje o podílu nových členských států a přistupujících států na celkové spotřebě v závislosti na typu plastu.

Výrobek	Množství (kilotuny)	Podíl (%)
HDPE	550	13
LDPE	760	18
PP	780	18
PVC	800	19
EPS	140	3
PET	300	7
PS	390	9
Další	540	13

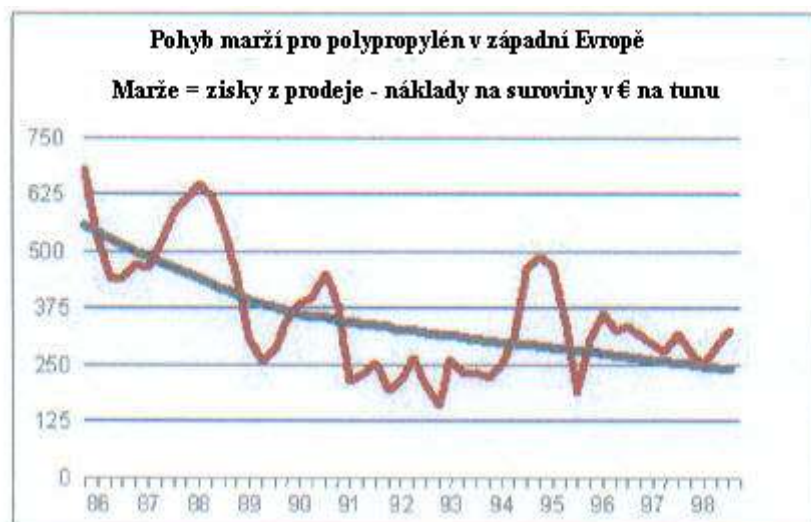
Tabulka 1.3: Spotřeba polymerů podle typu plastů v nových členských státech a přistupujících státech [38, Plastics_Europe,2004]

Očekává se, že růst spotřeby polymerů bude pokračovat, i když v Evropě pomalejším tempem než v minulosti, a větší rychlostí v jiných oblastech, zvláště v Asii. Hlavní příčiny jsou růst populace a zvyšování životní úrovně v těchto oblastech. Nové aplikace a další náhrada jiných materiálů přispěje k růstu spotřeby v Evropě.

U **spotřebních polymerů** lze pozorovat následující trendy:

- vyšší kvalita a použitelnost spotřebních plastů rozšiřuje oblasti užití, což má za následek rozsáhlejší trhy a také vyšší podíly na trhu. Speciální plasty nebo speciální druhy již často nejsou nezbytné, což otevírá cestu standardizaci. Produkty různých výrobců se stávají zaměnitelné s odpovídajícím dopadem na cenu

- marže výrobců polymerů klesají vlivem rozšiřující se použitelnosti (převyšuje poptávka) a zvětšujícímu se rozměru výroby (průměrná velikost závodu). Situace typického spotřebního plastu (polypropylénu) je znázorněna na Obrázku 1.9.



Obrázek 1.9: Vývoj a směry marží výrobců z polymerů (např. polypropylén)

- hlavní podíl na celkových nákladech tvoří náklady na suroviny. V Tabulce 1-4 jsou informace o cenách v období 1993 – 1999 (nejnižší/nejvyšší) a ve 3. čtvrtletí 1999

Cena (Euro/tuna)	Nejvyšší cena 93/99 Euro/tuna/datum	Nejnižší cena 93/99 Euro/tuna/datum	III. čtvrtletí 1999 Euro/tuna/datum
Ropa	182 I.čtvrtletí 97	94 I.čtvrtletí 99	178 III.čtvrtletí 99
Ethylen	521 II.čtvrtletí 97	321 II.čtvrtletí 93	360 III.čtvrtletí 99
Propylén	453 II.čtvrtletí 95	222 I.čtvrtletí 93	320 III.čtvrtletí 99
Benzén	289 IV.čtvrtletí 94	186 I.čtvrtletí 99	240 III.čtvrtletí 99

Tabulka 1.4: Cena surovin 1993 – 1999

- pokles marží je částečně kompenzován růstem velikosti závodů, což vede k tzv. „kapacitám světového měřítka“ mezi 100000 – 450000 t/rok pro spotřební plasty v závislosti na produktu a 50000 – 100000 t/rok pro syntetické pryskyřice. Tyto velké jednotky jsou hlavně schopny velmi významně snížit fixní náklady, zatímco variabilní náklady se nemění nebo jen velmi málo. To je hlavní impulsem pro výrobce, aby spolupracovali, vytvářeli spojení joint-ventures nebo prodali své podniky. Proto se počty výrobců v posledních letech v Západní Evropě výrazně snížily, zatímco v součtu kapacita vzrostla.
- Vzrůstající tlak konkurence na závody umístěné v západní Evropě může být kompenzován pouze racionalizací, výstavbou celosvětově vysoce účinných závodů a neustálým rozvojem vysoce kvalitních produktů a zaváděním nových aplikací.

Situace v letech 2001, 2002, 2003 v plastových výrobcích, které reprezentují 75% celkového množství prodaných polymerů, je uvedena v Tabulce 1.5.

Výroba plastů/kilotun/rok	2001	2002	2003
LDPE	4681	4727	4681
LLDPE	2236	2187	2493
HDPE	4570	4685	4845
PP	7526	8113	8638
PVC	5681	6531	6694
PET	1770	1760	1854
PS	2410	2550	2540

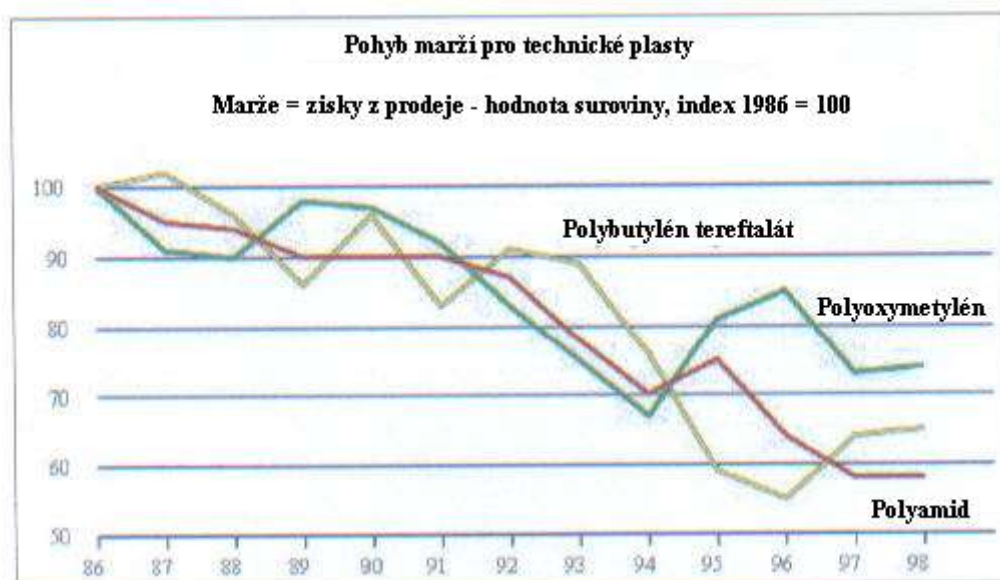
Tabulka 1.5: Výrobky z polymerů v EU-25+Norsko+Švýcarsko [39,APME,2003]

Pro srovnání s údaji o výrobě je významným údajem kapacita dosažitelná v Evropě. Tabulka 1.6 uvádí kapacity pro výrobu v roce 2003 v Západní Evropě.

Výrobek	Kapacita v kilotunách
LDPE	5900
LLDPE	3400
HDPE	7300
PP	9300
PVC	600
PS	2800
EPS	1000
PET	2300

Tabulka 1.6: Výrobní kapacity plastových výrobků v Západní Evropě v roce 2003

Technické plasty a polymery o vysoké kvalitě jsou v zásadě ovlivněny uvedenými trendy stejným způsobem, jak ukazuje vývoj marží polyesterů a polyacetátů (viz obrázek 1.10).



Obrázek 1.10: Vývoj marží technických plastů (např. PBT, POM a PA)

Avšak určité technické služby a vývoj nových výrobků, například modifikace výrobku, směsi, složky atd. mají dosud značný vliv na oblast trhu.

Syntetické pryskyřice jsou často využívány při uvedení nových aplikací, později, když se rozvoj zdá být zajištěn, je „over-engineering“ omezován. To je někdy příčinou změny ve prospěch více ekonomických spotřebních plastů.

1.6.2 Německo

[16, Stuttgart-University, 2000]

Německý průmysl plastů má významné postavení na světovém trhu. V roce 1998 pocházelo 7,9 % světové produkce plastů z Německa. Tím je Německo třetím největším výrobcem plastů na světě po USA (27,2 %) a Japonsku (8,9 %).

Význam průmyslu plastů v Německu pro národní ekonomiku je také značný. V roce 1998 se průmysl plastů podílel 6,4 % na celkové průmyslové produkci, chemický průmysl 8,1 %.

Průmysl plastů zahrnuje výrobu, zpracování a mechanické opracování plastů. Avšak pouze výroba plastů je považována za součást chemického průmyslu. Podíl na průmyslové výrobě (chemického průmyslu včetně plastů) je takto 14,5 %. Chemický průmysl zaujímá třetí místo za strojírenstvím (19,6 %) a výrobou automobilů (17 %).

Odvětví jako celek je možné rozdělit na tři části; výrobu plastů, zpracování plastů a mechanické opracování plastů. Struktura těchto tří sektorů se výrazně liší. Zatímco výroba plastů je dominantní pouze v několika firmách s vysokým obrátem, zpracování plastů a mechanické opracování plastů jsou charakteristické velkým počtem středních a malých společností (viz Tabulka 1.7).

	Počet společností	Počet zaměstnanců	Obrát (mil. Euro)
Výroba	55	60600	16100
Zpracování	6000	280000	36400
Mechanické opracování	180	27500	5600

Tabulka 1.7: Struktura průmyslu polymerů v Německu v roce 1998

Průmysl výroby plastů je zaměřen na vývoz, stejně jako většina německé ekonomiky. V roce 1998 byl vytvořen zisk ze zahraničního obchodu 3360 mil. EUR, což je asi 20 % celkového obrátu v tomto sektoru. Státy EU-15 jsou největším obchodním partnerem v oblasti plastů; 72 % vývozu a 82 % dovozu je do a ze zemí EU-15.

Ačkoliv je v sektoru plastů vyráběna celá škála výrobků, většinu trhu zaujímá pouze několik komodit nebo „velkoobjemových plastů“. Skupina termoplastů je největší skupinou plastů a velkoobjemovými plasty mezi nimi jsou PE, PP, PVC, PS a PA. Tyto čtyři materiály samotné čítají 55 % celkové výroby plastů. Tabulka 1.8 ukazuje příslušné údaje o výrobě polymerů zmíněných výše za rok 2003.

Výrobek	Výroba (mil. tun)	Objem (%)
PE	2,07	16,5
PVC	1,31	10,5
PP	1,29	10,3
PS	1,24	9,9
PA	0,92	7,3
Celková výroba	12,53	100

Tabulka 1.8: Výrobky z polymerů v Německu v roce 2003

Spotřební plasty vyrábí pouze několik výrobců v závodech s velkým objemem výroby. Tabulka 1.9, ukazující počet závodů některých plastů, je založena na přehledu VKE, i když bylo zahrnuto pouze 40 % společností.

Výrobek	Počet výrobců
PE-LD	3
PE-HD	4
PP	5
PS/EPS	2
PVC	4
PA	9
ABS/SAN	2

Tabulka 1.9: Počet výrobců polymerů v Německu

1.6.3 Francie

[21, G. Verrhiest, 2003]

Francie vyrábí 15 % všech evropských plastů, a řadí se na druhé místo v Evropě za Německem. Ve světovém srovnání zaujímá Francie čtvrté místo za USA, Japonskem a Německem.

S výrobou 6,56 miliónů tun v roce 2001 se francouzská výroba plastů zvýšila oproti roku 2000 o 0,9 %. Ale co se týká obrátu, došlo ve Francii v oblasti výroby plastů k poklesu o 3 % v roce 2001 oproti roku 2000, což představuje 7700 mil. EUR. Tento pokles byl částečně způsoben snížením ceny ropy v tomto období.

Růst globalizace trhu a zmenšení významu celních omezení vedly k zesílení celosvětové soutěže v těch společnostech, které reagovaly na konsolidační strategii.

V roce 2001 byla spotřeba plastů ve Francii 5,35 mil. tun. Plastikářský zpracovatelský průmysl je odpovědný za 85 % spotřeby, z nichž 40 % zabírá obalový průmysl, 25 % stavebnictví a 13 % automobilový průmysl. Klíčové ekonomické údaje z oblasti průmyslu plastů ve Francii v roce 2000 jsou uvedeny v Tabulce 1.10¹.

¹ Service des Etudes et des Statistiques Industrielles, Ministère de l'Économie, des Finances, et de l'Industrie.

Počet společností	46
Počet zaměstnanců	9300
Obrat (TO)	62700 mil. Euro
Investice a leasing	235 mil. Euro
Přidaná hodnota na osobu	94000 Euro
Osobní výdaje na osobu	52000 Euro
Export/TO	62,7%
Přidaná hodnota bez daně/TO	13,7%
EBITDA*/TO	35,6%
Čistý příjem/ přidaná hodnota (bez daně)	6,9%
*Příjem před úrokem, zdaněním, odpisem a amortizací	

Tabulka 1.10: Klíčové ekonomické ukazatele francouzského průmyslu polymerů v roce 2000

Situace ohledně výroby, dovozu, vývozu a spotřeby polymerů ve Francii je sumarizována v Tabulce 1.11 (všechna data jsou z roku 2001).

Polymer	Výroba (kt/rok)	Dovoz (kt/rok)	Export (kt/rok)	Spotřeba (kt/rok)
PP	1388	274	646	840
PVC	1213	312	851	745
PUR	(kapacita=320)			
Fenoplasty	75	49	55	70
Aminoplasty	220	163	27	380
Alkydové pryskyřice	35	22	11	48
Nenasycené polyestery	154	27	97	83
Polyethylen LD	788	358	450	549
Polyethylen LLD	504	130	55	314
Polyethylen HD	500	432	352	614
Polyethylen tereftalát	96	347	18	345
Polystyrén	387	118	293	274
Expandovaný polystyrén	180	68	102	119
Vinylové polymery (jiné než PVC)	37	55	29	66
Polymery založené na bázi akrylátů	200	193	350	118
PMMA	30			

Tabulka 1.11: Základní údaje o francouzském průmyslu polymerů v roce 2000

V roce 2001 byla průměrná cena plastových materiálů kolem 1270 EUR za tunu při dovozu a 1110 EUR za tunu při vývozu. Výroba plastových materiálů kolísá v závislosti na čase a na

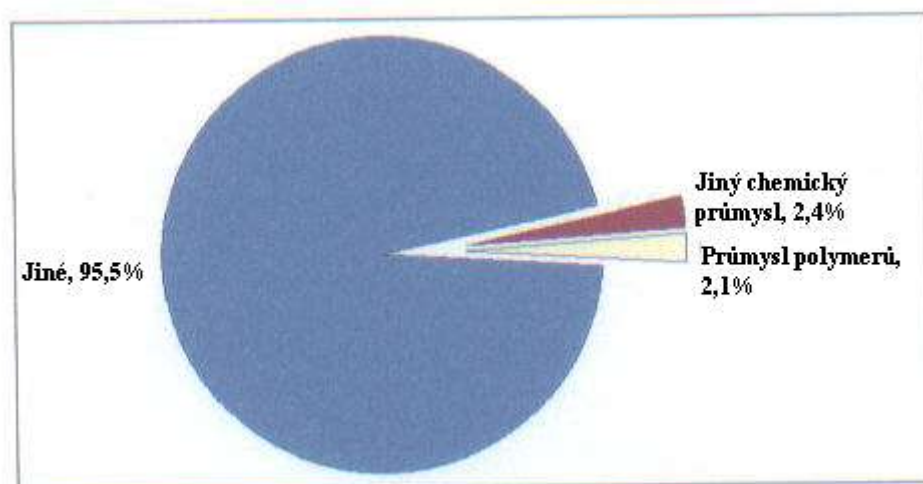
rozdílnosti jednotlivých plastů. V roce 2001 byl vývoj výroby ve Francii u několika základních plastových materiálů ve srovnání s rokem 2000 následující:

- polyethylen (PE) + 6,2 %
- polypropylén (PP) - 0,1 %
- polyvinylchlorid (PVC) - 3,7 %
- polymery styrénu (PS-PSE) - 1,0 %
- polyethylentereftalát (PET) + 6,7 %
- nátěrové polymery - 0,4 %
- speciální polymery + 2,6 %
- nenasycené polyestery - 2,3 %.

1.6.4 Španělsko

[22, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

V roce 2002 přispěl chemický průmysl zhruba 4,5 % ke španělskému hrubému domácímu produktu (GDP). Kolem 47 % obrátu celého chemického průmyslu bylo dosaženo výrobou polymerů, jak je znázorněno na Obrázku 1.11.



Obrázek 1.11: Podíl na hrubém domácím produktu (GPD) ve Španělsku

V roce 2002 byla kapacita španělského průmyslu polymerů 4808258 tun, přičemž skutečně vyrobeno bylo 3792375 tun, což představuje využití kapacity z 85 %. Tabulka 1.12 sumarizuje tyto údaje a udává meziroční vývoj.

Výrobek	Výroba (kilotuny)	Rozdíl (%)
Polyethylen LD	390	+3,6
Polyethylen HD	345	-3,5
Polypropylén	680	+3,6
Polystyrén	240	+13,1
PVC	415	+4,8
PET	348	+6,3
Mezisoučet komodit	2418	+4,0
Alkydové pryskyřice (1)	39	+3,7
Animoplasty:		
Pryskyřice na bázi močoviny (2)	264	-12,3
Tvarovací prášek/kapalné pryskyřice	46	+26,3
Fenoplasty		
Tvarovací prášek	5	+42,7
Kapalné a pevné pryskyřice	60	+8,4
Nenasycené polymery	86	+8,5
Mezisoučet termosetů	500	-2,5
ABS/SAN	128	+32,0
PMMA (3)	17	-1,7
Epoxidové pryskyřice	19	+0,3
Polykarbonáty (4)	-	-
Polyamid	5	-32,7
Mezisoučet technické plasty	169	
Vinyly (5)	87	+3,3
Polyuretany	206	+12,3
Regenerovaná celulóza	-	-
Další (6)	412	+9,3
Mezisoučet dalších plastů	705	+9,1
Celkem	3792	+4,6
(1) nezahrnuje vlastní spotřebu velkých nátěrových zařízení		
(2) 100% pevné		
(3) odhadované údaje		
(4) výroba je zahrnuta v dalších polymerech, výroba započala v 1999		
(5) polyvinylacetát a polyvinylalkohol		
(6) včetně PC, LPE a dalších		

Tabulka 1.12: Výrobní údaje o španělském průmyslu polymerů v roce 2002

1.6.5 Belgie

[40, Fечи_Plastics_Converters'_Association]

Belgie má neobvykle vysokou hustotu zařízení vyrábějící plasty. Kromě toho v přístavu Antverpy je velký počet zařízení petrochemického průmyslu.

V roce 2003 Belgie vyrobila přes 8070 tun plastů v hodnotě 6883 miliónů EUR.

Tabulka 1.13 uvádí údaje výrobních kapacitách hlavních typů plastů v Belgii v roce 2003.

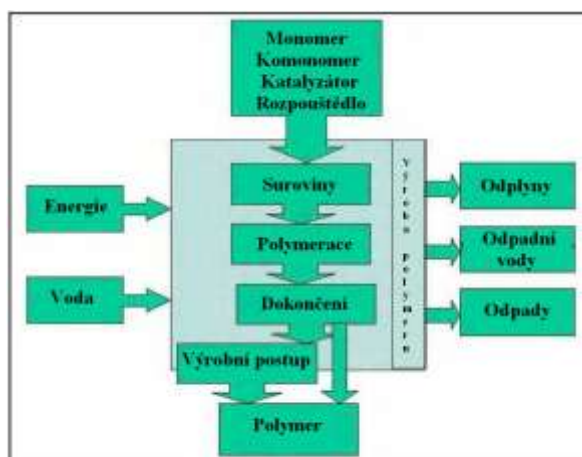
Výrobek	Množství v tunách
PP	1580000
HDPE	840000
LDPE	780000
PUR	600000
PS&EPS	590000
PVC	345000
PC	130000

Tabulka 1.13: Údaje o belgické výrobě polymerů (kapacity v roce 2003)

2 OBECNÉ POSTUPY A TECHNIKY POUŽÍVANÉ PŘI VÝROBĚ POLYMERŮ

[1, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Stuttgart-University, 2000]

Výroba polymerů je zřejmá ze schématu na Obrázku 2.1. Na vstupu jsou monomery, komonomery, katalyzátory, rozpouštědla a stejně tak energie a voda, a na výstupu pak výrobek, emise do ovzduší, odpadní vody a odpady.



Obrázek 2.1: Obecné výrobní schéma

2.1 Suroviny a požadavky na jejich kvalitu

Výroba polymerů v současnosti vyžaduje – s ohledem na její podstatu – extrémní čistotu surovin. Pokud týče výroby z monomerů, musí být před jejich použitím odstraněny nečistoty, pocházející ze skladovacích obalů, kyslík, rozkladné produkty nebo stabilizátory, přidávané pro zajištění přepravy. Pokud se mají získat výrobky s velmi vysokou molekulovou hmotností, není často dostatečná ani čistota 99,99 %. V těchto případech je vyžadována čistota 99,9999 %, jako je tomu u polytetrafluorethylénu. Zvláštní pozornost je věnována nečistotám, ovlivňujícím proces, a kyslíku z bezpečnostních důvodů. Inertní materiály, jako dusík a nereaktivní plyny, jsou někdy povolené do určité hodnoty ppm.

Pro čištění monomerů se obvykle používají např. destilace, extrakce nebo frakční krystalizace; většina běžných monomerů je popsána v BREFu „Velkoobjemové organické chemikálie“. Pokud polymerizační jednotka vyžaduje speciální kvalitu monomeru, požadované dodatečné čištění je součástí polymerizačního zařízení a je to zahrnuto v tomto dokumentu.

Významné skupiny monomerů jsou:

- ethylén, propylén, butadien, isoprén, styrén
- vinylchlorid, vinylestery, vinylétery, chloroprén
- estery kyseliny akrylové a methakrylové, -amidy a -nitrily
- kyselina adipová, hexametyléndiamin, kaprolaktam
- kyselina tereftalová, etylénglykol

- *formaldehyd*
- *aromáty jako fenol, krezol, bisfenol A*
- *anhydrid kyseliny maleinové*

2.2 Energie

Energie je potřebná pro výrobu polymerů, dokonce i v případě polymerizačních systémů, kde samotný proces je exotermní, tzn. že vytváří energii. Potřeba energie je také závislá na místní situaci, pokud je například polymerizační jednotka začleněna do velkého komplexu – zda potřebuje nízkotlakou páru či nikoliv, takže je nutné brát v úvahu i systém výměny energie podle umístění závodů.

2.3 Chemické reakce

[1, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Stuttgart-University, 2000, 23, Roempp, 1992, 25, J. Brandrup and E. Immergut, 1998]

Výroba polymerů se skládá v zásadě ze tří kroků:

- příprava
- reakce
- separace produktů

Příprava znamená – počínaje monomery o určité kvalitě – obvykle smíšení jednotlivých požadovaných látek. Může probíhat homogenizací, vytvářením emulze nebo míšením plynů a kapalin a může se odehrávat před vstupem do reaktoru nebo přímo v reaktoru. Někdy je před vlastní přípravou vyžadována dodatečná destilace dodaného monomeru.

Vlastním reakčním krokem může být polymerace, polykondenzace nebo polyadice, které mají zcela odlišnou podstatu.

Po vlastní **reakci** následuje proces **separace**, kterým se získá polymer o určité čistotě a skupenství. Obvykle se používají termické nebo fyzikální operace. Polymery mohou obsahovat zbytkový monomer a rozpouštědla, které je často těžké odstranit. Zvláštní pozornost musí být věnována na dopad životního cyklu výrobku z polymeru. V souladu se Směrnicí IPPC je cílem minimalizace emisí monomerů v daném výrobním zařízení [27, TWG Comments, 2004].

Oddělené monomery, většinou ve formě plynů, mohou být přímo vedeny zpět do výrobního procesu, vráceny do čistící jednotky monomerů, vedeny do speciálního čistícího zařízení nebo na fléru. Další separované kapaliny nebo pevné látky jsou odvedeny do centrálního čistícího nebo recyklačního zařízení. Do polymeru jsou přidávána aditiva potřebná pro zajištění dalšího zpracovávání nebo pro jeho bezpečnost.

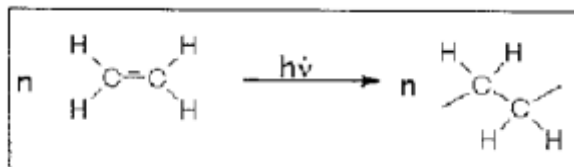
U polymerů je většinou potřebná stabilizace nebo přidání aditiv, aby byly splněny požadavky pro dané použití. Například antioxidanty, UV-stabilizátory, pomocné látky atd. mohou být přidány po vlastní reakci, ale před vytvářením granulí.

2.3.1 Polymerace (reakce s růstem řetězce)

2.3.1.1 Obecné reakce

Polymerace je nejvýznamnější reakční proces a vyrábí se jí mimo jiné plasty polyetylén (PE), polypropylén (PP), polyvinylchlorid (PVC) a polystyrén (PS). Principem reakce je otevření dvojných vazeb monomeru (Obrázek 2.2) a spojení mnoha molekul monomeru dohromady, takže se vytváří dlouhý makromolekulární řetězec.

Tyto reakce jsou obvykle exotermní.



Obrázek 2.2: Polymerace s otevřením dvojných vazeb (např. ethylén)

Počet spojovaných molekul, n , se může pohybovat od nejnižšího počtu 10-20. Výrobky se pak nazývají telomery nebo oligomery. Polymery jsou charakterizovány n mezi 1000 až 100000 nebo více. K růstu polymeru dochází velmi rychle, v sekundách nebo minutách, takže plně vytvořené makromolekuly existují většinou od začátku reakce. Avšak celkový čas potřebný pro úplnou přeměnu monomeru na polymer je často několik hodin.

V závislosti na aktivaci (typu iniciace) existuje rozdíl mezi radikálovou a iontovou polymerací.

- radikálovým iniciátorem může být kyslík, nebo pro vyšší reakční teploty organické peroxidy nebo azosloučeniny nebo jednoduše teplo jako v případě polystyrénu, nebo pro nižší reakční teploty redox systémy jako persíran/dvojsiřičitan
- iontové katalyzátory (včetně organokovových) jsou většinou velmi komplexní povahy a často si vyžadují v zařízení samostatný výrobní proces. Moderní iontové katalyzátory jsou tak účinné, že pro většinu aplikací není vyžadováno odstranění katalyzátoru po skončení polymerace. Například pouze jeden gram přechodového kovu vyprodukuje více než 200 tun finálních výrobků. Zbytková koncentrace katalyzátoru není větší než několik ppm.

Iniciátory vyžadují velice často speciální manipulaci, protože jsou buď potencionálně výbušné jako peroxidy nebo prudce reagují s vodou a jsou hořlavé, tak jako alkyly kovů. Obvykle se koncentrace iniciátoru mění a jsou mezi 0,1 – 0,5 %hm. Produkty disociace radikálového iniciátoru jsou odstraněny z polymeru, zatímco zbytky rozloženého alkyly kovu zůstávají ve výrobku a někdy mají vliv na koncové užité vlastnosti.

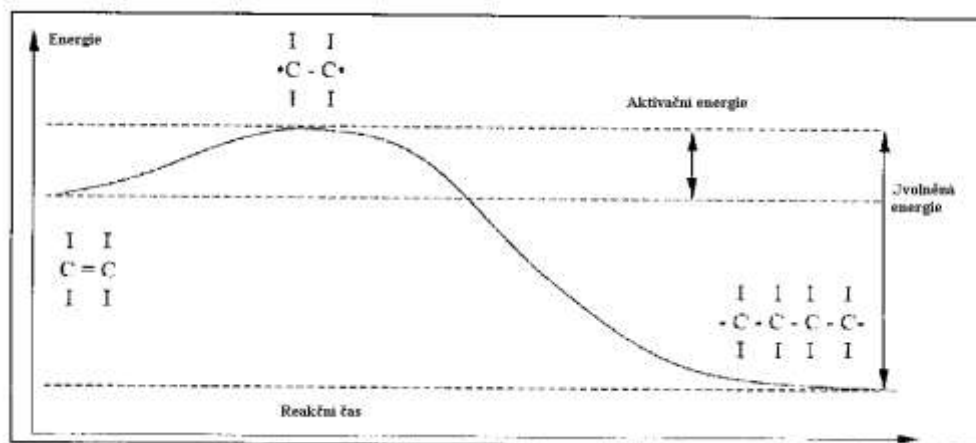
Jelikož koncentrace aktivního růstového řetězce je velmi nízká (10^{-5} mol/l), je vyžadována, co nejvyšší čistota monomeru, aby se zabránilo terminaci katalyzátoru. Tento vliv je často používán k modifikaci molekulové hmotnosti přidáním definovaného množství monomeru „o specifické čistotě“, zvaného činidlo přenosu řetězce. Například vodík je často používán k takovéto reakci. Koncentraci kyslíku je třeba udržovat na velmi nízké úrovni, poněvadž působí jako katalytický jed na katalyzátory na bázi přechodových kovů. Kyslík působí při nízkých teplotách jako inhibitor volných radikálů, zatímco při vyšších teplotách urychluje reakci. Proto jsou polymerace prováděny v inertní atmosféře.

Vlastní polymerace je prováděna v bloku, ve vodě nebo v organických rozpouštědlech a disperzních činidlech.

Průběh reakčního procesu může být obecně popsán jako:

- zahájení reakce
- růst řetězce
- terminace

Obrázek 2.3 ukazuje energetickou křivku reakční doby homopolymerace ethylénu na polyethylén.



Obrázek 2.3: Energetická křivka homopolymerace

2.3.1.2 Typické chování

Hlavní pozornost z hlediska bezpečnosti je zaměřena na sledování reakčního tepla a kyslíku z důvodu exotermního charakteru procesu a vyplývajícího nebezpečí neřízené reakce. Rychlost polymerace se zvyšuje s teplotou, zatímco rychlost přenosu tepla se snižuje s rostoucí konverzí vlivem zvýšené viskozity. Účinné řízení procesu je nezbytné pro udržení reakce pod kontrolou.

Zbytkové monomery jsou jedny z hlavních vedlejších produktů v závěrečné fázi reakce. Obvykle nejsou emitovány, ale buď jsou separovány nebo vraceny do procesu v uzavřeném cyklu nebo odvedeny do samostatného čistícího zařízení nebo odstraněny spalováním, pokud možno s energetickým využitím. Zbytkové monomery mohou také být rozpuštěny ve finálním výrobku. Jejich snížení na zákonem stanovené nebo nižší hladiny vyžaduje dodatečné čištění během fáze zpracování.

Pomocné látky jako jsou iniciátory, činidla na stavbu řetězce, někdy emulgátory nebo koloidní stabilizátory, se buď stávají součástí výrobku nebo jsou separovány.

Některé používané monomery, dispergátory a aditiva mohou být nebezpečné pro lidské zdraví a/nebo pro životní prostředí. Informace o snížení jejich emisí nebo o jejich náhradě je třeba vzít do úvahy při výběru BAT [27, TWG Comments, 2004].

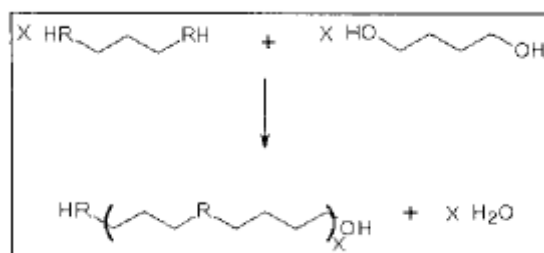
Polymerační reaktory mají tendenci vytvářet po delší době provozu pevné vrstvy produktu na vnitřních stěnách reaktoru nebo tepelných výměníků. Konkrétní podmínky pro tyto nechtěné

vedlejší jevy se liší u každého monomeru a každého výrobního postupu. Zmíněná vrstva bude negativně ovlivňovat potřebný odvod tepla a může být příčinou nečistot ve výrobku, což ve výsledku znamená například tzv. "rybí oka" u filmových aplikacích. Proto jsou usazené vrstvy čas od času odstraňovány. Nutné otevření reaktoru může zapříčinit únik emisí nezreagovaných monomerů a /nebo rozpouštědel.

2.3.2 Polykondenzace (reakce s krokovým růstem)

2.3.2.1 Obecné reakce

Principem reakce je kombinace dvou bifunkčních monomerů, vytvářejících polymer a vedlejší produkt, kterým je v mnoha případech voda. Schéma reakce je ukázáno na Obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Schéma polykondenzační reakce

Reakčními skupinami mohou být například:

- alkohol + kyselina pro výrobu polyesterů
- aminy + kyselina pro výrobu polyamidů.

Tento proces je jako většina chemických reakcí rovnovážný; rovnováhu lze měnit v obou směrech v závislosti na podmínkách. Vysoké výtěžky jsou dosahovány pouze při pečlivém odstranění vznikajících vedlejších produktů (vody nebo alkoholů), jinak by vedlejší produkt mohl negativně ovlivňovat a snižovat délku molekulárního řetězce. Vedlejší produkt je odstraňován zahříváním a odsáváním, nejvíce v závěru reakce. Tak, jak vzrůstá viskozita reakčního média, stává se tento krok nadmíru problematickým. Někdy je termické dočištění v pevné fázi dokonce používáno i ke zvýšení molekulové hmotnosti. V některých případech je pro poslední fázi reakce potřebný speciálně navržený reaktor.

Polykondenzace je považována za „reakci s krokovým růstem“. Proces často vyžaduje (ale ne vždy) katalyzátor, což je obvykle sůl kovu nebo kombinace solí.

Stupeň polymerizace je obecně nižší než v případě řetězové polymerace (mezi 1000 až 10000) vlivem přirozených charakteristik procesu. Molekula roste postupně relativně pomalou rychlostí. Růst pomalu pokračuje z monomeru na dimer, trimer atd., dokud není dosaženo plné velikosti makromolekul, které jsou vytvářeny pouze při velmi vysokých konverzních poměrech, nejvyšší v závěru reakční doby, jak je ilustrováno na následující tabulce 2.1.

Stupeň polymerace	Požadovaná konverze
2	50%
10	90%
100	99%
1000	99,9%
10000	99,99%

Tabulka 2.1: Závislost stupně polymerizace na rychlosti konverze v krokové reakci růstu řetězce

Obecně jsou polykondenzační reakce prováděny buď v bloku nebo v organických rozpouštědlech.

2.3.2.2 Typické chování

Kontrola koncentrace kyslíku je důležitá nejen s ohledem na bezpečnost, ale také na kvalitu výrobku. Kyslík způsobuje vedlejší reakce, mající za následek zbarvení konečných produktů a zvýšení koncentrace nízkomolekulárních produktů. Tyto složky buď zůstávají ve výrobku nebo musí být odvedeny do zařízení na zpracování odpadů, např. ke spalování. Vysoká teplota v závěru reakce také může vést k degradaci produktů, což opět způsobuje zbarvení. Nutné je se vyvarovat místních přehřátí.

Při těchto reakcích dochází také k vytváření pevných nánosů uvnitř reaktorů nebo tepelných výměníků (viz kapitola 2.3.2.1).

2.3.3 Polyadice

Principem reakce je otevření reakčního kruhu nebo reakční skupiny vytvářející polymer (viz Obrázek 2.5).



Obrázek 2.5: Schéma polyadiční reakce

Pokud je A atom kyslíku, získávají se polyepoxydy; jestliže kruh reaguje s jinou bifunkční skupinou jako např. s dioly, diaminy nebo anhydridy kyseliny karbové, jsou vytvářeny epoxidové pryskyřice.

Charakteristika těchto procesů je velmi podobná polykondenzačním reakcím; takže lze odkázat na krokový růst se všemi omezeními, jak je popsán v kapitole 2.3.2. Výhodou je také – z environmentálního pohledu – že zde nedochází k vytváření nízkomolekulárních produktů.

2.4 Výrobní postupy

Reakce monomerů na polymery může obecně probíhat diskontinuálně nebo kontinuálně jedním z následujících postupů:

- polymerace v suspenzi
- polymerace v bloku
- polymerace v emulzi
- polymerace v plynné fázi
- polymerace v roztoku.

2.4.1 Polymerace v suspenzi

Polymerace v suspenzi je chemickou reakcí, která se uskutečňuje v kapénkách, které jsou v suspenzi rozpouštědla. Polymerace v suspenzi je charakteristická dobrým přenosem reakčního tepla, nízkou disperzní viskozitou a nízkými náklady na separaci na straně jedné, ale také skutečností, že se jedná o diskontinuální proces, a vzniká relativně velké množství odpadních vod, významné množství nálepu na stěnách reaktoru a ve finálním výrobku a odpadech zůstávají suspenzní činidla.

Typickými produkty vyráběnými procesy v suspenzi jsou:

- polyvinylchlorid
- polymethylmethakrylát
- polystyrén (HIPS a EPS)
- polytetrafluorethylén
- polyolefiny jako suspenze ve frakcích minerálních olejů.

Polymeraci v suspenzi se tvoří částice latexů o velikosti od 1 až 1000 μm . Výroby se účastní monomer + iniciační činidlo + rozpouštědlo (obvykle voda) + povrchově aktivní látka. Monomer a iniciační činidlo jsou nerozpustné (ve vodě), např. styren, benzoylperoxid. Monomer je dispergován ve formě kapek (jako při polymerizaci v emulzi), avšak iniciační činidlo je přítomno v kapkách (nikoliv však ve vodné fázi). Úkolem povrchově aktivní látky je stabilizace kapek.

Ve vodné fázi se netvoří žádné micely. Polymerace je nyní zcela soustředěna uvnitř kapek monomeru. Polymerace se tak podobá polymeraci v mikrobloku, ale omezuje se na každou kapku monomeru.

Problémy s přestupem tepla se snižují v porovnání se skutečnou polymerací v bloku, protože vodná fáze může odvádět většinu vytvořeného tepla. Distribuce velikosti finálních částic by měla odpovídat počátečním kapkám emulze monomeru (za předpokladu, že je zabráněno koalescenci).

2.4.2 Polymerace v bloku

Při polymeraci v bloku se polymer vyrábí v reaktoru, kde je přítomen pouze monomer a malé množství iniciátoru. Polymerace v bloku jsou charakterizovány vysokou čistotou výrobku, vysokými výkony reaktoru a nízkými náklady na separaci, ale také vysokou viskozitou v reaktorech. Procesy v bloku způsobují zanášení reaktoru a v případě polykondenzačních produktů je vyžadováno vysoké vakuum.

Typickými produkty vyráběnými procesy v bloku jsou:

- polyolefiny
- polystyrén
- polyvinylchlorid
- polymethylmethakrylát
- polyamidy
- polyestery.

To je obvyklý postup při krokové polymeraci. Reakce se často provádí při vysoké teplotě, ale nevyskytují se skutečné reálné problémy s odvodem tepla z reakční nádoby (např. vzrůst teploty). Stupeň polymerace se zvyšuje lineárně s časem, takže viskozita reakční směsi se zvyšuje relativně pomalu; tento fakt umožňuje účinný odvod plynných bublinek (např. vodní páry) ze systému.

Metodu lze použít pro řetězovou polymeraci, ale pouze v malém měřítku především při nízké teplotě. Odvod tepla a bublinek může vyvolat problémy, pokud se stupeň polymerace (a tudíž viskozita reakční směsi) od počátku reakce zvyšuje velmi rychle.

Polymer je pro určité monomery (např. vinylchlorid) nerozpustný ve svém vlastním monomeru (nad určitou kritickou molární hmotnost). V těchto případech se polymer po chvíli sráží (agregované, nateklé částice). Eventuálně je veškerý monomer konvertován na polymer.

2.4.3 Polymerace v emulzi

Při emulzní polymeraci se chemická reakce uskutečňuje v kapičkách, které jsou v suspenzi s rozpouštědlem, jako v případě polymerace v suspenzi, ale také v emulzních strukturách, zvaných micely, a v rozpouštědle. Emulzní procesy vykazují nízkou disperzní viskozitu, dobrý přenos tepla, vysokou rychlost konverze a jsou vhodné pro výrobu polymerů s vysokou molární hmotností. Jsou také charakteristické vysokými náklady na separaci, usazováním na stěnách reaktoru a tím, že ve výrobku a odpadech zůstávají emulzní činidla.

Typickými produkty vyráběnými emulzními procesy jsou:

- ABS
- polyvinylchlorid
- PTFE
- SBR
- NBR

- PVA
- PMMA
- polyakryláty do barev.

Polymerací v emulzi se tvoří částice latexu o velikosti 0,03 až 0,1 μm . Výroby se účastní monomer + iniciátor + rozpouštědlo (obvykle voda) + povrchově aktivní látka (obvykle anionické povahy, např. dodecylsírán sodný).

Monomer má pouze velmi omezenou (konečnou) rozpustnost v rozpouštědle (např. styren ve vodě). Většina monomeru je zpočátku přítomna ve formě dispergovaných kapek (odtud název „polymerace v suspenzi“). Úlohou povrchově (anionických) aktivních látek je napomoci stabilizaci těchto kapek adsorpcí na rozhraní kapka/voda. Některé monomery jsou však přítomny ve vodné fázi.

Většina povrchově aktivních látek je přítomna ve formě micel, opět ve vodné fázi, a některé monomery jsou rozpuštěny v těchto micelách.

Monomer je tak ve skutečnosti distribuován na tři místa: kapky, vodný roztok (malé množství) a micely. Iniciátor je rozpustný (a tudíž přítomný) ve vodné fázi. Počáteční místo polymerace je opět ve vodném roztoku (jako polymerace v disperzi).

Rostoucí oligomerní řetězec bez volných radikálů bude vytvářet micely s existujícími micelami přidané anionické povrchově aktivní látky. Primární místo polymerace se nyní přesouvá na micely, ve kterých rozpuštěný polymer začíná polymerizovat. S pokračující polymerací (v micelách) se začínají tvořit částice jako při polymeraci v disperzi a distribuce monomeru se postupně posouvá doprava. Polymerace pokračuje růstem částic tak dlouho, až veškerý monomer v kapkách a roztoku není spotřebován. Velikost finálních částic je řízena počtem přítomných micel (tj. počáteční koncentrací povrchově aktivní látky).

2.4.4 Polymerace v plynné fázi

Při polymeraci v plynné fázi je monomer přiváděn v plynné fázi a přichází do kontaktu s katalyzátorem, naneseným na pevném loži. Procesy v plynné fázi umožňují snadný odvod reakčního tepla, jsou zde nízké emise a odpady, a nejsou vyžadována žádná dodatečná rozpouštědla. Procesy v plynné fázi nejsou použitelné pro všechny finální výrobky a investiční náklady jsou relativně vysoké, což je částečně způsobeno tím, že v zařízení je pro většinu výrobních postupů nutný vysoký tlak.

V současnosti jsou procesy v plynné fázi používány pouze pro olefiny:

- polyethylén
- polypropylén.

Tento proces je často používán, např. při Ziegler-Nattově polymeraci ethylénu a propylénu, kde se používá katalyzátor, nanesený na inertním oxidu křemičitém, takže reakce probíhá na povrchu. Tento způsob umožňuje kontrolovat stereochemii (zvláště u isotaktického polypropylénu).

2.4.5 Polymerace v roztoku

Při polymeraci v roztoku chemická reakce probíhá v roztoku monomeru v rozpouštědle. Polymerace v roztoku jsou charakteristické na straně jedné dobrým přenosem reakčního tepla, nízkou disperzní viskozitou a malým usazováním na stěnách reaktoru, ale také nízkou kapacitou reaktoru, vysokými náklady na separaci, častým používáním hořlavých a/nebo toxických rozpouštědel a stopami rozpouštědel, které kontaminují výsledný produkt.

Typickými produkty vyráběnými polymerací v roztoku jsou:

- polyakrylonitril
- polyvinylalkohol
- SBR
- BR
- EPDM.

Polymerace v roztoku se účastní monomer + iniciátor + rozpouštědlo. Tento způsob je preferovanou metodou polymerace s růstem řetězce. Rozpouštědlo napomáhá tepelné disperzi a snižuje rychlý nárůst viskozity v reakční směsi.

Polymer může nebo nemusí být rozpustný v rozpouštědle. Např. ve směsi styrén + methanol se polymer vysráží z roztoku (při určité nadkritické molární hmotnosti).

2.4.6 Souhrn výrobních postupů

Většina komerčních polymerů je vyráběna postupy, popsány v kapitolách 2.4.1 až 2.4.5 jedním nebo dalším způsobem, což někdy vede k produktům s odlišnými vlastnostmi pro různé použití. Tabulka 2.2 udává přehled možných způsobů výroby některých významných polymerů.

	PE	PP	PVC	PET	PS	PA
Polymerace v suspenzi	X	X	X		X	
Polymerace v bloku	X	X	(X)	X	X	X
Polymerace v emulzi			X			
Polymerace v plynné fázi	X	X				
Polymerace v roztoku	X					

Tabulka 2.2: Výrobek – technologická matice pro výrobu některých polymerů

3 POLYOLEFINY

3.1 Obecné informace

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002, 15, Ulmann, 2001]

3.1.1 Polyethylen

Polyethylen je celosvětově nejvíce rozšířený vyráběný polymer a každý s ním denně přichází do kontaktu. Od počátku byl PE spojován se světem materiálů, ačkoliv zpočátku jeho význam byl založen na izolacích pro elektrické kabely. V současné době spočívá význam polyethylenu v jeho přirozených vlastnostech, jeho rozsáhle přijatelném použití a jeho rozsáhlém aplikačním potenciálu.

Polyethylen může být vyráběn ve formě měkkých a flexibilních, ale i pevných, tvrdých a odolných výrobků. Lze ho nalézt v předmětech všech rozměrů s jednoduchým nebo složitým designem. Mimo jiné může také být součástí každodenních předmětů, obalů, potrubí a hraček.

Světová spotřeba polyethylenu roste nad hodnoty průměrného ekonomického růstu. Celkové použití ve světě je odhadováno na 62 milionů tun v roce 2001, což je průměrně okolo 10 kg/osobu. V západní Evropě byl v roce 2001 objem použitého polyethylenu přibližně 11 milionům tun (okolo 35 kg/osobu). Tabulka 3.1 ukazuje růst spotřeby polyethylenu v letech 1987-2001.

	1987	1996	2001
Západní Evropa (kt/rok)	6873	9755	11330
Východní Evropa (kt/rok)	2177	1720	3110
Zbytek světa (kt/rok)	24713	38500	49100

Tabulka 3.1: Růst spotřeby polyethylenu

Polyethylenové výrobky stále nahrazují tradiční materiály jako např. papír nebo kovy. Existují tři hlavní typy polyethylenů. Všechny tyto typy jsou používány ve více než 90% všech polyethylenových aplikací.

Polyethylen je vyráběn po celé Evropě; závody jsou obvykle v blízkém okolí rafinerií, které jim dodávají suroviny. Hlavní místa (v západní Evropě) výroby polyethylenu jsou uvedena v tabulce 3.2. Vzhledem ke slučování a zakládání podniků se společnou majetkovou účastí se počet evropských výrobců za několik posledních let snížil. Někteří z evropských výrobců jsou součástí světových společností, vyrábějících polyethylen; ostatní se zaměřují pouze na Evropu. Největší světoví výrobci polyethylenu jsou Dow, ExxonMobil a Equistar, následováni Borealis a Basell. Pouze Equistar nevyrábí polyethylen v Evropě. Kromě těchto čtyř výrobců patří mezi významné výrobce Polimeri Europa, DSM, BP, Resol, Atofina a Solvay, kteří nedávno vytvořili joint-venture s BP.

Země	Počet výrobních míst	Výrobky
Rakousko	1	LDPE, HDPE
Belgie	8	LDPE, HDPE
Finsko	1	LDPE, LLDPE, HDPE
Francie	11	LDPE, LLDPE, HDPE
Německo	11	LDPE, LLDPE, HDPE
Itálie	7	LDPE, LLDPE, HDPE
Nizozemí	2	LDPE, LLDPE, HDPE
Norsko	1	LDPE, HDPE
Portugalsko	1	LDPE, HDPE
Španělsko	5	LDPE, LLDPE, HDPE
Švédsko	1	LDPE, LLDPE, HDPE
Velká Británie	3	LDPE, LLDPE, HDPE

Tabulka 3.2: Hlavní místa výroby polyethylenu v západní Evropě v roce 2001

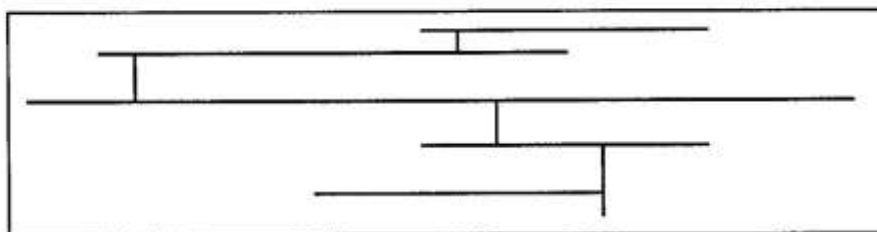
V závislosti na fyzikálně-chemických vlastnostech výrobku jsou rozlišovány různé typy polyethylenů. Rozdílné typy výrobku si vyžadují rozdílné výrobní procesy, kde hlavním rozdílem je hustota konečného výrobku.

3.1.1.1 Polyethylen o nízké hustotě (LDPE)

Polyethylen o nízké hustotě je nejstarší typem polyethylenu. Je vyráběn za použití vysokého tlaku. Je to měkký, pevný a ohebný druh polyethylenu vzhledem k jeho vysoce rozvětvené struktuře. Typická hustota LDPE je mezi 915 a 935 kg/m³. V případě deformace se může vrátit do svého původního tvaru vzhledem k přirozené elasticitě. „Vysokotlaký“ polyethylen vykazuje vyšší index toku tání (MFI), a proto se vyrábí snadněji než jiné typy polyethylenu..

Je používán pro pevné, poddajné předměty jako jsou víka. Byl dlouho používán jako izolační materiál. V současnosti je nejvíce oblíbenou aplikací film, mezi další příklady patří dopravní pytle, balicí materiál a tenké zemědělské příkrývky.

Obrázek 3.1 ukazuje vysoce rozvětvenou molekulární strukturu polyethylenu o nízké hustotě.

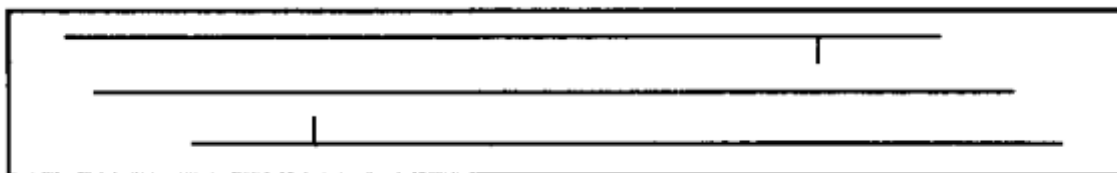


Obrázek 3.1: Molekulární struktura LDPE

3.1.1.2 Polyethylen o vysoké hustotě

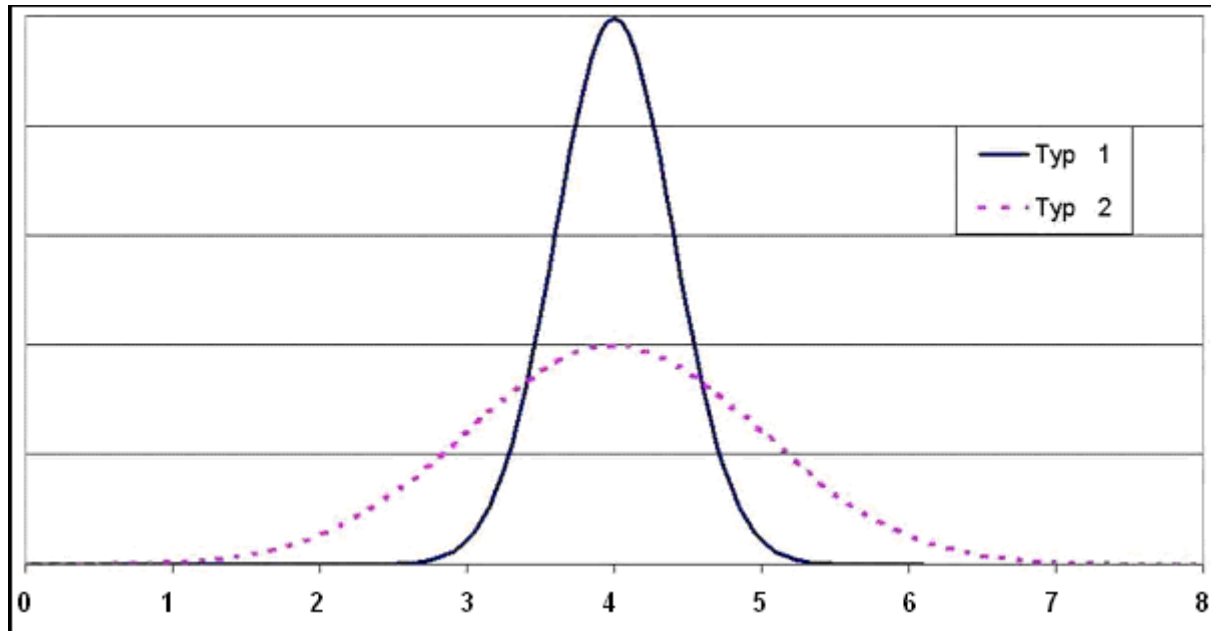
Díky vysoké krystalinitě je vysokohustotní polyethylen nejvíce tvrdý a nejméně ohebný mezi různými typy polyethylenů. HDPE má v molekule minimum postranních řetězců. Proto je hustota vždy vyšší než 940 kg/m^3 . Tuhý a poněkud tvrdý charakter je užitečný pro širokou řadu aplikací.

Obrázek 3.2 ukazuje téměř lineární molekulární strukturu polyethylenu o vysoké hustotě.



Obrázek 3.2: Molekulární struktura HDPE

V souladu s distribucí molekulové hmotnosti jsou rozlišovány dva hlavní typy HDPE, jak je uvedeno na obrázku 3.3. Typ 1, který má úzký pás distribuce molekulové hmotnosti, je používán k výrobě například bedýnek pro ovoce, zeleninu nebo nápoje. Typ 2, který má širší pás distribuce molekulové hmotnosti, může být použit pro výrobu netransparentních lahví, kontejnerů a potrubí. Ačkoliv HDPE je celkem pevný, může také být použit pro výrobu velmi tenkých filmů z polyethylenu typu 2, který je velmi lehký a může praskat.



Obrázek 3.3: Distribuce molekulové hmotnosti HDPE

3.1.1.3 Lineární polyethylen o nízké hustotě (LLDPE)

Lineární polyethylen o nízké hustotě je nejmladším ze všech typů PE. Vypadá podobně jako HDPE, ale má nízkou krystalinitu vzhledem k velkému počtu krátkých řetězců. Z toho

důvodu také má nízkou hustotu (obvykle nižší než 940 kg/m^3). Nicméně PE s hustotou mezi 930 až 940 kg/m^3 je často nazýván MDPE nebo polyethylen o střední hustotě.

LLDPE je používán k výrobě jak ohebných, tak i pevných produktů. LLDPE je často používán ve směsi s jedním z dříve uváděných materiálů k výrobě tenších filmů. Je také používán v obalech, tvořených vícevrstevnými filmy. LLDPE je velmi pevný a zachovává si tvar. Tyto vlastnosti jsou užitečné pro výrobu větších předmětů jako víka.

Obrázek 3.4 ukazuje molekulární strukturu LLDPE s typicky krátkými rozvětvenými řetězci způsobenými specifickými komonomery.



Obrázek 3.4: Molekulární struktura LLDPE

3.1.2 Polypropylen (PP)

[15, Ullmann, 2001, 16, Univerzita ve Stuttgartu, 2000]

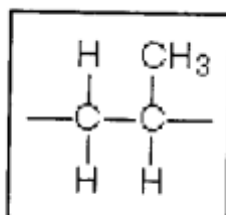
Polypropylen (PP) je jeden z ekonomicky nejdůležitějších termoplastických materiálů. Výroba v roce 2002 dosáhla v západní Evropě přibližně 8000 kt. Rozvoj výroby polypropylenu v západní Evropě v letech 2000-2002 je uveden v tabulce 3.3. Polypropylen je používán v extrémně široké škále aplikací, ať už průhledný nebo obarvený pigmenty, jako jsou obaly na potraviny, tkaniny, automobilové součásti, lékařské přístroje a spotřební zboží.

Rok	2000	2001	2002
Objem výroby	7004kt	7230kt	7805kt

Tabulka 3.3: Výroba polypropylenu v západní Evropě v letech 2000-2002

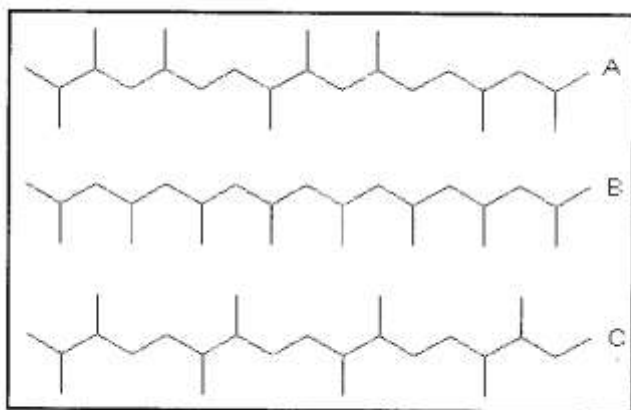
Podobně jako polyethylen je polypropylen vyráběn v celé Evropě, v mnoha případech dokonce i na stejných místech a těmi samými výrobci.

Vlastnosti polypropylenu jsou rozhodně určeny použitou polymerací a použitými katalyzátory. Jak je vidět na obrázku 3.5, základní jednotka PP se skládá ze tří uhlíků a šesti vodíkových atomů.



Obrázek 3.5: Základní jednotka polypropylenu

PP je lineární polymer a je klasifikován jako polyolefin. Charakteristická je methylová skupina (CH_3). V závislosti na prostorovém uspořádání těchto skupin k hlavnímu $-\text{C}-\text{C}-$ řetězci existuje jedno rozlišení mezi ataktickým PP (aPP) s nepravidelným uspořádáním CH_3 , izotaktickým PP (iPP) s CH_3 skupinami na jedné straně uhlíkového řetězce a syndiotaktickým PP (sPP) se střídavým uspořádáním CH_3 jak je uvedeno na obrázku 3.6. Vzájemně rostoucí takticitata (pravidelnost CH_3 uspořádání) vede k vzrůstu stupně krystalinity, teploty tavení, pevnosti v napětí, pevnosti a tvrdosti.



Obrázek 3.6: Molekulární struktura polypropylenu

- A) ataktický polypropylen
- B) izotaktický polypropylen
- C) syndiotaktický polypropylen

Izotaktický polypropylen se v současné době těší velkému zájmu průmyslu (stupeň krystalinity je 40 až 60%). Nekrystalinický ataktický PP je používán jako elastomerní součást v PP kopolymerech. Výroba syndiotaktického PP se v poslední době stala možnou díky pokroku ve výzkumu katalyzátorů. Je charakterizován vysokou ohebností, ačkoliv krystalizuje pomaleji a v tom samém rozsahu jako iPP.

PP vykazuje stěží nějaké praskání namáháním, je křehký jako homopolymer, ačkoliv je odolný ve směsích polymeru, má vysokou rozměrovou stabilitu pod vlivem tepla než PE a není odolný vůči oxidaci. Parametry jako stupeň krystalizace, rozmezí tavení, pevnost v napětí, pevnosti a tvrdosti rostou se vzrůstajícím izotaktickým uspořádáním. PP má komplexní strukturu, jsou stanoveny čtyři různé superstruktury. Zavedení kyslíku a vysokoenergetické vyzařování vede ke křehkosti a rozkládání PP. Přírodní PP je celkem transparentní (PP filmy jsou např. velmi průhledné), není odolný bez stabilizace vůči UV záření, je hydrofobní, chemicky odolný vůči kyselinám (s výjimkou oxidujících kyselin), louhům, roztokům solí, rozpouštědla, alkoholu, vodě, ovocným šťávám, mléku tak jako olejům, mazivům a detergentům. PP není odolný vůči aromatickým a chlorovaným uhlovodíkům, benzenu, benzínu a silným oxidovadlům.

Polypropylen má poněkud vysoký bod tání, nízkou hustotu, dobrou tuhost a pevnost. Tyto vlastnosti závisí na stupni a typu krystalinity a hladině komonomeru, který je zabudován uvnitř produktu. Polypropylenové výrobky se mohou skládat z pryže pro úpravu jejich

nízkoteplotních vlastností nebo z minerálních plnidel pro zvýšení tuhosti a rozměrové stability.

3.2 Používané procesy a techniky ve výrobě polyolefinů

[2, APME, 2002, 16, Univerzita ve Stuttgartu, 2000]

3.2.1 Alternativní výroby

3.2.1.1 Výroba polyethylenu o nízké hustotě

Vysokotlaká výroba LDPE je velmi obecná a základní postup je stejný u různých společností. Hlavní změna je v typu reaktoru, trubkový reaktor versus autokláv. Volba mezi trubkovým reaktorem nebo autoklávem je hlavně určována typem žádaného produktu. V principu je výroba v trubce, preferována při výrobě pryskyřic s dobrými optickými vlastnostmi, zatímco výroba v autoklávu může vyrobit pouze dobře extrudovanou pryskyřici a homogenní kopolymer. Obecně produkty mohou být vyráběny oběma technologiemi. Konverze ethylenu dosahuje v trubkovém procesu obvykle vyšších hodnot než v autoklávu, nicméně vzhledem k obvykle nižším provozním tlakům v autoklávu může být konečná spotřeba energie na tunu vyrobeného polyethylenu stejná pro oba procesy. Důležitými faktory, které ovlivňují hladinu konverze a také spotřebu energie, jsou:

- distribuce molekulové hmotnosti (MWD) vyráběné polyethylenové pryskyřice: výrobky s širším pásem MWD jsou vyráběny při vyšších hladinách konverze než výrobky s úzkým pásem MWD
- přenos tepla: v trubkovém reaktoru může konverze ethylenu dále narůstat při uchování požadované kvality výrobku vzhledem k zvětšující se schopnosti přenosu tepla (vzrůstající oblast výměny tepla s prodlužováním reaktoru a/nebo zlepšení koeficientu přenosu tepla)
- systém iniciace: optimalizace systému iniciace může vést k vyšším konverzím při stejných vlastnostech výrobku. Výroba v autoklávu je obvykle prováděna s organickým iniciátorem. V trubkové aparatuře může být manipulováno pouze s kyslíkem, peroxidy/kyslíkem nebo pouze s peroxidy jako iniciátory. Trubkové reaktory, pracující s peroxidy jako iniciátorem, obvykle dosahují vyšší konverze než reaktory, používající pouze kyslík jako iniciátor. Zavedení anorganických iniciátorů bude vyžadovat použití uhlovodíkových rozpouštědel jako nosičů peroxidu pro vstříkávání iniciátoru.

Výběr procesu (trubkový reaktor nebo autokláv) a stav použité technologie bude ovlivňovat konverzi, potřebný provozní tlak a také spotřebu energie, nicméně vzorek produktu a požadavky na kvalitu konečného výrobku mohou mít dokonce i silnější vliv na tyto parametry. Rozdíl v konečném použití a MWD požadavky na kvalitu mohou snadněji vést k rozdílu 20% v konverzi a také požadavcích na energii mezi vyrobenými pryskyřicemi. Rozdíly ve výrobní směsi a cílech kvality mohou být snadno vysvětleny 10% odchylkou ve spotřebě energie pro zařízení, používající stejnou technologii a hardware.

3.2.1.2 Výroba lineárního polyethylenu o nízké hustotě

Hlavními výrobními procesy LLDPE jsou procesy v plynné fázi a v roztoku. V Evropě je poměr mezi procesy v plynné fázi a v roztoku zhruba 60 ku 40. Volba procesu je založena na následujících faktorech:

- požadovaných vlastnostech výrobku
- volbě α -olefinů
- hustotě výrobku
- unimodálnímu nebo bimodálnímu rozložení molekulové hmotnosti
- dostupnosti technologie
- celkové ekonomice.

Proces v plynné fázi je preferovaným procesem výroby polymerů z 1-butenu jako komonomeru, zatímco proces výroby v roztoku pro výrobu produktů, založených na 1-oktenu jako komonomeru. 1-hexen může být jednoduše použit v obou procesech. Pryskyřice z 1-hexenu a z 1-oktenu mají lepší mechanické vlastnosti než pryskyřice 1-butenu.

Při výrobě v plynné fázi zůstane polymer v tuhé fázi, protože monomer a komonomer jsou používány jako plynný přenašeč k udržení fluidní vrstvy a odvodu tepla. Požadavek na pevný stav limituje maximální provozní teplotu a nižší hustotu polymeru. Nejnovější generace procesů v plynné fázi může být prováděna kondenzací, která výborně zlepšuje výměnu tepla a výkonnost reaktoru. Pro tento účel je komonomer (1-hexen) a/nebo „kondenzovatelné“ rozpouštědlo (v tomto případě hexan) přidáván do výroby. Při kondenzaci těchto složek v recyklační smyčce je kapacita výměny tepla značně zvýšena. Výroba LLDPE v plynné fázi může také být výrobou HDPE (kapitola 3.2.3.2).

Při výrobě v roztoku je polymer rozpuštěný ve fázi rozpouštědlo/komonomer. Vyšší α -olefiny utváří dobrou směs s rozpouštědly z řady uhlovodíků (typicky pro C6-C9), zatímco použití 1-butanu jako komonomeru může vyžadovat vyšší provozní tlak k zajištění jednofázových podmínek. Výroba v roztoku je velmi všestranná, co se týče hustoty polymerů. Reaktory obvykle pracují adiabaticky, ačkoliv je možné zahrnout do reaktorového systému cirkulační chladiče. Použití chladičů zlepší poměr polymer: rozpouštědlo na výstupu z reaktoru, a tak se sníží potřebná energie k vypařování rozpouštědla. Dosažitelný poměr rozpuštěného polymeru je limitován maximální provozní teplotou katalytického systému, schopnosti výměny tepla a maximální povolenou provozní viskozitou. Provozní viskozita nemusí negativně ovlivnit míchání v reaktoru a/nebo schopnost přenosu odstraňovaného tepla.

Požadovaný fyzikální stav polymeru v reaktoru, tuhá fáze nebo rozpuštěný v rozpouštědle, vyžaduje dva kompletně rozdílné provozní teplotní režimy v reaktoru, buď nízký bod tání polymeru pro výrobu v plynné fázi nebo vyšší pro výrobu v roztoku. Rozdíl v provozní teplotě v reaktoru má za následek rozdíly ve výkonnosti reaktoru, požadovaném objemu a změny výrobku v čase. Výroba v roztoku má menší reakční objem a změny produktu v čase.

Oba procesy mohou produkovat unimodální a bimodální rozložení molekulové hmotnosti. Bimodální MWDs může být vyráběn v dvojitéch reaktorových systémech, závisících na technologii katalýzy, ačkoliv někteří majitelé licencí nyní požadují jednoduchý reaktor, s bimodální katalytickou kapacitou. Dvojitě reaktorové systémy jsou energeticky nákladné a budou vyžadovat více nákladů a vzroste kontrolní složitost.

Výroba v plynné fázi je široce dostupná a je nabízena několika dodavateli technologií, jmenovitě Univation, BP Basell, etc. Pořízení výrob v plynné fázi je zpravidla obecnou a patentově chráněnou informací o kondenzačním režimu, dvojitým reaktorovým provozu, katalytickém systému, atd.

Výroba v roztoku je méně obecná. Společnosti, vlastníci silné technologické zázemí ve výrobě v roztoku včetně Mitsui, jsou Nova Chemicals (Scairtech proces), Dow a DSM (Výroba Stamicarbon compact). Rozdíly ve výrobě a výrobních podmínkách jsou považovány za chráněné informace.

3.2.1.3 Výroby polyethylenu o vysoké hustotě

Výroba v suspenzi a výroby v plynné fázi jsou dvěma hlavními kategoriemi výrob polyethylenu o vysoké hustotě HDPE. Procesy mohou být dále děleny do subkategorií:

- Výroba v suspenzi v míchaných reaktorech s uhlovodíky C5 až C9 jako rozpouštědly
- Výroba v suspenzi v reaktorech se smyčkou a s hexanem jako rozpouštědlem
- Výroba v suspenzi v reaktorech se smyčkou a s isobutanem jako rozpouštědlem
- Výroba v plynné fázi s reaktorem s fluidním ložem
- Kombinovaná výroba v suspenzi a v plynné fázi, skládající se z reaktoru se smyčkou, s propanem jako rozpouštědlem v sériích s reaktorem s fluidním ložem.

Hlavní rozdíly mezi výrobami a výrobky, vyráběnými těmito procesy, jsou ve vztahu k:

- Použitému režimu chlazení. Vypařování a kondenzace rozpouštědla, vnější chlazení smyčky, chlazení toku recyklovaného plynu, potenciálně kombinováno s kondenzovatelným rozpouštědlem
- Mono nebo duálnímu reaktorovému systému
- Poměru míchání polymerů vyráběných v primárním a sekundárním reaktoru
- Schopnosti odstraňování polymerních vosků
- Použitému katalytickému systému: katalyzátory Ziegler-Natta, katalyzátory s chromem nebo metallocenem
- Použitému typu rozpouštědla: rozsahy od superkritického propanu k C9 rozpouštědlům

Výběr výroby pro nově navržené zařízení bude záviset na nejlepší kombinaci účinnosti výroby a schopnosti míchání produktu. To se může lišit od výrobce k výrobcu.

Existuje rozsáhlý výběr výrobních technologií pro výrobu HDPE a zahrnuje společnosti jako Asahi, Basell, Borealis, BP, Chevron/Phillips, Solvay, Univation a další.

3.2.2 Polyethylen o nízké hustotě

Pro výrobu LDPE jsou používány dva typy reaktorů, buď míchaná nádoba (autokláv) nebo trubkový reaktor. Autokláv pracuje adiabaticky. Trubkový reaktor je chlazen vodním pláštěm. Autokláv má poměr délky ku průměru (L/D) mezi 4 a 16. Trubkový reaktor má poměr L/D nad 10000. Rozsah vnitřního průměru vysokotlakých trubek, používaných pro trubkové reaktory, je mezi 25 a 100 mm. Rozsah provozního tlaku v autoklávu je mezi 100 a 210 MPa

(1000-2100 barů) a trubkového reaktoru je mezi 200-350 MPa (2000-3500 barů). Základní schéma výroby LDPE je znázorněno na obrázku 3.7.

I přes používané rozdílné typy reaktorů jsou výroby v autoklávu a trubkovém reaktoru velmi podobné. Dva typy reaktorů, vyrábějící produkty s rozdílnou molekulovou strukturou, jsou proto používány v různých aplikacích dle výrobku.

Moderní krakovací jednotky vyrábějí ethylen dostatečné čistoty pro použití ve vysokotlaké výrobě bez potřeby dalšího čištění. Vyrobený ethylen je normálně dodáván do vysokotlakého zařízení dálkovým potrubím. V případě, že je vysokotlaké zařízení umístěno na stejném místě jako krakovací zařízení, může být ethylen dodáván přímo z něho.

Provozní tlak se pohybuje mezi 1 až 10 MPa. První kompresor (primární nebo středotlaký kompresor) zvyšuje tlak ethylenu na 20-30 MPa. Počet kompresních kroků závisí na tlaku ethylenu, který je dodáván do zařízení. Jestliže je tento tlak nad 3 MPa, primární kompresor má dvě kompresní fáze. Protože plynný ethylen je používán jako chladnější lázeň pro teplo vzniklé exotermní reakcí, není plynný ethylen totálně konvertován na polymer v reaktoru. Nezareagovaný plyn je vracen zpět do procesu. Recyklovaný ethylen je smíchán s čerstvým ethylenem na výstupu prvního kompresoru. Spojené plynné proudy jsou vedeny do sání vysokotlakého kompresoru. Tento kompresor zvyšuje tlak v reaktoru na 150-350 MPa ve dvou fázích. Procesní plyn je chlazen chladicí vodou a/nebo ochlazenou vodou mezi dvěma kompresními kroky.

Aby byly modifikovány vlastnosti polymeru, jsou měněny různé iniciační systémy a činidla přenosu řetězce (modifikátor). Typickými iniciátory jsou kyslík nebo organické peroxidy. Pro kontrolu rozložení molekulové hmotnosti vyráběných polymerů jsou přidávány do nástřiku monomeru polární modifikátory (aldehydy, ketony nebo alkoholy) nebo alifatické uhlovodíky.

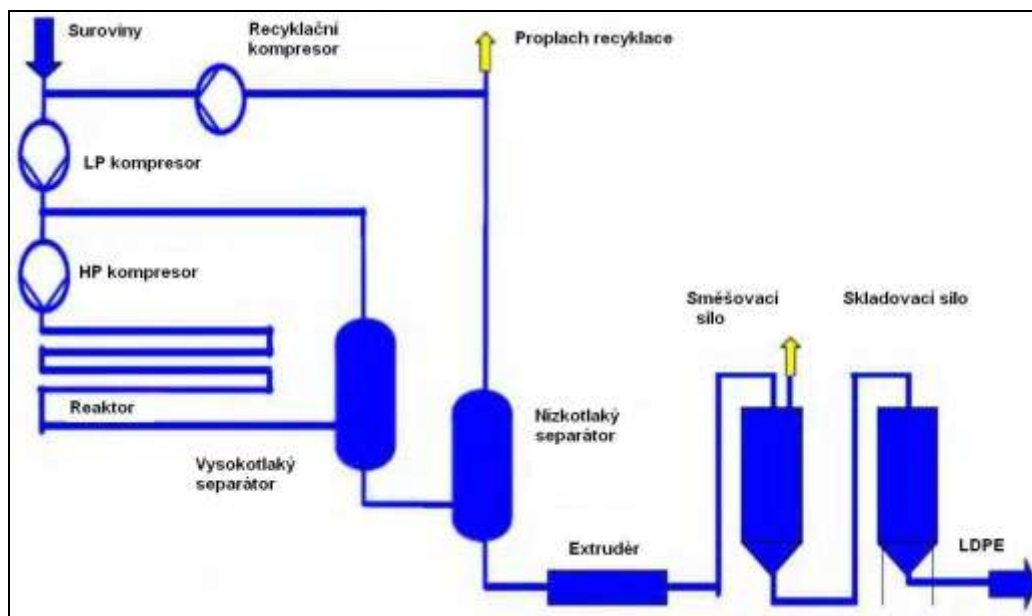
Reaktor je chráněn pojistným zařízením, které garantuje okamžité vypuštění obsahu reaktoru v případě nekontrolovatelné reakce. Nekompatibilní reakce ethylenu způsobuje ostrý nárůst tlaku a teploty. Tento ostrý nárůst zaktivuje nouzový pojistný systém. Protože je požadována rychlá odezva nouzového pojistného systému reaktoru, je uvolněn obsah reaktoru do atmosféry.

Provozní tlak je kontrolován ventilem na výstupu z reaktoru. Tlak je redukován vysokotlakým ventilem z reakčního tlaku 25-30 MPa. Protože se směs ethylen a polymer ohřívá díky redukcí tlaku (tzv. reverzní Joule-Thomsonův efekt), je reakční směs chlazená ve výměníku tepla na výstupu z reaktoru. Polymer a nezareagovaný plyn jsou oddělovány v prvním separátoru (HPS nebo vysokotlaký separátor) pracujícím při 25-30 MPa. Nezareagovaný plyn z HPS je potom chlazen chladicí vodou v sérii chladičů. Část exotermního tepla reakce může být využita v této části pro výrobu nízkotlaké páry. Tuto páru lze využít uvnitř zařízení, čímž se výrazně zlepší energetická účinnost procesu. Obvykle je každý chladič následován menším separátorem, ve kterém jsou odstraněny z recyklovaného plynu voskovité oligomery. Ačkoliv je z polymeru odstraněna většina nezareagovaného plynu z HPS, je nutná další poslední separace k téměř úplnému odstranění (< 1% hm) rozpuštěného plynu z roztaveného polymeru. Tento separační krok se provádí v nízkotlakém separátoru (LPS, takzvaném násypka pro extruzi), při provozních tlacích nižších než 0,15 MPa. Tlak při tomto separačním kroku je kompromisem mezi nízkou hladinou zbytkového monomeru ethylenu v konečném výrobku a energetickými úsporami při kompresi. Plyn, separovaný z polymeru, je v druhém separačním

roku také vrácen zpět do procesu. Je stlačován v několika stádiích nad tlak dodávaného čerstvého ethylenu. Malý postranní tok je poslán zpět do krakovací jednotky nebo do čistící jednotky k omezení tvorby nečistot ve výrobě.

Nízkotlaký separátor (LPS) je ve většině případech vestavěn přímo nad horký tavící vytlačovací extrudér. Polymer je přiváděn přímo na tento horký tavící vytlačovací extrudér a peletizován pod vodou v peletizéru. V případě potřeby dle aplikace výrobku mohou být do roztaveného polymeru přidávána aditiva ve výtlačném lisu. Po peletizaci je produkt sušen, přechodně skladován a testována jeho kvalita. V případě potřeby je produkt smíchán ve speciálně navržených zásobnících pro vyrovnání malých změn ve kvalitě, ke kterým dochází během polymerizace. Během přechodného skladování je produkt odplyněn vzduchem, aby byly odstraněny poslední zbytky ethylenu z produktu. Jestliže jsou použity vyšší tlaky v LPS, odplynění horkých tavících výtlačných extrudérů může být použito k odstranění zbytků ethylenu z produktu. Po kontrole kvality, odplynění a smíchání je produkt pneumaticky dopraven do skladovacích zásobníků nebo přímo poslán k balení nebo hromadění na úložné plochy.

Vzhledem k tomu, že se používají vysoké provozní tlaky, je potřeba speciálního vybavení. Nejdůležitější provozní charakteristiky a podrobnosti projektů jsou považovány za chráněné informace. Projektované údaje pro reaktory počítají s tlustostěnnými nádobami a trubkami. Vysoký tlak vyžaduje použití kompresorů s vratným pohybem elementu a čerpadla s vratným pohybem. Nejvíce obvyklým a nejdůležitějším kompresorem, používaným ve vysokotlakých procesech, je vysokotlaký kompresor, často zvaným hyperkompresor. Ztráty plynu, které vznikají v těchto kompaktních strojích únikem plynu přes pístové kroužky válců, jsou recyklovány uvnitř LDPE výroby.



Obrázek 3.7: Výrobní schéma LDPE výroby

3.2.2.1 Reakce v autoklávu

Autokláv má míchadlo k zajištění dobré kvality míchání a chová se jako adiabatický CSTR (kontinuálně míchaný reaktor). Objemy autoklávů se mohou pohybovat mezi 250 litry (reaktory ze 60.let) až 1500 litrů u nejnovějších reaktorů. Doba zdržení se pohybuje mezi 30-

60 sekundami podle použité technologie. Ve většině technologií je elektrický motor, ovládající míchadlo, vystaven uvnitř na hlavě reaktoru. Ethylen, vstupující do reaktoru, je použit ke chlazení motoru.

Prodloužená forma reaktoru je požadována na základě výrobních požadavků (reaktor je zhotoven z tlustých stěn). Poměr délka/průměr (L/D) autoklávu je také určen dle požadovaných vlastností produktů. Delší autoklávy dovolují rozšíření teplotního profilu podél délky reaktoru dělením reaktoru do mnohonásobných zón. Použitím různých teplotních profilů lze ovlivňovat vlastnosti produktu. Reakční teplota je kontrolována v každé teplotní zóně nástřikem stanoveného množství organických peroxidů, které slouží jako iniciátory. Tyto iniciátory se rozkládají vlivem teploty a vytvářejí volné radikály, které spouštějí polymerační reakci. K udržení teploty na nastavené hodnotě se používají různé typy iniciátorů. Je důležité, aby iniciátory byly kompletně spotřebovány před tím, než opustí reaktor v proudu plynu. Jestliže reaktor opustí nadměrné množství volných radikálů, polymerizace může pokračovat mimo reaktor. Tyto případy způsobují poruchy ve výrobě a mají za následek špatnou kvalitu výrobků. Iniciátory jsou rozpuštěny v uhlovodíkových rozpouštědlech. Tento roztok je vstříkovan postranními otvory ve stěně nádoby. Některé technologie také používají tyto postranní otvory ke vstříkování kontrolovaného množství plynného ethylenu. Chlazení tímto plynem je používáno ke kontrole teploty v reaktoru. Provozní teploty v autoklávech se pohybují mezi 180 až 300°C. Stěny reaktoru jsou také vybaveny otvory pro instalaci termočlánků a tlakových pojistných ventilů.

Při vysokotlaké polymeraci ethylenu je používán čerstvý ethylen jako odpadní lázeň pro teplo, vznikající exotermní polymerací. Konverze na polymer za adiabatických podmínek je vypočítána podle následující rovnice:

$$\text{Konverze (\%)} = 0,0075 * (\text{reakční teplota} - \text{teplota přiváděného ethylenu})$$

3.2.2.2 Trubkový reaktor

Komerční trubkové reaktory obsahují trubky o celkové délce mezi 1000 a 2500 metry. Jsou konstruovány z vysokotlakých trubek, každá je 10 až 15 metrů dlouhá, v hadci v betonovém poli. V 60. letech byl vnitřní průměr vysokotlakých trubek omezen na 25 mm. Současný vývoj v metalurgii vysoce pevných materiálů dovoluje výrobu vysokotlakých trubek s vnitřním průměrem (ID) nad 100 mm. Tyto vysokotlaké trubky mají poměry $D_{\text{VNĚJŠÍ}}/D_{\text{VNITŘNÍ}}$ od 2,1 do 2,5. Termočlánky jsou instalovány podél celé délky reaktoru pro sledování rozvoje polymerace. Stejně jako v autoklávu jsou vstupy iniciátoru, čerstvého ethylenu a tlakových pojistných ventilů umístěny na vybraných místech podél reaktoru.

První část reaktoru je používána pro přehřev. Teplota ethylenu musí být dostatečně vysoká pro spuštění reakce. Zatímco v autoklávu jsou používány jako iniciátory pouze organické peroxidy, v trubkovém reaktoru je používán také kyslík (vzduch) ke generování volných radikálů potřebných pro iniciaci polymerace. Iniciační teplota se proto může pohybovat od 140°C (peroxidy) do 180°C (kyslík). Pokud je kyslík použit jako iniciátor, je vzduch přidáván do ethylenu v části procesu za nižšího tlaku. V případě použití peroxidu jako iniciátoru je přidané množství kontrolováno seřízením rychlosti vysokotlakého čerpadla. Kontrola teploty polymeru nedává dostatek volnosti pro přizpůsobení vlastností polymeru. Proto je nutné přidat činidlo na přenos řetězce (modifikátor). Obvykle se používají polární modifikátory (aldehydy, ketony nebo alkoholy), zatímco při vysokých polymeračních teplotách jsou používány dokonce i obvykle méně aktivní alifatické uhlovodíky.

Vstřikováním iniciátoru nebo směsi ethylen/vzduch na různých místech v reaktoru vzniká řada zón s vyšší teplotou (tak zvané píky), následované chladicími zónami, ve kterých je reakční teplo odváděno ze směsi ethylen/polymer. Tyto teplotní píky/chladicí cykly se mohou několikrát opakovat podél celé délky reaktoru. V trubkovém reaktoru je vyšší rychlost konverze na polymer než autokláv, protože v trubkovém reaktoru je větší přestup tepla přes stěny reaktoru. Jsou dosahovány rychlosti konverze až do 36% (autokláv dosahuje průměrně 20%). Konverze na polymer ovlivňuje vlastnosti produktu. Při vyšších rychlostech konverze vzrůstá stupeň rozvětvení.

Exotermní teplo může být regenerováno z reaktoru přes chladicí plášť. Tímto způsobem může být vyráběna nízkotlaká pára. Tvorba páry může z trubkového reaktoru udělat účinného výrobce nízkotlaké páry. Moderní vysokotlaká zařízení používají uzavřené vodní chladicí systémy k minimalizaci dodávek čerstvé vody pro chladicí účely. Současně úprava chladicí vody poskytuje maximální ochranu proti korozi vysoce pevných materiálů používaných ve výrobě.

3.2.2.3 Technické parametry

Typ výrobku	LDPE	LDPE
Typ reaktoru	Trubkový reaktor	Autokláv
Mechanické rozměry	Vnitřní průměr potrubí: 25-100 mm L/D ~ 10000 – 50000	Objem: 250-1500 litrů
Provozní tlak	200-350 MPa	100-250 MPa
Provozní teplota	140-340°C	180-300°C
Iniciátory	Kyslík a/nebo organické peroxidy 0,2-0,5 g/kg PE	Organické peroxidy 0,2-1 g/kg PE
Konverze na polymer	Až 36%	Až 20%
Běžná maximální kapacita zařízení	300000 t/rok	200000 t/rok

Tabulka 3.4: Technické parametry LDPE

3.2.2.4 Další polymery na bázi ethylenu, vyráběné vysokotlakým způsobem

Vedle LDPE existují některé další umělé hmoty vyráběné stejnou vysokotlakou technologií:

- Kopolymery ethylen-vinylacetát (EVA)
- Kopolymery ethylen-kyselina akrylové (EAA)
- Kopolymery ethylen - methakrylová kyselina (EMA)
- Vícestupňový lineární polyethylen o nízké hustotě (LLDPE)
- Polyethylen o velmi nízké hustotě (VLDPE)
- Polyethylen o ultra nízké hustotě (ULDPE).

K výrobě těchto typů polymerů (vysokotlakými způsoby) je potřeba další investice, např. ochrana proti korozi, zajištění dostatečné kapacity chlazení, extrudér a výrobní jednotky pro recyklaci komonomerů zpátky do výrobního procesu po čištění.

EVA kopolymery jsou nejvíce vyráběnými polymery. Celkový evropský trh LDPE kopolymeru je odhadován na 720 kt/rok. Objem EVA kopolymerů je 655 kt/rok, ze kterých 450 kt je více než 10% hmotnostních VA).

Více informací o kopolymerech naleznete v kapitole 3.3.2.

3.2.3 Polyethylen o vysoké hustotě

Existují dva hlavní typy procesů, které se používají pro výrobu polyethylenu o vysoké hustotě (HDPE), jak typ 1 (úzký pás rozložení molekulové hmotnosti), tak typ 2 (široký pás rozložení molekulové hmotnosti). HDPE lze vyrábět těmito procesy:

- Výroba v suspenzi
- Výroba v plynné fázi

Kromě těchto dvou procesů může být typ 1 vyráběn procesem v roztoku.

HDPE procesy obvykle používají buď Zieglerův typ katalyzátoru (založen na titanu) nebo Phillipsův typ (založen na chrómu). V poslední době byly uvedeny do výroby také metalocenní katalyzátory. Obecně je Zieglerův katalyzátor používán ve všech těchto procesech k výrobě typu 1 HDPE. Reaktor se smyčkou, který používá isobutan jako rozpouštědlo, a reaktor pro plynnou fázi může být provozován při vyšších teplotách než STR proces v suspenzi, používající vysokovroucí rozpouštědlo. První dva procesy jsou proto vhodnější pro výrobu typu 2 HDPE použitím katalyzátoru na bázi chrómu.

Výroba v reaktoru se smyčkou a v reaktoru pro plynnou fázi obvykle mají jenom jeden reaktor, zatímco procesy STR mají dva a více reaktorů k dosažení přiměřené kapacity zařízení a mají schopnost vyrábět typ 2 HDPE (široký pás rozložení molekulových hmotností) s použitím Zieglerova katalyzátoru.

Komonomer (1-buten, 1-hexen) je používán ke kontrole hustoty polymeru a vodík je používán ke kontrole molekulové hmotnosti. V porovnání s výrobou v plynné fázi jsou procesy v suspenzi omezeny svou schopností vyrábět polyethylen o nízké hustotě, protože rozpustnost polyethylenu v rozpouštědlech vzrůstá se snižující se hustotou polymeru. Rozpuštěný polymer v rozpouštědle způsobí vysokou viskozitu a vzrůstá riziko zanášení reaktoru a souvisejících zařízení. Rozpustnost v hexanu je vyšší než v isobutanu. Proces v plynné fázi nezpůsobuje problémy s rozpuštěným polymerem a může proto vyrábět HDPE a LLDPE použitím různých typů katalyzátorů.

Přehled procesů a parametrů HDPE je uveden v tabulce 3.5.

Tradičně jsou katalyzátory na bázi chrómu používány v reaktoru se jednoduchou smyčkou a reaktoru pro plynnou fázi k výrobě HDPE výrobků typu 2 (široký pás rozložení molekulových hmotností), zatímco Zieglerův katalyzátor je používán pro výrobky s úzkým pásem rozložení molekulových hmotností (typ 1 HDPE). Ačkoliv v procesech s nejméně dvěma reaktory v kaskádě je možné kontrolovat rozložení (rozšíření) molekulových hmotností a rozložení komonomeru v konečném výrobku, každý reaktor pracuje za jiných podmínek. Produkty, vyrobené tímto způsobem, jsou obvykle označovány jako bimodální a jsou obecně považovány, že mají lepší vlastnosti než unimodální výrobky o stejné hustotě a molekulové

hmotnosti. Obzvláště míchané vsádkové reaktory, ale také reaktory se smyčkou, jsou používány pro výrobu bimodálního HDPE.

Typ procesu	Typ reaktoru	Počet reaktorů	Rozpouštědlo	Katalyzátor	HDPE typ 1	HDPE typ 2	
Suspenze	STR	Jeden	C5-C8	Ziegler	Ano	Ne	
		Kaskáda	C5-C8	Ziegler	(Ano)	Ano	
	Se smyčkou	Jeden	C5-C8	Ziegler	Ano	Ne	
		Jeden	Isobutan	Phillips	Ne	Ano	
		Jeden	Isobutan	Ziegler	Ano	Ne	
		Kaskáda	Isobutan	Ziegler	(Ano)	Ano	
Plynná fáze	FBR	Jeden	-	Ziegler	Ano	Ne	
		Jeden	-	Phillips	Ne	Ano	
		Kaskáda	-	Ziegler	(Ano)	Ano	
	Kombinace suspenze/plynná fáze	Se smyčkou/ FBR	Kaskáda	Propan	Ziegler	(Ano)	Ano
Roztok	STR		C6-C9		Ano	Ne	

Tabulka 3.5: Přehled HDPE procesů

Výroba v duálním reaktoru, skládajícím se ze smyčky a pracující se superkritickým propanem, následovaný reaktorem s fluidním ložem pro plynnou fázi, byla vyvíjena speciálně pro výrobu bimodálního polyethylenu. Tato kombinace reaktorů poskytuje flexibilitu, jak k rozšíření rozložení molekulových hmotností, tak k nízké hustotě vyrobeného PE, tudíž rozšiřuje dostupné provozní rozmezí, pokud se týká požadavků na hustotu konečného bimodálního výrobku, aby se pokryl celý rozsah od LLDPE k HDPE.

Nevýhodou procesů v suspenzi je rozpouštědlo, obsažené v suspenzi, vycházející z reaktoru, které musí být odděleno od práškovitého polymeru a vyčištěno před jeho recyklací zpět do reaktoru. Tento provozní krok je komplikovanější a nákladnější než odpovídající recyklační systém pro výrobu v plynné fázi. Použití lehkého rozpouštědla (isobutan, propan) umožňuje separaci většiny rozpouštědla přímým rozprášením suspenze z reaktoru, které není proveditelné u těžších rozpouštědel vzhledem k vyššímu bodu varu.

3.2.3.1 Reakce v suspenzi

3.2.3.1.1 Míchaný reaktor

V minulosti bylo vyvinuto několik variant procesu v suspenzi založených na použití Zieglerova katalyzátoru. V novějších zařízeních bylo nutno zařadit stupně čištění pro odstranění zbytků katalyzátoru z výrobku. Vzhledem ke vzrůstající aktivitě katalyzátorů lze v současné době tento stupeň odstranit. Moderní zařízení na míchání suspenze obvykle používají jako rozpouštědlo hexan. Některá starší zařízení používají těžší uhlovodíky, což často vyžaduje nastříkávání páry pro odstranění rozpouštědla z polymeru.

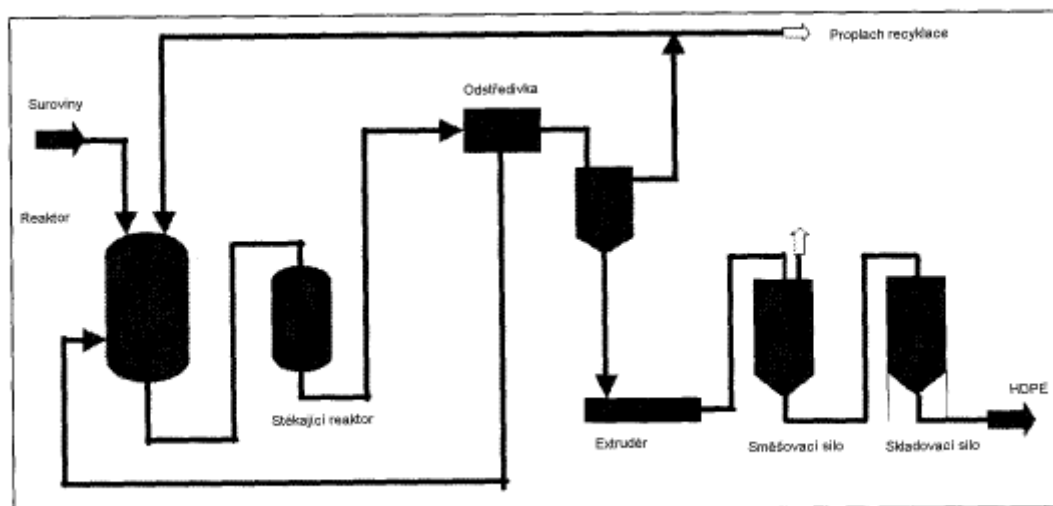
Obrázek 3.8 ukazuje blokové schéma moderního STR procesu v suspenzi. Pouze jeden reaktor je znázorněn v blokovém schématu, ačkoliv je možné zapojení několika reaktorů. Tlak

v reaktorech je mezi 0,5 až 1 MPa, což umožňuje konstrukci velkého reaktoru s objemem nad 100 m³. Reakční teplota je mezi 80 až 90°C, jako rozpouštědlo je použit hexan.

Hlavní nástřik do reaktoru se skládá z recyklovaného rozpouštědla. Proud ethylenu a komonomeru prochází čistícími loži, kde se odstraňují zbytky katalytických jedů. Kontrolované množství ethylenového monomeru, komonomer a vodík stejně jako suspenze směsi katalyzátoru/kokatalyzátoru (alkyl hlinitý) je přidáváno do reaktoru. V následujícím reaktoru je většinou úplně spotřebován rozpuštěný ethylen. Zbylý ethylen může být regenerován a vrácen zpět do blízké krakovací jednotky nebo použit jako topný plyn.

Koncentrace polymeru v suspenzi je důležitým provozním parametrem. Vysoká koncentrace dovoluje velkou provozní rychlost pro daný objem reaktoru, ale přestup tepla do chladicích plášťů a provoz míchadla v reaktoru se stává obtížnější. Maximální koncentrace polymeru v suspenzi je závislá na mnoha faktorech, např. typu rozpouštědla, velikosti a tvaru zrna, ale zejména na hustotě klusterů polymeru. Koncentrace suspenze polymeru se může pohybovat mezi 15 až 45 hmot.%, ale většinou je mezi 30 až 35 hmot. %.

Po opuštění reaktoru je suspenze polymeru dopravena na odstředivku, která odstraní většinu rozpouštědla. Oddělené rozpouštědlo je vráceno do reaktoru. Na fluidním loži sušárny je polymer sušen v proudu horkého dusíku a zbaven zbývajících rozpouštědla. Rozpouštědlo ve výstupním plynu z fluidního lože sušárny může být kondenzováno a recyklováno. Malý proplach, obsahující hlavně dusík, je odstraněn z fluidního lože recyklačním proudem, aby se zamezilo hromadění lehkého inertního materiálu a katalytických jedů. Tento proplach je obvykle posílán na fléru.



Obrázek 3.8: Výrobní schéma HDPE procesem STR

3.2.3.1.2 Výroba v reaktoru se smyčkou

Reaktor se skládá z dlouhé trubky, vybavené chladicím plášťem, a je uspořádán do uzavřené smyčky, kterou je suspenze čerpána dokola s velkou rychlostí (6 – 10 m/s) přímo zařazeným axiálním čerpadlem. Reaktor se smyčkou byl původně vyvinut k zabránění tvorby nánosů,

keré v míchaném reaktoru způsobují komplikace. Reaktor má vysoký poměr povrchu k objemu, což usnadňuje přestup tepla a dovoluje krátké časy zdržení. Reaktor se smyčkou se obvykle skládá ze čtyř nebo šesti vertikálních trubek s délkou až 50 metrů. Někteří výrobci si vybrali uspořádání smyčky trubek v horizontální pozici.

Typické reakční podmínky jsou 90 – 110°C a 3 – 4,5 MPa. Jako rozpouštědlo se obvykle používá isobutan, který usnadňuje separaci vypařováním v nízkotlaké rozprašovací nádobě a dovoluje vyšší provozní teploty než organická rozpouštědla s dlouhým řetězcem. Po úpravě v čistícím loži pro odstranění katalytických jedů jsou monomer ethylenu, komonomer a recyklované rozpouštědlo zavedeny do reaktoru se smyčkou. Katalyzátor je vyplavován rozpouštědlem ven ze zásobníku do reaktoru se smyčkou. Koncentrace polymeru v reakční suspenzi se může pohybovat od 30 do 50 hmotnostních %. Suspenze je dopravována z reaktoru do sedimentační zóny, kde koncentrace polymeru stoupne nad 55-65 hm. %, a odtud je suspenze potom dodána do rozprašovací nádrže, kde se uhlovodíky vypařují při nízkém tlaku, okolo 0,15 MPa.

Plyny z rozprašovací nádrže jsou filtrovány, stlačeny a vedeny do destilační kolony, kde je nezreagovaný ethylen oddělen od rozpouštědla a komonomeru. Díky vysoké konverzi ethylenu v reaktoru se smyčkou (96-98%) je obohacený proud s ethylenem docela malý a může být částečně recyklován zpět do reaktoru se smyčkou, ale malý proplachovací proud je potřebný ke kontrole hromadění lehkého inertního materiálu. Rozpouštědlo a komonomer z destilace jsou recyklovány zpět do reaktoru poté, co byly na alumině nebo na molekulových sítích odstraněny jedy jako např. voda.

Práškový polymer padá samospádem ze dna rozprašovací nádrže do zahřáté rotační sušárny a potom do proplachovací kolony k odstranění maximálního množství uhlovodíků z práškového polymeru. Potom může být prášek buď gravitací poslán pomocí dusíku do proplachovacího zásobníku nebo přímo převeden dopravním systémem do zásobníku pro prach (odletky). Pneumatický dopravní systém může být buď pozitivní dopravní systém s dusíkem nebo vakuový dopravní systém se vzduchem. V proplachovací koloně a v proplachovacím zásobníku jsou redukovány zbytkové uhlovodíky čištěním pomocí dusíku na velmi nízkou koncentraci. Malé množství uhlovodíků v dusíkem obohaceném plynu může být regenerováno nebo je proud poslán na fléru.

Z proplachovacího zásobníku je prášek s nízkou koncentrací uhlovodíků veden do zásobníků, odkud je prášek veden do vytlačovacího lisu společně s nezbytnými stabilizátory a aditivy. Prášek je roztaven a homogenizován a krájen pod vodou na pelety v peletizéru. Voda z peletizéru je recyklována a malý postranní proud je vypuštěn. Tato odpadní voda obsahuje malé množství uhlovodíků následkem přímého kontaktu s peletami.

Mokrý pelety jsou poté sušeny vzduchem v sušárně a pneumaticky dopravovány do zásobníků pro skladování meziproductů. Během skladování meziproductů může být výrobek dále odplyňován vzduchem, až se odstraní poslední zbytky uhlovodíků. Vzduch ze sušárny, vzduch ze skladů a z pneumatického dopravního systému je vypouštěn přímo do atmosféry. Po konečném odplynění, kontrole kvality a mísení je výrobek pneumaticky dopraven do skladovacích zásobníků nebo je přímo poslán k balení nebo velké nakládací plochy.

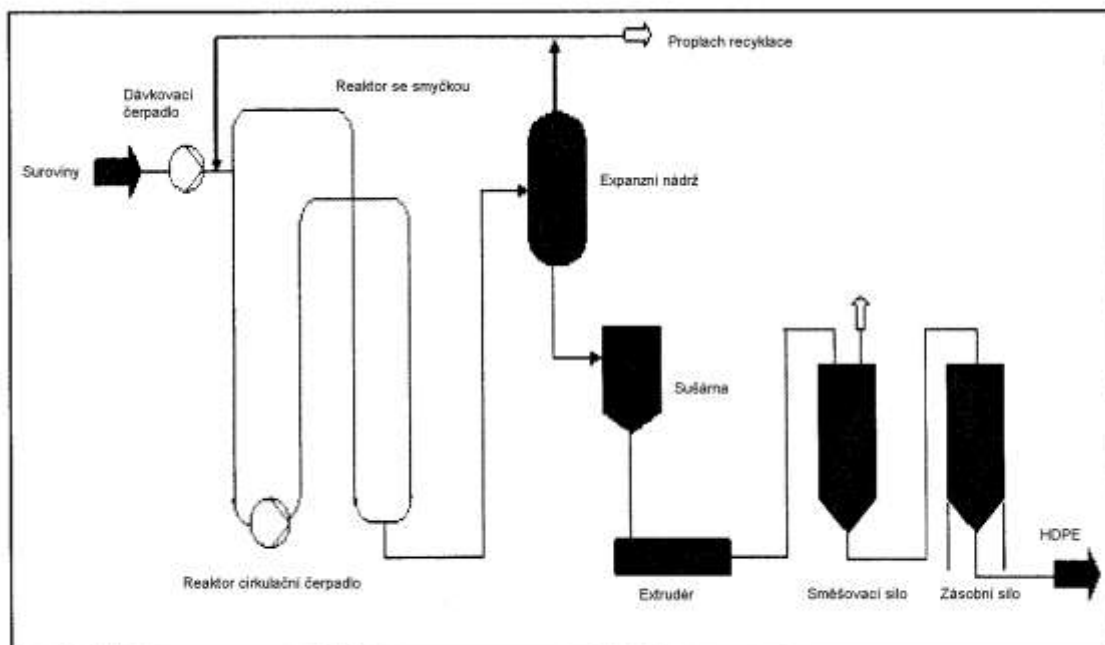
Kromě obecného typu výroby v suspenzi v reaktoru se smyčkou, výše popsaného, existují také mírně odlišné procesy v reaktoru se smyčkou. Krátký přehled dvou z těchto procesů je uveden dále.

3.2.3.1.2.1 Reakce v suspenzi v horizontálním reaktoru se smyčkou

Malý počet výrobců ve světě provádí výrobu HDPE v suspenzi v horizontálním reaktoru se smyčkou, namísto vertikálního reaktoru se smyčkou. Volba horizontálního reaktoru má historické důvody a nemá specifické výhody nebo nevýhody. Rozpouštědlem je isobutan a lze vyrobit oba typy HDPE jak typ 1, tak typ 2. Reakční teplota je obvykle 100°C a tlak 4-5 MPa. Výstupní proud z reaktoru je rozprášen, aby se odstranila většina rozpouštědla. PE výrobek je převeden z isobutanu do vodné fáze. PE prášek je získán z této vodné fáze odstředěním a sušením. Suchý prášek je veden do vytlačovacího lisu.

3.2.3.1.2.2 Reakce v suspenzi v horizontálním reaktoru se smyčkou používající hexan jako rozpouštědlo

Používaným rozpouštědlem je hexan a katalyzátor je Zieglerova typu. Tlak v reaktoru je 3-4 MPa a teplota 80-90°C. Po opuštění polymerizačního reaktoru je suspenze polymeru vedena do rozstřikovače, kde je vstřikovávána pára a horká voda pro odstranění rozpouštědla. Separované rozpouštědlo stále obsahuje zbytky katalyzátoru a vodu. Rozpouštědlo je vráceno do regenerační jednotky, kde je čištěno a sušeno před opětovným nástřikem do reaktoru. Mokrý polymer je veden do odstředivky, která odstraní většinu vody. Ve fluidním loži sušárny je polymer sušen v proudu horkého vzduchu. Polymer je potom veden do rotačního ventilu a veden pneumatickou dopravou na vytlačovací lis.



Obrázek 3.9: Blokové schéma HDPE v reaktoru se smyčkou

3.2.3.2 Výroby v plynné fázi

Reaktor s fluidním ložem je vertikální tlaková nádoba s celkovou výškou až 40 m. Fluidní lože polymerních částic v plynném ethyleny je udržováno recyklačním kompresorem.

Recyklovaný plynný ethylen vstupuje do reaktoru dnem skrz rozváděcí zařízení, aby se dosáhlo toku plynu celou příčnou sekci a udržení částic ve vznosu. V charakteristické konické horní části reaktoru rychlost plynu klesá s rostoucím průměrem reaktoru, aby se částice udržely ve fluidním loži. Plyn opouští reaktor na hlavě. Je zbaven pevných částic v cyklónu, reakční teplo je odstraňováno chladičem recyklovaného plynu a plyn je potom vrácen zpět na vstup ve dně reaktoru.

Přívod ethylenu je běžně realizován do zařízení potrubní sítí nebo přímo z krakovací jednotky též místě. Protože výroba je velmi citlivá na nečistoty, látky, obsahující síru, acetylen a ostatní nečistoty, jsou odstraňovány z přívodu ethylenu pomocí čistících loží. Vyčištěný ethylen je potom stlačen na požadovaný reakční tlak a vstupuje na dno reaktoru se smyčkou. Katalyzátor na bázi oxidů kovů, alkyl aluminium v uhlovodíku jako kokatalyzátor, nižší olefiny jako komonomery a ostatní pomocné chemikálie jsou zaváděny přímo do reaktoru. Rozdílné typy výrobku lze vyrobit volbou katalytického systému, komonomerů a reakčních podmínek.

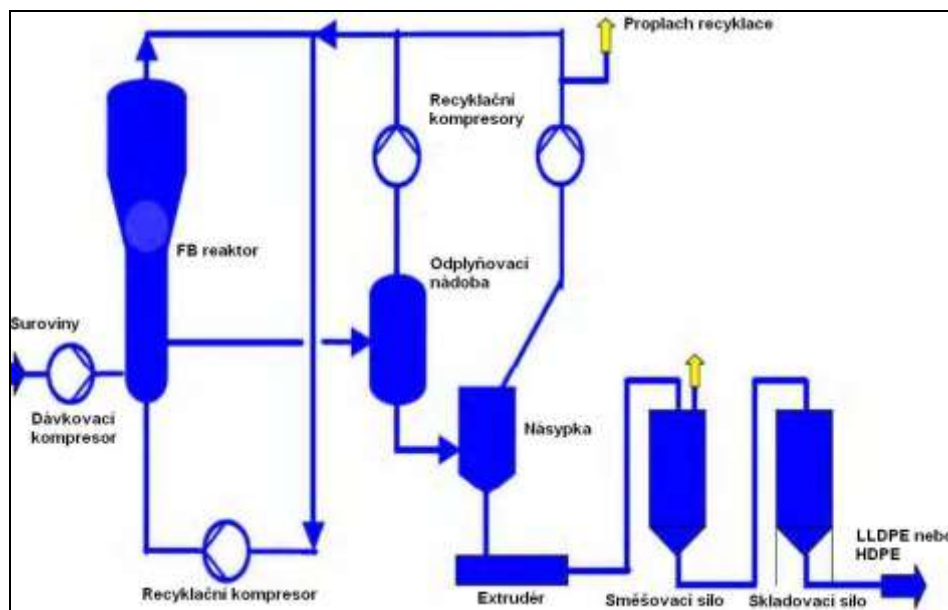
Reakční teplota je 80 až 150°C a reakční tlak od 0,7 do 2 MPa je řízen dávkovacím kompresorem ethylenu. Polymer a plyn jsou odváděny z fluidního lože ventily na dně reaktoru a jsou expandovány na nižší tlak přibližně asi 0,15 MPa v odplyňovací nádobě, ve které se oddělují částice polymeru od monomerů.

Plynné monomery z odplyňovací nádoby jsou filtrovány, chlazeny a opětovně stlačovány kompresorem na reakční tlak. Regenerovaný plyn je chlazen sérií výměníků tepla a následně chladičím médiem z chladičího boxu. Kondenzující tekuté uhlovodíky jsou vráceny zpět do dávkovacího systému rozpouštědla; zbývající plyn je recyklován do reaktoru se smyčkou. Malý postranní tok plynu musí být odstraněn z recyklovaného plynu, aby se omezila tvorba nečistot. Obsahuje hlavně ethylen a může být použit jako topný plyn nebo může být vrácen zpět do krakovací jednotky. Technologie se neustále vyvíjí řadou procesů chlazení toku recyklovaného plynu kvůli kondenzaci některých komonomerů (známa jako super kondenzace). Komonomer je vrácen zpět do reaktoru jako kombinace nástřiku a chladičí směsi. Nejnovějším pokrokem je zavedení rozpouštědla do cirkulujícího toku, aby se zlepšil přestup tepla během kondenzace.

Granule produktu, zbavené plynu, jsou pneumaticky přiváděny do proplachovací nálevky. Monomery jsou dále odstraňovány z granulí proplachováním směsí páry a dusíku. Proplachy a dopravní plyn jsou recyklovány. Pro zamezení vytváření nečistot je postranní tok posílán na určenou jednotku úpravy pro snížení obsahu VOC před vypuštěním do atmosféry.

Granule polymeru, zbavené plynu, jsou vedeny do tavného vytlačovacího lisu a peletizovány pod vodou v peletizéru. V případě potřeby mohou být přidávána aditiva do roztaveného polymeru. Voda z peletizéru je recyklována, malý postranní tok musí být vypuštěn. Výsledná odpadní voda obsahuje malé množství uhlovodíků vzhledem k přímému kontaktu s peletami.

Mokrě pelety jsou vedeny do vzduchové sušárny a pneumaticky dopravovány do zásobníků pro skladování meziproductů. Během skladování meziproductů může být výrobek dále upraven vzduchem, aby se odstranily poslední zbytky ethylenu. Vzduch ze sušárny a vzduch ze zásobníků a pneumatického dopravního systému je vypouštěn přímo do atmosféry. Po konečném odplynění, kontrole kvality a mísení je výrobek pneumaticky dopraven do skladovacích zásobníků nebo je přímo posílán k balení nebo uložen velké skladovací plochy (viz obrázek 3.10).



Obrázek 3.10: Výrobní schéma HDPE v plynné fázi

3.2.3.3 Kombinovaná výroba v suspenzi a plynné fázi

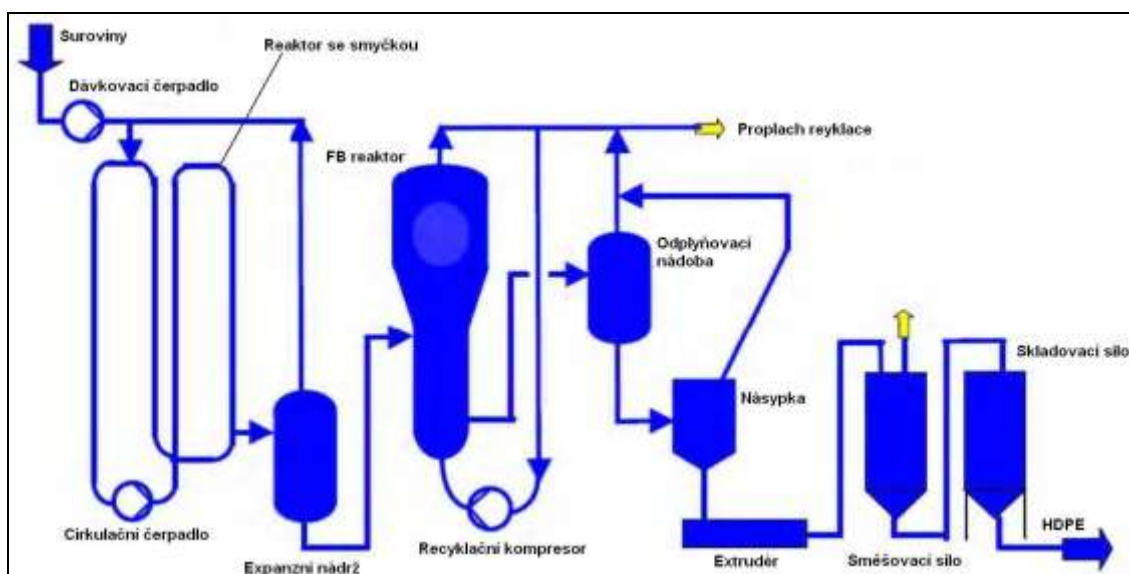
Borealis vyvinul výrobu polyethylenu v duálním reaktoru (Borstar), skládajícího se z reaktoru se smyčkou, pracujícího v sériích s reaktorem v plynné fázi, který vyžaduje okamžitou separaci práškovitého polyméru mezi reaktory. Proces Borstar je speciálně vhodný pro bimodální HDPE a LLDPE, ale může také vyrábět unimodální polyethylen. Speciálními znaky tohoto procesu v duálním reaktoru jsou použití superkritického propanu jako rozpouštědla v reaktoru se smyčkou a nezávislá kontrola reakčních podmínek kvůli okamžitým krokům. Rozpustnost polyethylenu v superkritickém propanu je nižší než v tradičních subkritických rozpouštědlech. Při výrobě bimodálního polyethylenu to umožňuje smyčka, která vyrábí polyethylen s nízkou molekulovou hmotností o nižší hustotě než u ostatních procesů v suspenzi. U reaktoru s plynnou fází pokračuje polymerace výrobou kopolymeru o vysoké molekulové hmotnosti. Při regulaci podmínek polymerace v obou reaktorech je možné kontrolovat distribuci molekulových hmotností, distribuci komonomeru a hustoty za účelem poskytnutí požadovaných vlastností konečného výrobku.

Proces, skládající se z části reaktoru se smyčkou a části reaktoru pro plynnou fázi, je podobný procesům v jednoduchém reaktoru. Katalyzátor je smíchán s propanem jako rozpouštědlem a veden do předpolymeračního reaktoru. Kokatalyzátor, ethylen, komonomer a vodík jsou rovněž vedeny do tohoto reaktoru. Předpolymerační suspenze spolu s hlavními přísady je potom vedena do suspenze reaktoru se smyčkou, navrženého pro superkritické podmínky a obvykle pracujícího při 85-110°C a 5,5-6,5 MPa. Tento reaktor vyrábí produkt s nízkou molekulovou hmotností a vysokou hustotou. Obsah reaktoru je zaveden do rozprašovací nádrže, kde rozpouštědlo a nezreagované komponenty jsou odděleny od polymeru. Rozpouštědlo je kondenzováno a recyklováno zpět do reaktoru se smyčkou.

Polymer z rozprašovací nádoby je veden do fluidního lože reaktoru k další polymeraci. Není vyžadován žádný další katalyzátor, polymer pokračuje v růstu na stejných částicích katalyzátoru, vedoucích k homogenní struktuře polymeru. Reaktor s plynnou fází pracuje při

75-100°C a 2 MPa. Čerstvý ethylen, komonomer a vodík jsou přiváděny do reaktoru. Tento krok produkuje kopolymer s vysokou molekulovou hmotností.

Polymer a plyn jsou odsávány ventilem na dně reaktoru a expandovány na nižší tlak v odplyňovací nádobě kvůli oddělení částic polymeru od monomerů. Plynné monomery jsou opětovně stlačovány kompresorem a vráceny zpět do pracovního cyklu reaktoru. Granule produktu jsou dále odplyňovány proplachováním dusíkem v proplachovací nádobě. Granule polymeru, zbavené plynu, jsou vedeny do vytlačovacího lisu. Pelety produktu jsou sušeny a převáděny do směšovacíh zásobníků. Nakonec je produkt dopraven do skladovacích zásobníků nebo je přímo poslán k balení nebo uložen na velké skladovací plochy (viz obrázek 3.11).



Obrázek 3.11: Výrobní schéma HDPE v suspenzi/plynné fázi

3.2.3.4 Technické parametry

Typ reaktoru	Fluidní lože	Míchané tanky	Smyčka
Reakční objem	200-400 m ³	15-100 m ³	15-100 m ³
Tlak polymerace	0,7-2 MPa	0,5-1 MPa	3-6,5 MPa
Teplota polymerace	80-105°C	70-90°C	80-110°C
Suspenní činidlo	Žádné	C5-C8 uhlovodíky	Isobutan, hexan, propan
Katalyzátor/kokatalyzátor	Organokovové sloučeniny, alkylované sloučeniny hliníky	Organokovové sloučeniny, alkylované sloučeniny hliníku	Organokovové sloučeniny, alkylované sloučeniny hliníku
Maximální kapacita zařízení	300 kt/rok	320 kt/rok	300 kt/rok

Tabulka 3.6: Technické parametry HDPE

3.2.4 Lineární polyethylen o nízké hustotě

3.2.4.1 Výroba v roztoku

V reaktoru je polymer rozpuštěn ve směsi rozpouštědlo/komonomer. Obvykle je obsah polymeru v reaktoru pro výrobu v roztoku udržován mezi 10 až 30 % hm. Rozpouštědlo na bázi uhlovodíků C6-C9 je běžně používáno jako ředidlo při výrobě v roztoku.

α -olefiny, v pořadí od propylenu k 1-decenu, jsou používány jako komonomery. Výroba v roztoku je velmi vhodná pro vytváření kopolymerů na bázi vyšších α -olefinů jako 1-hexenu a 1-oktenu, tyto komonomery jsou velmi kompatibilní se systémem rozpouštědel. Mimo to výroba z roztoku je nejenom vhodný proces pro tvorbu kopolymerů s vyššími α -olefiny, ale i 1-oktenem. Mezi společnostmi, mající opěrný bod v technologii výroby polyethylenu v roztoku, patří např. Dow, DSM (Stamicarbon compact process), Nova Chemicals (Sclairtech process) a Mitsui. Pro výrobu v roztoku mohou být použity, jak katalyzátory Ziegler-Natta, tak katalyzátory na bázi metalocenů.

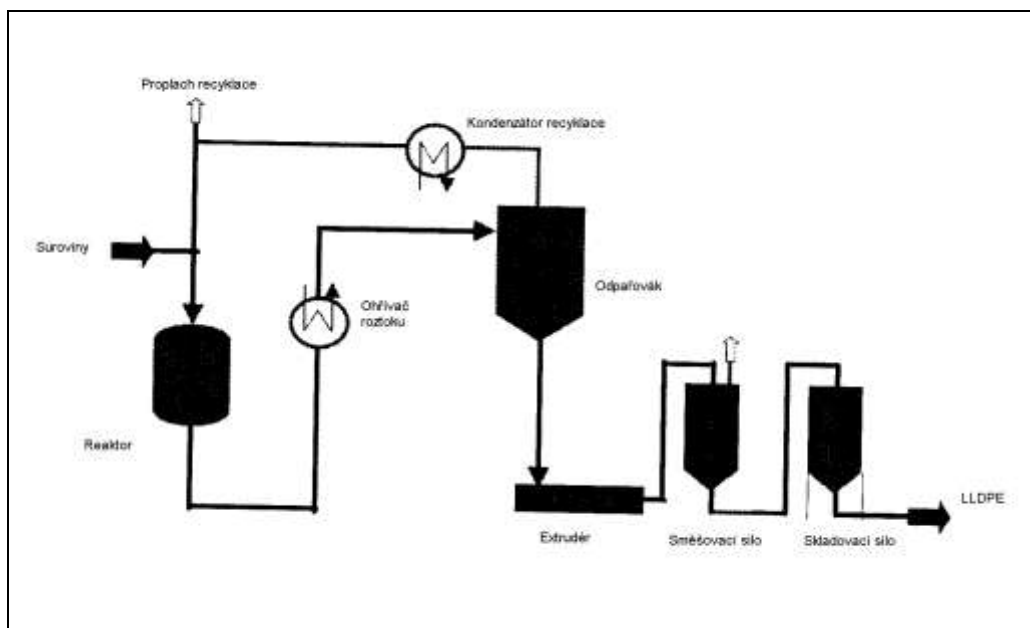
Vzhledem ke skutečnosti, že polární složky budou působit jako katalytické jedy, veškeré dávkování do reaktoru včetně recyklačních toků, musí projít čištěním přes lože. Po vyčištění jsou všechny nástřiky stlačeny na reakční tlak. Obvykle je tlak v reaktoru pro výrobu v roztoku udržován mezi 3 až 10 MPa, zatímco teplota v reaktoru je udržována nad 100°C. Nicméně mohou se lišit z hlediska uspořádání - jednoduchý nebo duální reaktor, a zda reaktory pracují adiabaticky nebo s vnějším chlazením. Použití jednoduchého nebo duálního reaktoru je dáno požadavky na výrobek. Použitím vnějšího chlazení může vzrůst obsah polymeru v reaktoru. To je příznivé pro spotřebu energie, jelikož rozpouštědlo musí být vypařeno, ale vzrostou náklady na konstrukci reaktoru. Odtok z reaktoru je zaveden do ohřívače a výparníku rozpouštědla.

Produkt je vyroben a granulován vytlačovacím lisem nebo zubovým čerpadlem. Aditiva jsou obvykle přidávána prostřednictvím bočního vytlačovacího lisu. V tomto stupni má výroba v roztoku energetické výhody, protože nevyžaduje roztavení polymeru jako proces v plynné fázi a v suspenzi. Stupně dokončení a skladování jsou identické s ostatními procesy výroby polyethylenu. Frakce z hlavy výparníku je zkondenzována a odeslána na čištění a mísení s ostatními přítoky.

V recyklačním stupni jsou odstraňovány z procesu následující proplachy:

- Malý tok kapalného proplachu kvůli odstranění přebytku rozpouštědla a inertních nečistot z procesu. Obvykle je tento tok používán jako palivo pro parní kotel nebo prodáván jako vstupní surovina na bázi nafty.
- Malý tok plynného proplachu pro odstranění zbytků těkavých inertů z procesu. Tento tok je recyklován zpět do krakovací jednotky nebo používán jako palivo v pecích

Obrázek 3.12 znázorňuje blokové schéma výroby v roztoku, používané různými výrobci. Ačkoliv znázorněné výrobní kroky jsou obecné, skutečný návrh a provozní podmínky ve výrobní jednotce se mohou podstatně lišit od výrobce k výrobcu a jsou považovány za obchodní tajemství.



Obrázek 3.12: Výrobní schéma LLDPE v roztoku

3.2.4.2 Reaktor s fluidním ložem

Reaktor s fluidním ložem, používaný pro výrobu LLDPE, je stejný jako pro výrobu HDPE, popsán výše v kapitole 3.2.3.2, a nebude znovu popisován. Řada zařízení s reaktorem s fluidním ložem je navržena, jak pro výrobu HDPE, tak pro výrobu LLDPE v souladu s požadavky trhu, ale obecně se zařízení provozují za účelem výroby pouze jednoho typu.

3.2.4.3 Technické parametry

Proces	Plynná fáze	Roztok
Teplota v reaktoru	80-105°C	>100°C
Tlak v reaktoru	0,7-2 MPa	2-20 MPa
Obsah polymeru v reaktoru	nelze aplikovat	10-30 hmot.%
Čas zdržení v reaktoru	1-3 hodiny	5-30 minut
Rozpouštědlo	C5-C7 uhlovodíky	C6-C9 uhlovodíky
Komonomer	1-buten, 1-hexen	propylen, 1-decen
Katalyzátor	Zieglerův nebo metallocen	Ziegler-Nattův nebo metallocen
Max. kapacita	450 kt/rok	300 kt/rok

Tabulka 3.7: Technické parametry LLDPE

3.2.5 Polypropylen

Většina procesů, používaných pro výrobu polypropylenu, je velmi podobná procesům, používaných k výrobě polyethylenu o vysoké hustotě. Přesto tato kapitola popisuje nejdůležitější a nejvíce rozšířené používané procesy pro výrobu polypropylenu. Obecně jsou používány dva různé typy výroby polypropylenu:

- Proces v plynné fázi

- Procesy v suspenzi

Moderní procesy v suspenzi používají kapalným monomer namísto rozpouštědla. Proto mohou být tyto procesy považovány za procesy v bloku.

3.2.5.1 Katalyzátory používané na výrobu polypropylenu

Postupný vývoj katalyzátorů, používaných pro syntézu polypropylenu, měl dalekosáhlé důsledky na rozvoj technologie. Díky rozvoji nových procesů, založených na možnostech, nabízených novými katalyzátory, a měnící řadu vlastností polymerů, je vývoj katalyzátorů pro syntézu polypropylenu krátce popsán.

3.5.2.1.1 Katalyzátory první generace

Tyto katalyzátory byly uvedeny do výroby počátkem šedesátých let pro výrobu v suspenzi. Aktivní centra těchto katalyzátorů jsou umístěna na místech, chybějícího atomu chlóru v krystalu TiCl_3 . Katalyzátory dosahovaly nízké výtěžky (1 t/kg katalyzátoru), produkovaly 5-10% ataktického polypropylenu a vyžadovaly odprašnění a odstranění z finálního výrobku.

3.5.2.1.2 Katalyzátory druhé generace

Tyto katalyzátory jsou používány od sedmdesátých let pro výrobu v suspenzi a v plynné fázi a výtěžky dosahují hodnot 10 t/kg katalyzátoru. Je vyžadováno odstranění minerálů a obsah ataktického produktu je 3-5%.

Katalyzátory Solvay

Tyto katalyzátory byly vyvinuty z katalyzátorů první generace. Při nízkých teplotách pod 100°C se tvoří aktivní fialové γ - a δ - formy z hnědého β - TiCl_3 . Díky menším velikostem primárních krystalů vzrostla plocha povrchu a aktivita katalyzátoru. Prvá a druhá generace katalyzátorů (katalyzátory bez nosiče) byla používána v procesech v suspenzi s hexanem jako rozpouštědlem, v polymeračních procesech (Rexen, Phillips), in BASF procesu v plynné fázi (vertikální míchání) a v procesu v roztoku (Eastman).

První katalyzátory na nosiči

TiCl_3 byl stále používán jako katalyzátor. Solvay začal používat MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jako nosič pro sloučeniny titanu. Později byl použit základní (aktivní) MgCl_2 se speciální vzácnou strukturou krystalu. Další zlepšení byla dosažena díky Lewisovým bázím (donorům elektronů), když isotacticita výrobku vzrostla bez významného snížení aktivity katalyzátoru. Všechny katalyzátory první a druhé generace musely být odstraněny z polymeru.

3.2.5.1.3 Katalyzátory třetí generace

Tyto katalyzátory začaly být používány v osmdesátých letech pro výrobu v suspenzi a plynné fázi, dosahovaly výtěžku 15-25 t/kg katalyzátoru s obsahem ataktického produktu kolem 5%. Katalyzátory obsahovaly základní složky na nosiči (výroba: mletý MgCl_2 s vnitřním donorem, zavedení titanu při vysoké teplotě s TiCl_4 , promývání vroucím heptanem, sušení,

polymerizace s $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Velkého nárůstu aktivity katalyzátorů třetí generace bylo dosaženo separátním zavedením titanu. Nebylo potřeba žádné odstranění zbytků katalyzátoru. Stále musely být odstraňovány ataktické polymery. Výrobní procesy s katalyzátory třetí generace se moc neliší od původních procesů. Jen proces Montedison a Mitsui „zjednodušené suspenze“ vyžaduje čištění polymeru od katalyzátoru a ataktického PP.

3.2.5.1.4 Katalyzátory čtvrté generace

Běžným standardem jsou nyní katalyzátory čtvrté generace s výtěžkem 30-50t/kg katalyzátoru a obsahem ataktického produktu 2-5%.

Čtvrtá generace katalyzátorů je založena na ftaláto/křemičitanových donorech a sférickém nosiči, který se používá pro tok monomeru v homopolymerním reaktoru. Tato generace katalyzátorů vyžaduje čištění polymeru od katalyzátoru a přebytečných ataktických podílů. Bylo vyvinuto velké množství postupů a výrobních variant. Procesy, popsané v kapitolách 3.2.5.2 a 3.2.5.3, jsou ve fázi vývoje.

3.2.5.1.5 Katalyzátory páté generace

Tyto katalyzátory rozšiřují působení katalyzátorů čtvrté generace PP. Jsou založeny, např. na nových diether a sukcinátových donor, technologiích vedoucích k nárůstu aktivity a zlepšení účinnosti. Vyšší výtěžky vedou k nižším zbytkům katalyzátorů a nižší specifické spotřebě katalyzátoru na tunu polymeru. Kromě toho tyto katalyzátory zvyšují kapacitu výroby a škálu produktů v zařízení s jednoduchým reaktorem.

3.2.5.1.6 Metalocenní katalyzátory

Dnes je méně než 5% polypropylenu vyráběno použitím metalocenních katalyzátorů. Metalocenní katalyzátory jsou hlavně ZrCl_2 , katalyzátory nanesené na oxidu křemičitém v kombinaci s kokatalyzátorem jako methylaluminoxan (MAO). Tyto katalyzátory vykazují velmi specifické charakteristiky a mohou také být kombinovány s Ziegler-Nattovými katalyzátory. Tyto katalyzátory jsou používány hlavně k výrobě řady specifických produktů a ovlivňují uspořádání závodu.

3.2.5.2 Výroby v suspenzi

Blokové schéma výroby polypropylenu v suspenzi je znázorněno na obrázku 3-13. Propylen, rozpouštědlo (např. C6-C7 nasycené uhlovodíky), katalyzátor a kokatalyzátor jsou kontinuálně vnášeny do reaktoru, který může být buď míchaný nebo se smýčkou. Polymerace probíhá při teplotách 50-80°C a tlacích pod 2 MPa. Polypropylén tvoří malé práškovité částice suspendované v rozpouštědle. Malé množství ataktického polypropylénu se vytvoří jako vedlejší produkt v polymeračním kroku a částečně se rozpustí v rozpouštědle. Suspenze je kontinuálně odebírána z posledního reaktoru poté, co byl nezreagovaný propylen odstraněn ze suspenze a recyklován do reaktoru.

Suspenze polymeru je buď zpracována v alkoholickém vodném systému nebo přímo nastříknuta do zahušťovacího zařízení (odstředivka), odkud je vlhký prášek polymeru veden

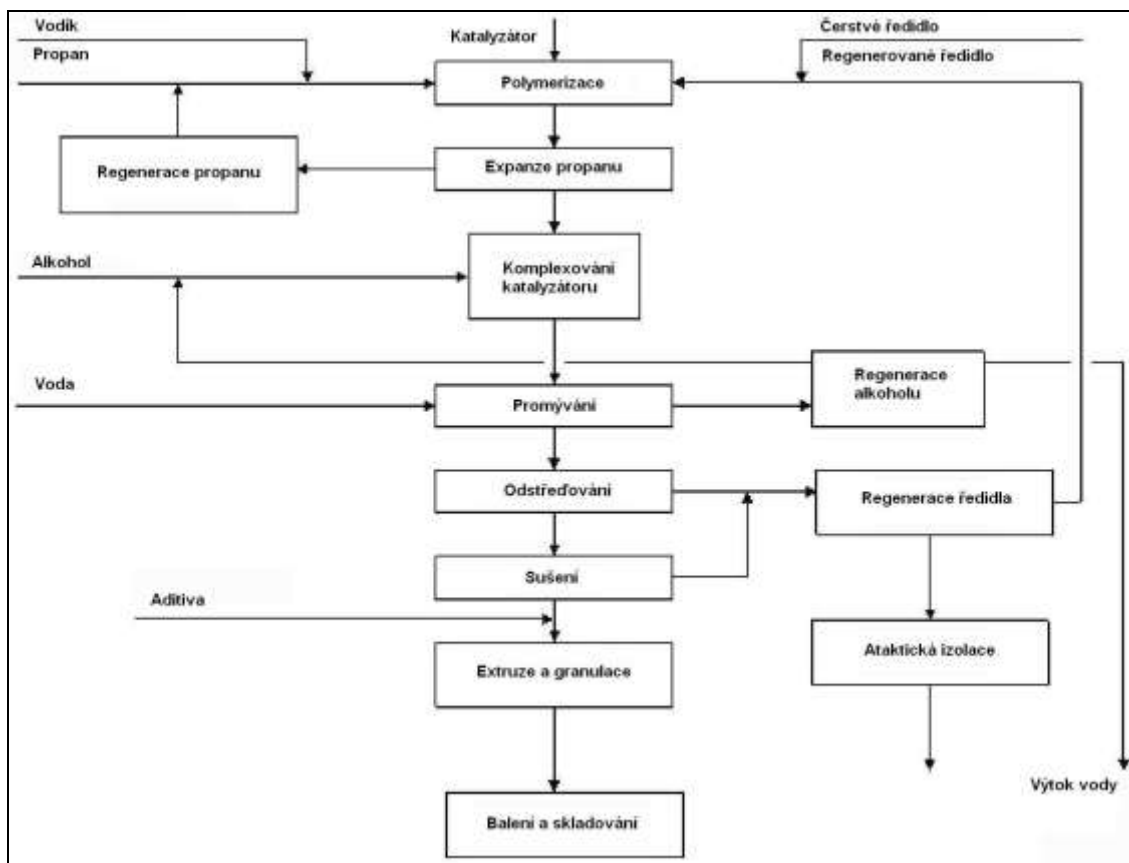
do sušárny. Ze sušárny je prášek dopraven do extrudéru, smíchán s aditivou, roztaven, homogenizován a krájen na pelety stejným způsobem jako při výrobě polyolefinů.

Zpracování suspenze polymeru z reaktoru závisí na typu použitého katalyzátoru při polymeraci. Původně proces PP v suspenzi byl navržen pro použití málo aktivních a nízko stereo specifických katalyzátorů (druhá generace). To znamenalo, že jak zbytky katalyzátoru, tak ataktický PP musely být odstraněny, aby se získal přijatelný produkt. Suspenze polymeru byla uvedena do kontaktu s vodou a alkoholem během promývání, čímž se rozložily a extrahovaly zbytky katalyzátoru z polymeru. Práškový polymer byl potom odstraněn z kapalně fáze odstředováním, byl promyt a sušen. Vodný roztok alkoholu, obsahující zbytky katalyzátoru a roztok ataktického PP, byl vyčištěn na destilační koloně, aby se získal zpátky alkohol a rozpouštědlo pro opětovné použití v procesu. Zbytky katalyzátoru byly vypuštěny ve formě odpadních vod. Ataktický PP byl separován jako vedlejší produkt ze zředěného roztoku. Systémy regenerace alkoholu a rozpouštědla byly energeticky náročné (obvyklá spotřeba páry nad 1 tunu/tuna PP).

V současné době tradiční výroba v suspenzi, zahrnující promývání vodou a alkoholem, je používána pouze pro výrobu speciálních výrobků, jakými jsou filmy do kondenzátorů a výrobky pro medicínu, kde se požaduje odstranění veškerých stop katalyzátoru z finálního výrobku.

Někteří výrobci vybavili svá zařízení pro polymeraci v suspenzi vysoce účinnými katalyzátory. V těchto zařízeních je směs alkohol voda recyklována nebo odstraněna, což snižuje energetickou náročnost a tvorbu odpadních vod.

Některá PP zařízení, původně navržená pro použití nízko aktivních/nízko stereospecifických katalyzátorů v blokovém reaktoru (se smyčkou nebo CSTR), používají katalyzátory čtvrté generace. Tyto postupy jsou podobné procesům popsaných v kapitolách 3.2.5.2.1 a 3.2.5.2.2.



Obrázek 3.13: Obecné výrobní schéma v suspenzi

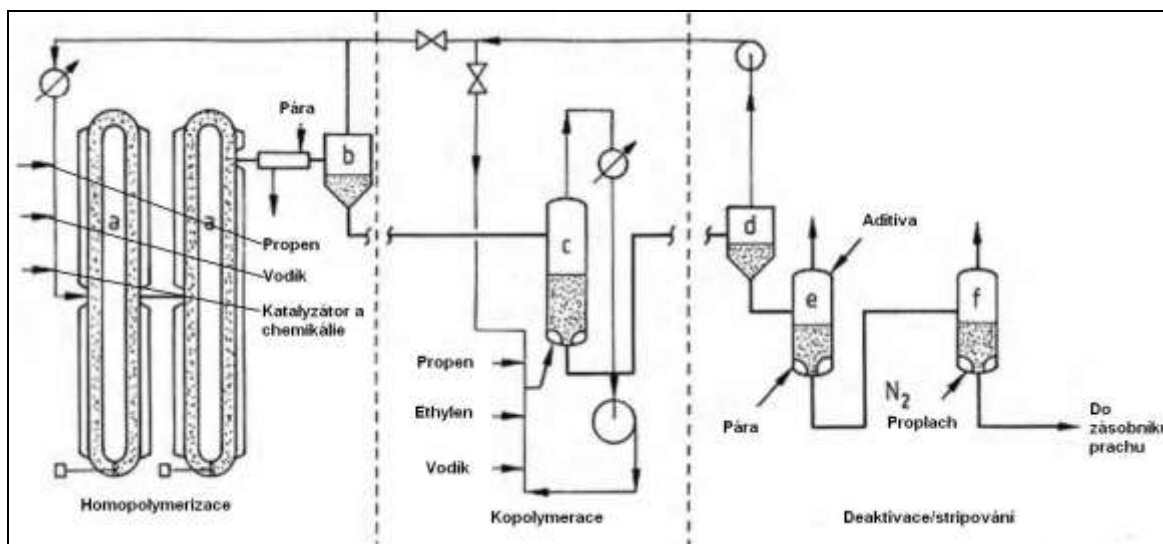
Jednotlivé procesy různých výrobců se liší ve vztahu s ohledem na výrobní podmínky a výrobní zařízení. V moderních výrobních zařízeních PP v suspenzi polymerace homopolymerů a vzácněji kopolymerů probíhá v kapalném propylénu (polymerace v bloku). Polymerace může pokračovat v jednom nebo několika reaktorech v plynné fázi, zvláště pokud je vyráběn odolný kopolymer. Příklady těchto procesů jsou:

- Výroba Spheripol
- Výroba Hypol
- Výroba Borstar

Oba procesy jsou podrobně popsány v následujících kapitolách.

3.2.5.2.1 Výroba Spheripol

- Obrázek 3.14 ukazuje blokové schéma zařízení výroby Spheripol, kterou lze použít pro výrobu homopolymerů a nárazu odolných kopolymerů v závislosti na použitém katalyzátoru. Aktivita katalytických systémů je dostatečně vysoká, takže nepotřebují být odstraňovány z produktu. Koncentrace zbytkového katalyzátoru je méně než 100 g/t včetně všech pomocných inertních materiálů a závisí na použitém procesu. Vysoká stereospecificita katalyzátoru zabraňuje tvorbě ataktického PP, který tudíž nemusí být odstraňován z polymeru.



Obrázek 3.14: Výrobní schéma polypropylenu Spheripol [15, Ullmann, 2001]

- A) reaktory se smyčkou
- B) primární cyklón
- C) kopolymerní fluidní lože
- D) sekundární a kopolymerní cyklón
- E) deaktivace
- F) proplachování

Polymerace je prováděna při teplotách okolo 70°C a tlacích okolo 4 MPa v kapalném propylénu, který cirkuluje v jednom nebo více reaktorech se smyčkou. Jednoduché axiální míchadlo v každé smyčce zajistí vysokou rychlost průtoku, a tudíž dobrou výměnu tepla se stěnami reaktoru, které jsou chlazeny vodou. Tím se zabrání vylučování částic ze suspenze. Běžná koncentrace polypropylenu je okolo 40 hmot. %. Katalyzátor, kokatalyzátor a stereoregulátor, založený na Lewisově bázi, je kontinuálně přidáván do reaktoru. První sekundy polymerace s čerstvým, vysoce aktivním katalyzátorem, jsou rozhodující pro průběh reakce. To je důvod, proč některá zařízení mají předpolymerační stupeň, ve kterém složky katalyzátoru reagují za nižší teploty a nižší koncentrace monomeru. Předpolymerační stupeň lze provádět v míchaném reaktoru nebo reaktoru se smyčkou. Předpolymerní materiál je poté vložen do reaktoru se smyčkou jako v běžné výrobě. Průměrná doba zdržení pro jednoduchý reaktor je jedna až dvě hodiny. Dva reaktory se smyčkou mohou být provozovány v sériích, i mimo dobu zdržení, a tak modifikovat polymer a zvýšit výrobu.

Kontinuální tok suspenze prochází skrz vyhřívanou zónu do cyklónu. Cyklón je přímo napojen na cyklón deaktivčního/vstřikovacího kroku během výroby homopolymeru; stupeň kopolymerace je tak realizován by-passem. Propylén, který nezreaguje, je odpařen v prvním cyklónu, kondenzuje při chlazení vodou a je vrácen zpět do reaktoru. Pro druhý cyklón je potřeba použít kompresoru. Polymer je pak dopraven do nádrží a katalyzátor je deaktivován malým množstvím páry. Zbývající vlhkost a těkavé látky jsou proudem horkého dusíku odstraněny předtím, než je polymer dopraven do skladovacích nádrží, stabilizován nebo vytlačován jako granule.

3.2.5.2.2 Výroba Hypol

Mitsui vyvinul analogický proces v suspenzi, používající vlastní katalytický systém. Proces se od výroby Spheripol liší ve způsobu, kdy je předpolymerace umístěna v autoklávu ve spojení s promývacím krokem. Dva autoklávy jsou používány v sériích, teplo je vypařováním tekutého propylenu odvedeno do reaktorů. Suspenze je následně vedena do vyhřátého reaktoru a vracena zpět do výrobního procesu, podobně jako u Spheripol procesu. Dva procesy se tedy liší použitými reaktory a katalyzátory, údaji o spotřebě surovin a hodnotách emisí.

3.2.5.2.3 Výroba Borstar

Výroba PP Borstar je založena na výrobě PE Borstar, který je popsán v kapitole 3.2.3.3. Při výrobě homopolymeru a náhodného kopolymeru se zařízení skládá z velkoobjemového reaktoru se smyčkou s propylenem a reaktorem s fluidním ložem, které pracují v sérii. Během výroby kopolymeru v heterogenní fázi je polymer z první fáze převáděn do druhého menšího reaktoru pro výrobu v plynné fázi, kde je vyráběn elastický polymer.

Katalyzátor je kontinuálně předpolymerizován před vstupem do hlavního reaktoru se smyčkou, který je navržen pro superkritické podmínky a provozován v rozmezí teplot od 80 do 100°C a při tlaku od 5 do 6 MPa s propylenem jako rozpouštědlem (velkoobjemová polymerace). Kal z reaktoru se smyčkou je veden přímo do reaktoru pro reakci v plynné fázi bez separace. Reaktor pro reakci v plynné fázi je provozován při teplotě od 80 do 100°C a při tlaku od 2,2 do 3 MPa.

Tuhá látka, odebraná z reaktoru pro reakci v plynné fázi, je oddělena od směsi plynu a čištěna pomocí dusíku pro odstranění uhlovodíků před vytlačováním. Regenerovaný plyn je stlačen a vrácen zpět do reaktoru pro reakci v plynné fázi. Protože je většina propylenu z reaktoru se smyčkou spotřebována v reaktoru pro reakci v plynné fázi, je recyklace z reaktoru se smyčkou velmi malá.

Druhý reaktor pro reakci v plynné fázi je používán k výrobě elastické fáze kopolymeru s heterogenní fázi. Pevná látka je odebrána, čištěna dusíkem a odesílána na extruzi jako v případě homopolymeru. Směs plynu s pevnou látkou je regenerována a vracena zpět do reaktoru pro reakci v plynné fázi.

Koncept výroby PP Borstar kombinovaný se speciální technologií nukleace rozšiřuje flexibilitu produktu, pokud jde o MFI, rozložení molekulové hmotnosti, distribuci komonomeru, poddajnost a tuhost. Díky vysoké provozní teplotě je aktivita katalyzátoru 60 – 80 kg PP/g katalyzátoru.

3.2.5.3 Výroby v plynné fázi

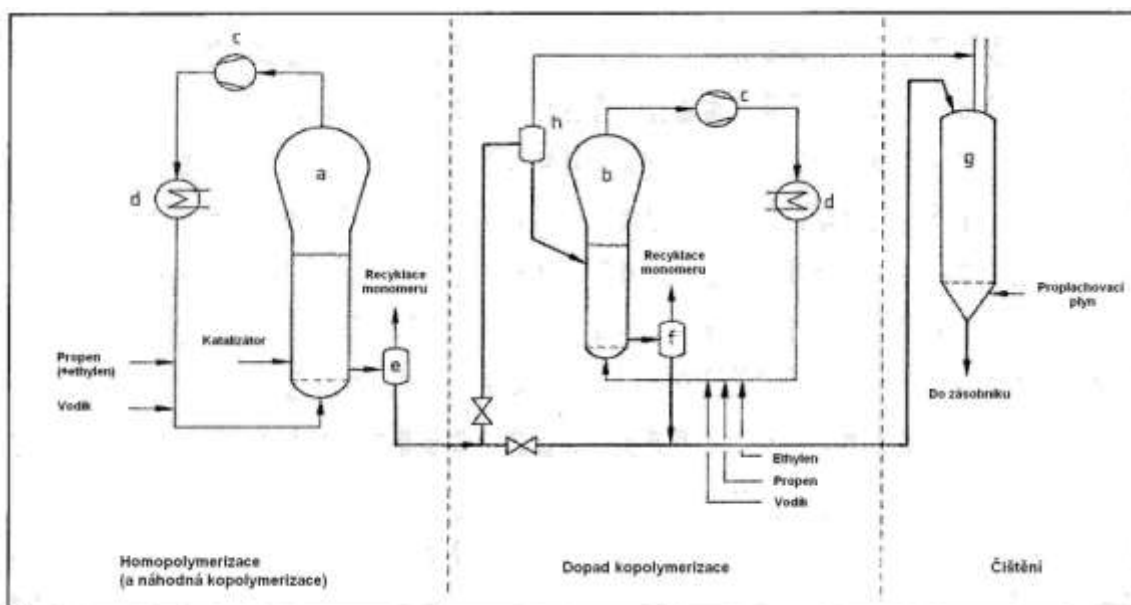
U procesů v plynné fázi přichází do kontaktu plynný propylén s tuhým katalyzátorem, který je důkladně rozptýlený v suchém polymeru. Průmyslově se používají dvě rozdílné metody uskutečnění této reakce v závislosti na zvolené metodě výměny tepla. Procesy Unipol PP používají modifikovaný systém Unipol s polyethylenovým fluidním ložem. Proces Novolen PP a proces Innovene PP používají mechanicky míchaná suchá práškovitá lože s chlazením ve

vertikálních a horizontálních autoklávech. Unipol PP byl původně vyvinut Union Carbide a Shell, proces Novolen PP firmou BASF a proces Innovene PP firmou Amoco.

3.2.5.3.1 Výroba v reaktoru s fluidním ložem

Typickým znakem tohoto procesu je reaktor s fluidním ložem, který se rozšiřuje na svém vrcholu, aby se snížila rychlost plynu a unášení částic. Kontinuálně přiváděné toky katalyzátoru, monomeru a vodíku jsou důkladně směřovány v fluidním loži. Velký chladič ve smyčce pro recirkulaci plynu odvádí reakční teplo při značných průtokových množstvích plynu. Fluidní lože reaktoru slouží jako zpětně míchaný autokláv, není zde žádná nadbytečná separace hrubých částic. Pro kopolymeraci je zařazen druhý reaktor s fluidním ložem (jak je ukázáno na obrázku 3.15). Reakční podmínky jsou pod 88°C a 4 MPa.

Polymer a plyny jsou vypouštěny z reaktoru přímo nad rozdělovač pomocí časově kontrolovaných trysek, procházejí cyklónem do nádrže naplněné dusíkem, kde se odstraní zbytky monomerů z polymeru. Použitím moderních katalyzátorů nemusí být extrahovány ani katalyzátory ani ataktické polymery.



Obrázek 3.15: Výrobní schéma polypropylenu procesem v plynné fázi s fluidním ložem [15, Ullmann, 2001]

A) primární fluidní lože	B) fluidní lože kopolymeru	C) kompresory
D) chladiče	E+F) vypouštěcí cyklóny	G) proplach

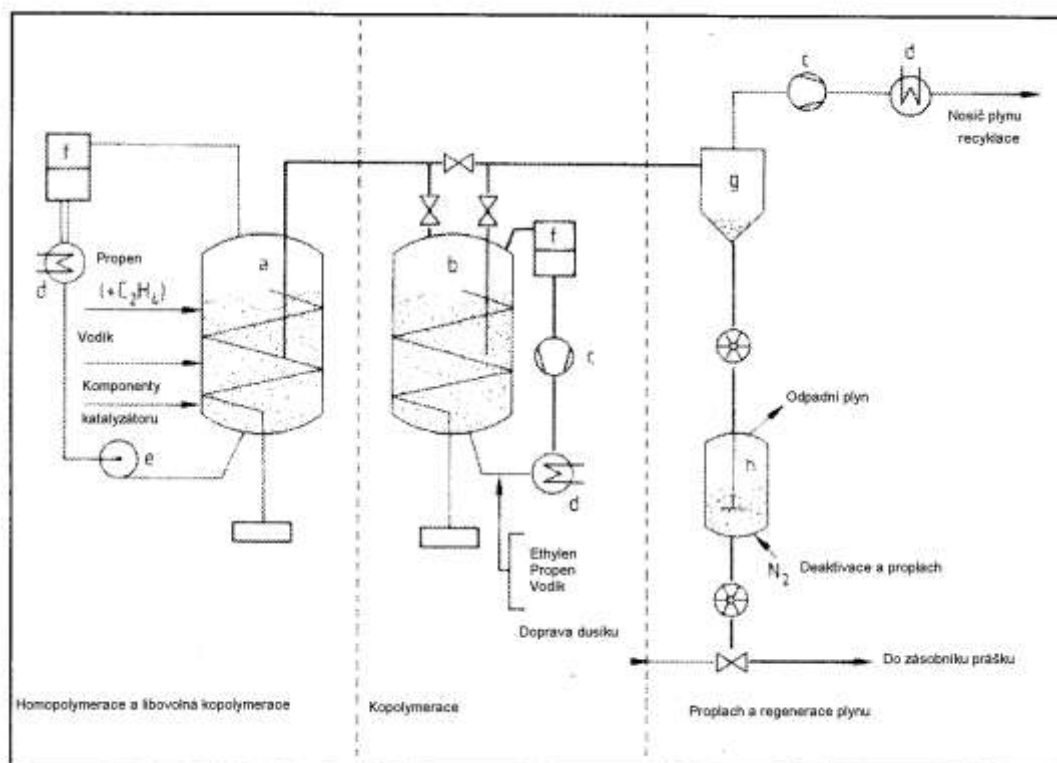
3.2.5.3.2 Výroba ve vertikálním reaktoru

Obrázek 3.16 znázorňuje kontinuální proces pro výrobu homopolymerů, nárazu odolných kopolymerů a libovolných ethylen-propylénových kopolymerů, používající vysoce aktivní, vysoce stereospecifické katalyzátory. Reakční nádoby o kapacitě 25, 50 a 75 m³ jsou vybaveny vlastními spirálovitými míchadly, které poskytují výborné míchání. Homopolymerace potřebuje pouze primární reaktor, do kterého jsou zavedeny složky

katalyzátorů. Ty musí být velmi dobře rozptýleny v pevném loži, aby se zamezilo nárůstu tlaku. Reakční podmínky 70-80°C a 3-4 MPa zajistí, že v reaktoru je monomer v plynné fázi. Malé koncentrace vodíku jsou používány pro kontrolu molekulové hmotnosti v možném širokém rozsahu. Teplota je kontrolována odstraňováním plynného propenu z vrcholu reaktoru kondenzací - chlazením vodou. Propen je následně recyklován zpět do reaktoru, kde jeho vypařením se dosahuje požadovaného chlazení, jakož i dalšího provzdušnění míchaného práškového lože. Každá tuna vyrobeného polymeru vyžaduje přibližně šest tun tekutého propenu, který je vypařen jako chladicí kapalina.

Prášek a současně plyn jsou vypouštěny z trubky primárního reaktoru přímo do nízkotlakého cyklónu. Propen jako nosný plyn je po kompresi recyklován z tohoto cyklónu do reaktoru, po zkvalnění a někdy i destilaci. Prášek poté prochází do proplachovací nádoby, kde deaktivční činidlo zbavuje katalyzátor jeho aktivity a dusík vytlačuje stopy propenu z horkého prášku. Odtud je prášek dopravován do zásobníků pro stabilizaci a lisování na granule. Tento proces také nabízí následné balení granulí po vstřikovávání páry pro odstranění oligomerů a zoxidovaných zbytků z granulí pro požadované aplikace.

BASF zavedla svůj nový proces v plynné fázi s komerční výrobou v roce 1969. Výrobky byly založeny na vysoké molekulové hmotnosti polymerů (tj. obsahující ataktický PP a zbytky katalyzátoru) se sníženou stereoregularitou. Na počátku 21. století taková kvalita stále nachází možnosti na trhu, ačkoliv je zranitelná vůči konkurenci libovolných kopolymerů. Výroba je vyřazována z provozu. Tento proces je také prováděn s levnější druhou generací katalyzátorů jako např. $TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$, který následně vyžaduje další stupeň zbavení suchého prášku chlóru.



Obrázek 3.16: Výrobní schéma polypropylenu procesem v plynné fázi s vertikálním reaktorem [15, Ullmann, 2001]

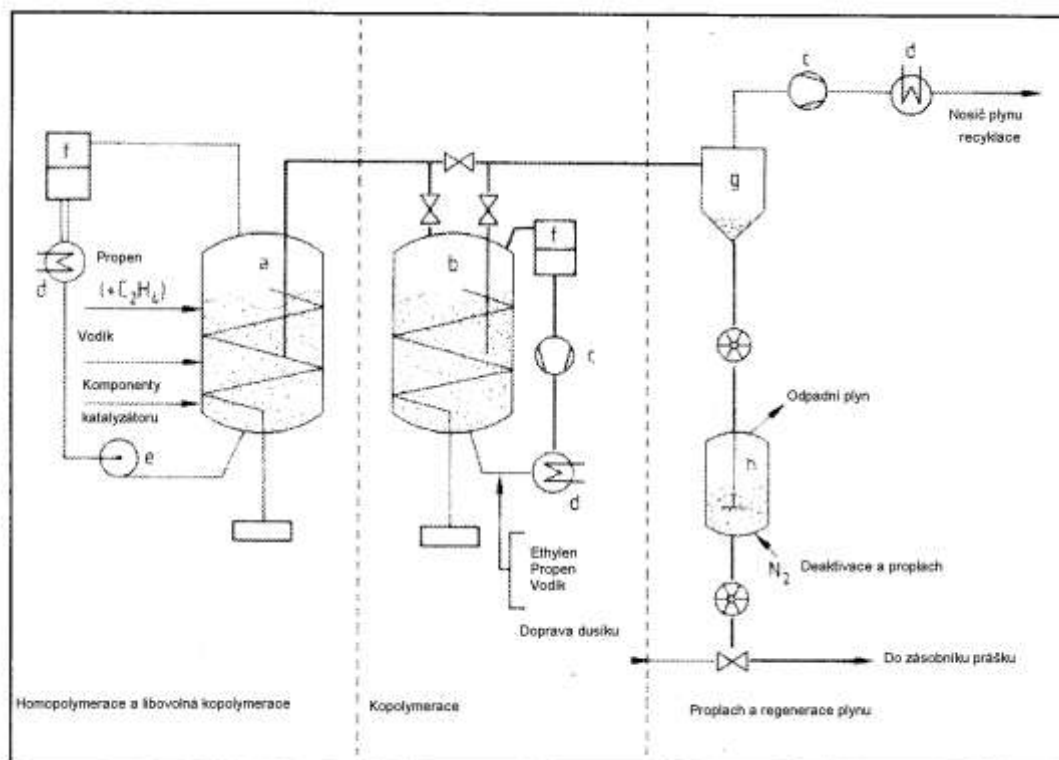
- A) primární reaktor
- B) kopolymerizační reaktor
- C) kompresory
- D) kondenzátory (chladiče)
- E) čerpadlo tekutiny
- F) filtry
- G) primární cyklón
- H) deaktivace/proplach

3.2.5.3.3 Výroba v horizontálním reaktoru

V tomto procesu se používá horizontálně míchaný reaktor namísto procesu s vertikálním spirálovitým míchadlem, popsaným v kapitole 3.2.5.3.2. Kondenzované recyklované monomery nastříkované na hlavu reaktoru poskytují chlazení, zatímco nezkondenzované monomery a vodík jsou vstříkované na dno a udržují složení plynu. Obrázek 3.17 také zahrnuje deaktivaci a čistící krok (b) podobný dříve popsaným procesům (Sheripol, Hypol, s vertikálním reaktorem pro plynnou fázi). Všechny tyto procesy včetně horizontálního reaktoru pro plynnou fázi používají katalyzátory čtvrté generace.

Investoři uvádějí, že jejich reaktor dosahuje několika stupňů pístového toku, zhruba ekvivalentní třem zpětně míchaným reaktorům v sérii.

Podobně jako u procesu s vertikálním reaktorem i tento proces byl vyvinut s druhým reaktorem v sérii pro výrobu houževnatého kopolymeru. V tomto případě bude ethylen přidáván do druhého reaktoru.



Obrázek 3.17: Výrobní schéma polypropylenu procesem v plynné fázi s horizontálním reaktorem [15, Ullmann, 2001]

- A) horizontální reaktor
- B) deaktivací fluidní lože
- C) kompresor
- D) kondenzátor (chladič)
- E) zásobní/separační nádrž

3.2.5.3.4 Technické parametry

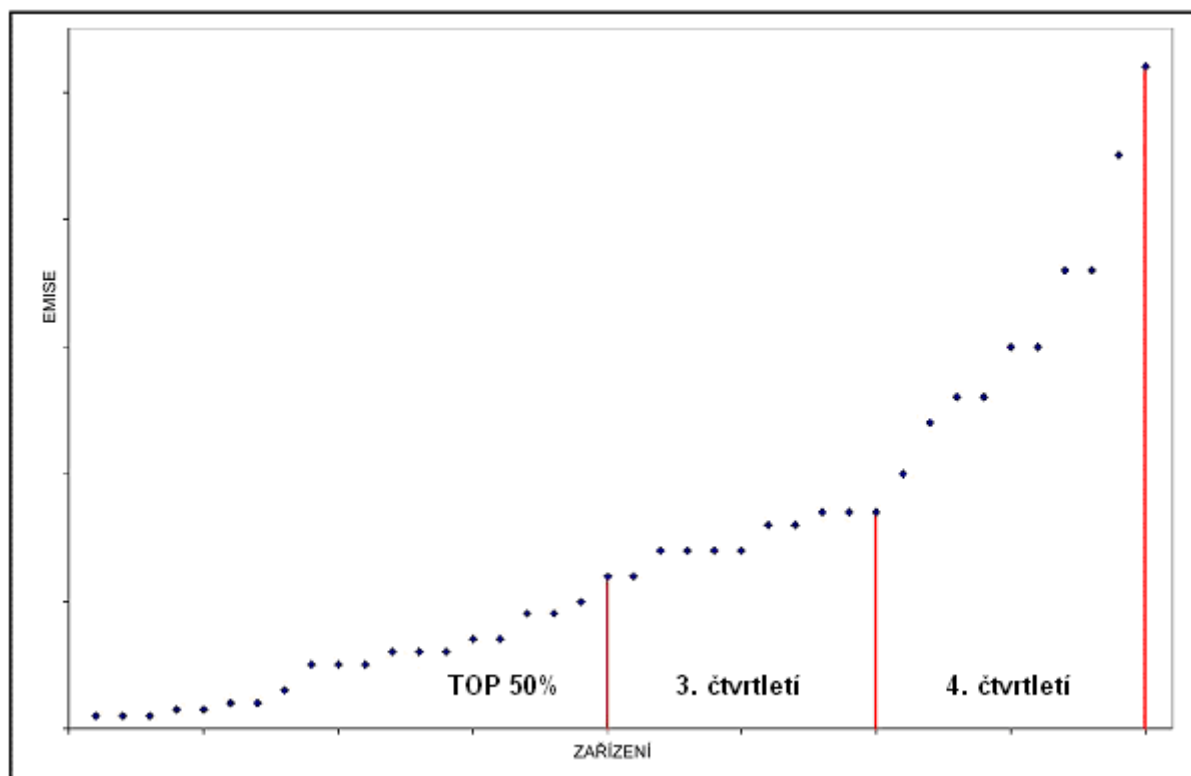
Proces	Suspenze	Plynná fáze
Teplota v reaktoru	60-80°C	70-90 °C
Tlak v reaktoru	2-5 MPa	2-4 MPa
Doba zdržení v reaktoru	2 hod (Spheripol)	-
Rozpouštědlo	Tekutý monomer	-
Maximální kapacita	300 kt/rok	300 kt/rok

Tabulka 3.8: Technické parametry PP

3.3 Dosahované emise a spotřeby surovin

[2, APME, 2002]

Hodnoty emisí a spotřeby surovin v zařízení na výrobu polyolefinů, uvedené v této kapitole, udávají celkový průměr z 50 zařízení ve třetím a čtvrtém čtvrtletí podle schématu uvedeného na obrázku 3.18.



Obrázek 3.18: Schéma emisí a spotřeby surovin

3.3.1 Polyethylen o nízké hustotě (LDPE)

Údaje o emisích a spotřebách, uváděné v tabulce 3.9, představují úrovně emisí a spotřeb 27 zařízení, které ohlásily své údaje. Průměrný věk těchto zařízení je 25 let a jejich průměrná kapacita v roce 1999 byla 166 kt za rok.

Údaje o emisích těkavých organických sloučenin obsahují bodové zdroje stejně jako fugitivní emise, které jsou započteny podle metody US EPA-21 [48, EPA, 1998]. Ostatní výpočtové standardy jako z VDI povedou k různým výsledkům, a proto jsou nesrovnatelné.

LDPE 1999	Evropský průměr	Průměr vrchních 50%	Průměr třetího čtvrtletí	Průměr čtvrtého čtvrtletí
Spotřeba monomeru ¹	1018	1005	1018	1044
Přímá spotřeba energie ²	1075	720	1225	1650
Primární spotřeba energie ³	2600	2070	2750	3500
Spotřeba vody ⁴	2,9	1,7	2,8	5,2
Emise prachu ⁵	31	17	29	61
Emise VOC ⁶	2400	1270	2570	4530
Emise COD ⁷	62	19	60	150
Inertní odpad ⁸	1,1	0,5	1	2,2
Nebezpečný odpad ⁹	4,6	1,8	5	9,8

1. Spotřeba monomeru v kilogramech na tunu produktu (kg/t)
2. Přímá energie v MWh na tunu produktu (MWh/t)
Přímá energie je spotřeba dodané energie
3. Primární energie v MWh na tunu produktu (MWh/t)
Primární energie je energie vypočtená z fosilních paliv. Pro výpočet primární energie byly použity následující účinnosti: elektřina 40%, pára 90%
4. Spotřeba vody v m³ na tunu produktu (m³/t)
5. Emise prachu do vzduchu v gramech na tunu produktu (g/t)
Prach obsahuje veškerý prach ohlášený účastníky.
6. Emise VOC do vzduchu v gramech na tunu produktu (g/t)
VOC zahrnují všechny uhlovodíky a další organické látky včetně fugitivních emisí
7. Emise COD do vody v gramech na tunu produktu (g/t)
8. Inertní odpad (na skládce) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)
9. Nebezpečný odpad (k úpravě nebo spalování) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)

Tabulka 3.9: Údaje o emisích a spotřebách LDPE zařízení

3.3.2 Kopolymery LDPE (ethylen-vinylacetátové kopolymery (EVA))

EVA kopolymery jsou předmětem zvláštního zájmu kvůli emisím do ovzduší, protože v provozním plynu je vysoká koncentrace vinylacetátu (VA).

EVA kopolymery jsou obecně vyráběny ve vysokotlakých linkách o menších kapacitách, obvykle mezi 20 až 100 kt za rok a jsou dodávány na menší a roztrášenější trh než LDPE homopolymery.

Emise VOC z linek EVA kopolymerů jsou obvykle menší než z reaktoru, vyrábějících homopolymery, vzhledem k vyšší rozpustnosti monomeru VA v polymeru. Odstranění monomeru VA z polymeru brání jeho pomalejší difúze z kopolymeru. Během typické doby odplynění ethylenových homopolymérů (8-10 hodin) je z polymeru odstraněno více než 90% ethylenu. Při podobné době odplynění je zbytkový VA odstraněn z 60%, zůstává v podstatném množství v polymeru, což je srovnatelné s počáteční koncentrací ethylenu v čerstvě peletizovaném výrobku. Vyšší počáteční koncentrace VA v polymeru a výrazně nižší difúze z polymeru vyžaduje podstatně delší dobu odplynění (tři až čtyřikrát delší). Nízká koncentrace VA v odfucích z odplyňovacích sil činí tepelnou úpravu odfuků nezajímavou vzhledem k nízké kalorické hodnotě vystupujících plynů, protože by to vyžadovalo přidávek paliva ke spalování. Kopolymery založené na vysoké reaktivitě komonomerů (např. kyselina akrylová, akrylát) nevedou k vysokým obsahům zbytkového komonomeru v produktu.

Energie a spotřeba monomeru jsou vyšší ve srovnání s homopolymery LDPE kvůli omezení maximální konverze na polymer a teploty, kterou lze použít při kopolymeraci. Další údaje o výrobě kopolymerů EVA a množství vod, odpadních vod a pevných odpadů jsou podobné údajům pro homopolymerní procesy. Tabulka 3.10 uvádí emise a spotřební data na tunu kopolymeru EVA.

	Jednotka	Emise/spotřeba
Spotřeba monomeru	kg	1020
Přímá spotřeba energie	kWh	1250
Spotřeba vody	m ³	2,8
Emise prachu	g	29
Emise VOC	g	< 4470*
Emise COD	g	70
Komunální odpad	kg	1,3
Nebezpečný odpad		

*závisí na koncentraci VA. Uvedené hodnoty jsou pro kopolymer, obsahující 18% váh. VA.

Tabulka 3.10: Emise a údaje o spotřebě EVA kopolymeru na tunu

3.3.3 Polyethylen o vysoké hustotě (HDPE)

Údaje o emisích a spotřebách, uváděné v tabulce 3.11, představují úroveň emisí a spotřeb 24 zařízení, které ohlásily své údaje. Průměrný věk těchto zařízení je 15 let a jejich průměrná kapacita v roce 1999 byla 161 kt za rok.

Údaje uvedené v tabulce 3.11 neberou do úvahy různé vlastnosti výrobku jako např. bimodální polyethylen nebo vysokomolekulární polymery, což může vést ke značným odchylkám ve spotřebě energií a vody.

HDPE 1999	Evropský průměr	Průměr vrchních 50%	Průměr Třetí čtvrtletí	Průměr Čtvrté čtvrtletí
Spotřeba monomeru ¹	1027	1008	1024	1066
Přímá spotřeba energie ²	700	570	720	940
Primární spotřeba energie ³	1420	1180	1490	1840
Spotřeba vody ⁴	2,3	1,9	2,3	3,1
Emise prachu ⁵	97	56	101	175
Emise VOC ⁶	2300	650	2160	5750
Emise COD ⁷	67	17	66	168
Inertní odpad ⁸	2,8	0,5	2,3	8,1
Nebezpečný odpad ⁹	3,9	3,1	3,9	5,6

1. Spotřeba monomeru v kilogramech na tunu produktu (kg/t)
2. Přímá energie v MWh na tunu produktu (MWh/t)
Přímá energie je spotřeba dodané energie
3. Primární energie v MWh na tunu produktu (MWh/t)
Primární energie je energie vypočtená z fosilních paliv. Pro výpočet primární energie byly použity následující účinnosti: elektřina 40%, pára 90%
4. Spotřeba vody v m³ na tunu produktu (m³/t)
5. Emise prachu do vzduchu v gramech na tunu produktu (g/t)
Prach obsahuje veškerý prach ohlášený účastníky. Emise prachu pochází především ze sušení prášku.
6. Emise VOC do vzduchu v gramech na tunu produktu (g/t)
VOC zahrnují všechny uhlovodíky a další organické látky včetně fugitivních emisí
7. Emise COD do vody v gramech na tunu produktu (g/t)
8. Inertní odpad (na skládce) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)
9. Nebezpečný odpad (k úpravě nebo spalování) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)

Tabulka 3.11: Údaje o emisích a spotřebách HDPE zařízení

Dodatečně jsou uvedena data ohlášená členským státem (Tabulka 3.12):

	Jednotka	Emise
VOC	g/t	640 – 670
Prach	g/t	16 -30
Odpad	kg/t	5

Tabulka 3.12: Emise a spotřeba surovin v zařízení HDPE v Německu [27, TWG Comments, 2004]

3.3.4 Lineární polyethylen o nízké hustotě (LLDPE)

Údaje o emisích a spotřebách, uváděné v tabulce 3.13, představují úrovně emisí a spotřeb 8 zařízení, které ohlásily své údaje. Průměrný věk těchto zařízení je 10 let a jejich průměrná kapacita v roce 1999 byla 200 kt za rok.

LLDPE Měřítka rok 1999	Evropský průměr	Průměr vrchních 50%	Průměr Třetí čtvrtletí	Průměr Čtvrté čtvrtletí
Spotřeba monomeru ¹	1026	1015	1031	1043
Přímá spotřeba energie ²	680	580	655	890
Primární spotřeba energie ³	1150	810	1250	1720
Spotřeba vody ⁴	1,8	1,1	1,9	3,3
Emise prachu ⁵	27	11	28	58
Emise VOC ⁶	730	180-500	970	1580
Emise COD ⁷	68	39	69	125
Inertní odpad ⁸	1,3	1,1	1,3	1,7
Nebezpečný odpad ⁹	2,7	0,8	2,2	6,9

1. Spotřeba monomeru v kilogramech na tunu produktu (kg/t)
2. Přímá energie v MWh na tunu produktu (MWh/t)
Přímá energie je spotřeba dodané energie
3. Primární energie v MWh na tunu produktu (MWh/t)
Primární energie je energie vypočtená z fosilních paliv. Pro výpočet primární energie byly použity následující účinnosti: elektřina 40%, pára 90%
4. Spotřeba vody v m³ na tunu produktu (m³/t)
5. Emise prachu do vzduchu v gramech na tunu produktu (g/t)
Prach obsahuje veškerý prach ohlášený účastníky
6. Emise VOC do vzduchu v gramech na tunu produktu (g/t)
VOC zahrnují všechny uhlovodíky a další organické látky včetně fugitivních emisí
7. Emise COD do vody v gramech na tunu produktu (g/t)
8. Inertní odpad (na skládce) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)
9. Nebezpečný odpad (k úpravě nebo spalování) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)

Tabulka 3.13: Údaje o emisích a spotřebách LLDPE zařízení

3.3.5 Polypropylen (PP)

Hodnoty emisí a spotřeb surovin při výrobě PP nebyly dosud zveřejněny. V principu je lze považovat, že jsou ekvivalentní emisím a spotřebám surovin srovnatelných procesů výroby PE.

Srovnatelné procesy výroby PP jsou:

- tradiční výroba PP v suspenzi a výroba HDPE v suspenzi
- výroba PP v plynné fázi a výroba LLDPE
- výroba PP v suspenzi (v bloku) a moderní výroba PP v plynné fázi

Pokud se týká energetické účinnosti procesů PP a PE, je třeba poznamenat, že spotřeba energie je silně závislá na vyráběných polymerech. Například vliv PP kopolymerů stejně jako bimodálního PE často vyžaduje dva nebo více reaktorů, které vedou k vyšším spotřebám. Také vyšší molekulová hmotnost polymerů vyžaduje jednoznačně více energie při

vytlačování. Charakteristické rozdíly ve vlastnostech polymeru pro daný proces mohou způsobit až 20% rozdíl v energetické spotřebě mezi jednotlivými závody.

Energie a těkavé organické látky jsou vyšší v případě ve výrobě kapacitního filmu daného specifickou podstatou procesu a požadavky produktu.

Údaj o spotřebě monomeru v HDPE procesu je lehce odlišný od výroby polypropylenu díky proměnlivé čistotě surového monomeru. Navíc výrobu specialit ovlivňují emise a spotřeby daného procesu.

3.3.6 Ekonomické ukazatele výroby polyethylenu

Tabulka 3.14 ukazuje přehled výrobních nákladů pro popsané procesy výroby polyethylenu. Všechny údaje byly standardizovány pro odlišné procesy použitím USD 600/t jako ceny výchozí suroviny pro ethylen i 1-buten. Jak je patrné z tabulky, dopad ceny výchozí suroviny pro všechny procesy je okolo 80%. Všechny údaje jsou založeny na údajích z ChemSystemu (1996/97 pro LDPE a LLDPE, 1999/2000 pro HDPE) pro novou širokou škálu zařízení.

Produkt	LDPE	LLDPE	LLDPE	HDPE	HDPE	HDPE
Technologie	V trubce	Plynná fáze	Roztok	Plynná fáze	Suspenze ve smyčce	Suspenze v nádobě
Komonomer	Žádný	1-buten	1-buten	1-buten	1-buten	1-buten
Katalyzátor/iniciátor	Peroxid	Ziegler/Natta	Ziegler/Natta	Ziegler/Natta	Ziegler/Natta	Ziegler/Natta
Kapacita (kt/rok)	300	250	250	200	200	200
Celkový kapitál zařízení (USD v milionech)	141	105-114	154	90-97	108	121-138
Výrobní náklady (USD/t)						
Monomer + Komonomer	597	603	600	603	600	600
Ostatní suroviny	18	36	36	30	30	30
Zařízení	25	20	28	22	30	28
Proměnné náklady	640	659	664	655	660	658
Přímé náklady	17	17	21	20	21	23
Přidělené náklady	17	17	22	19	21	24
Celkové náklady v hotovosti	674	693	707	694	702	705
Odpisy	59	55	77	59	68	81
Celkové výrobní náklady	733	748	784	753	770	786

Tabulka 3.14: Ekonomické parametry výroby polyethylenu

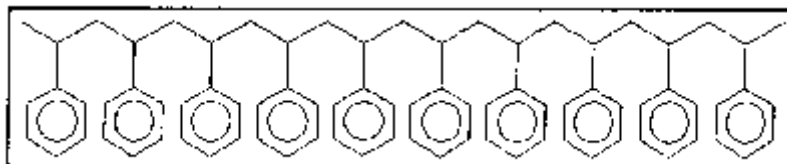
4 POLYSTYRÉN

[3, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001]

4.1 Obecné informace

Polystyrén patří do skupiny standardních termoplastů, mezi které patří polyethylen, polypropylén a polyvinylchlorid. Polystyrén vykazuje speciální vlastnosti, proto ho lze používat v neobyčejně širokém rozmezí aplikací.

V roce 1831 Bonastrem poprvé isoloval styren z pryskyřice jantarového stromu. V roce 1839, to byl E. Simon, kdo jako první popsal polymer a pojmenoval monomer. Okolo roku 1925, došlo k rozvoji průmyslově vyráběného polystyrénu (molekulární struktura je znázorněna na obrázku 4.1); práce dosáhly úspěchu v roce 1930 v Německu. První polystyrén pro komerční použití byl vyroben ve Spojených státech v roce 1938.



Obrázek 4.1: Molekulární struktura polystyrénu

Celosvětová spotřeba polystyrénu je 16,7 Mt/rok, z toho 4,2 Mt/rok se spotřebuje v Evropě. Průměrná rychlost růstu spotřeby polystyrénu ve světě je 4% a pouze 2,4% v Evropě. Roční využití polystyrénu včetně požadovaného vývozu ve světových oblastech v roce 2000 je uvedena v tabulce 4.1.

Oblast/rok	1980	1990	2000
Západní Evropa	1.6	2.5	3.7
Východní Evropa	0.1	0.2	0.5
NAFTA (Nový Zéland a Austrálie)	1.3	2.3	4.1
Asie (oblast Pacifiku)	1.7	3.5	6.8
Jižní Amerika	0.5	0.5	0.6
Afrika a západní a střední Asie	0.1	0.3	1
Svět	5,3	9,3	16,7

Tabulka 4.1: Vývoj celosvětového použití polystyrénu v Mt/rok

V praxi rozeznáváme tři rozdílné druhy polystyrénů. Průhledný a křehký polymer je nazýván jako polystyren pro běžné užití (GPPS), bílý, neprůhledný, ale relativně poddajný upravený kaučukem je nazýván jako (vysoce) houževnatý polystyrén (IPS nebo HIPS). Expandovatelný nebo zpěňovatelný polystyrén (EPS) je třetí skupinou, kterou rozlišujeme vzhledem k různým výrobním metodám.

4.1.1 Standardní polystyren (GPPS)

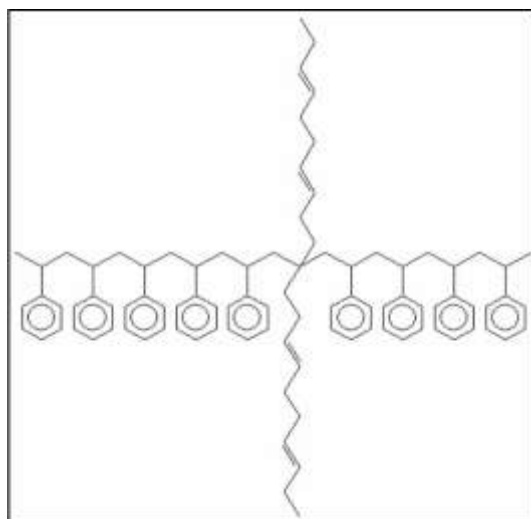
GPPS je tvrdý, průhledný materiál s vysokým leskem. Je obvykle popisován jako polystyren pro obecné užití, ale výrazy jako standardní polystyrén, normální polystyrén, čistý polystyrén, nebo styrenový homopolymer lze také použít. V této kapitole je polystyrénová lisovací hmota (PS) definována v souladu s ISO 1622-2. Pod 100°C lisovací hmoty PS tuhnou a tvoří sklovitý materiál s odpovídající mechanickou pevností, dobrými dielektrickými vlastnostmi a odolností vůči velkému množství chemikálií pro mnoho oblastí použití. Nad bodem měknutí čistý polystyrén měkne a umožňuje polymeru snadné zpracování běžnými průmyslovými metodami, jako například vstřikování plastických hmot do forem nebo lisováním.

Lisovací hmota PS může obsahovat malé množství lubrikantů (uvnitř nebo mimo), které napomáhají zpracování polymeru pro konečné použití. Běžně se také přidávají antistatické prostředky, UV stabilizátory, skleněná vlákna nebo barviva.

GPPS nabízí výbornou průsvitnost, formovatelnost a teplotní stabilitu s nízkou specifickou hmotností, která umožňuje vstřikování plastových hmot do forem nebo lisování velmi ekonomických vzorků. Jedná se o různé typy s širokým použitím pro uspokojení potřeb zákazníků. Hlavní oblasti použití jsou hrníčky na jedno použití, malé krabičky, jednoúčelové kuchyňské nádoby, kosmetické kufříky, protiprachové kryty pro elektronické zařízení, nátěry pro lesklé papíry, chladicí tácky, obaly na CD a šperkovnice, zdravotnické pipety, Petriho misky nebo jídelní tácky.

4.1.2 Houževnatý polystyrén (HIPS)

Mechanické vlastnosti, poměrně křehké lisovací hmoty PS, mohou být výrazně zlepšeny přidáváním kaučuků, tj. polybutadienu. Houževnatý polystyren je také znám jako ztuhlý PS nebo kaučukem modifikovaný PS; ISO 2897-2 ho nazývá jako úderu odolný polystyren (IPS). Dřívější výrobní proces HIPS byl založen na míchání PS lisovací hmoty s kaučukovou složkou. Polymerace styrénu v přítomnosti polybutadienu je však účinnější. Dvoufázová soustava se tvoří v důsledku nemísitelnosti polystyrénu a polybutadienu. Polystyrén tvoří homogenní fázi (matrici) a polybutadien vytváří dispersní fázi (kaučukové částice). Kaučukové fáze obsahují malé množství polystyrénu. Kaučuková částice HIPS má obecně rozměr 0,5-10 μm . Proto dochází k rozptylu světla a ztrátě průhlednosti PS lisovacích hmot. Obrázek 4.2 ukazuje strukturu HIPS, obsahující polystyrénový a polybutadienový řetězec. Aditiva, která se obvykle používají pro PS, se mohou přimíchávat také do HIPS. Přidáním antioxidantů se kaučuk stabilizuje; tam, kde se vyžaduje speciální použití PS, se do PS přidávají látky snižující hořlavost.



Obrázek 4.2: Molekulární struktura houževnatého polystyrénu

Houževnatý polystyrén (HIPS) je velmi používán, protože se lehce zpracovává, je levný a má vysokou životnost. Výrobky se z něj vyrábějí vstřikováním, extruzí a tvarováním za tepla. Používá se pro výrobu obalů, nádob a hrnků na jedno použití, spotřební elektroniku, holičí strojky, audio a video kazety, TV skřínky, chladicí vložky, počítačové kryty a hračky. HIPS se také používá v automobilovém průmyslu jako konstrukční plast ve směsi s polyfenyloxidem

Tabulka 4.2 ukazuje výrobu polystyrénu (GPPS a HIPS) v EU v roce 2000.

Výrobce	Kapacity v kt/rok	Poloha
Společnost A	470	FR, UK, ES
Společnost B	602	BE, DE, ES
Společnost C	450	DE, FR, SE
Společnost D	630	BE, DE, ES, NL, EL, UK
Společnost E	390	IT, BE
Společnost F	280	UK, NL

Tabulka 4.2: Výrobci polystyrénu (GPPS+HIPS) v Evropské unii EU-15 v roce 2000

4.1.3 Zpěňovatelný polystyrén (EPS)

Techniky, používané při výrobě kuliček expandovaného polystyrénu a výrobě polystyrénové pěny, byly vyvinuty na konci roku 1940 firmou BASF, která prodávala novou surovinu pod obchodním jménem Styropor. Díky licenci a vypršení lhůty na patenty se objevily další výrobky a jiná nová obchodní jména. Zpěňovatelný polystyrén se vyrábí suspenzní polymerací styrénu s přidáním nadouvaděl; výsledné kuličky polyméru se prosévají na různou velikost. V závislosti na konečném použití lze použít různé povrchové úpravy.

Ve své konečné podobě pěny EPS obsahují okolo 95 obj. % vzduchu. Nejvíce důležitými vlastnostmi pěn EPS jsou jejich vynikající tepelná izolace, dobrá pevnost a zachycování ořesů, dokonce i při nízkých hustotách. Expandované pěny EPS se v Evropě nejvíce používají ve stavebnictví, jako tepelný izolant zdí, dutin, střech, podlah, sklepů a základů. Desky se buď vyřezávají z kvádrů nebo se tvarují, kdy typická hustota se pohybuje mezi 10-50 kg/m³, používají se buď samostatně nebo v kombinaci s jinými stavebními materiály

k výrobě laminovaných prvků, sendvičových panelů atd. Úspěch EPS pěny jako obalového materiálu je založen na celkových vlastnostech a také na cenové dostupnosti. Tvarované výrobky jsou stejně vhodné jak pro obaly vysoce citlivých přístrojů, křehkého skla, keramických výrobků a těžkých strojních částí, ale také pro rychle se kazící potraviny, jako jsou ryby, ovoce a zelenina. EPS používaný k balení přispívá ke značnému snížení nákladů na poškození, na přepravní hmotnost a pracovní sílu. Další výhodou jsou estetické vlastnosti z hlediska čistoty a hygieny, snadné tvarování a je vhodný k dekoraci, a tím přispívá ke zvýšení úrovně reklamy a prodejní přitažlivosti balení EPS.

Tabulka 4.3 ukazuje hlavní výrobce PVC v EU – 15 v roce 2000

Výrobce	Kapacity v kt/rok	Poloha
Společnost A	228	DE, ES
Společnost B	145	FR, DE
Společnost C	40	DE
Společnost D	90	IT, BE
Společnost E	295	FR, NL, UK
Společnost F	54	NL
Společnost G	50	NL
Společnost H	70	FI

Tabulka 4.3: Výroba EPS v EU v roce 2000

4.2 Používané výroby a techniky při výrobě polystyrénu

4.2.1 Přehled výroby

Proces výroby polystyrénu vyžaduje jeden reaktor nebo sérii reaktorů, řízených řadou parametrů, jakými jsou teplota, tlak a rychlost konverze. Výroba vyžaduje přidání několika surovin za přesně stanovených podmínek do reaktoru, tj. rozpouštědlo, iniciátor (není povinný) a látky, podporující růst řetězce. Reakční teplo se odvádí zpět do výroby a/nebo se odvádí odpařením rozpouštědla a/nebo teplotním médiem, tj. cirkulujícím olejem.

Surový produkt vychází z reaktoru a má obsah rozpouštědla mezi 60 a 90%. Nezreagovaný monomer a rozpouštědlo se ze surového produktu odstraňují ohřevem na teplotu 220-260°C pod vysokým vakuem. Tento krok se nazývá odplynění a může mít jeden nebo více stupňů. Konečný, čistý, vysoce průzračný polymer je granulován. Monomer a rozpouštědlo jsou nastříkány do sekce odplynění a během procesu se recyklují.

4.2.1.1 Chemismus výroby polystyrénu

Polymerací styrénu vzniká polystyrén. Polymerace styrénu probíhá růstem řetězce a je vyvolána jakoukoliv známou iniciační technikou jako je teplo, volný radikál, aniontová a kationtová adice. Finální polystyrén je bílý polymer s vysokou čistotou a dobrými fyzikálními a elektrickými vlastnostmi.

Během polymerace vinylová vazba molekuly styrénu mizí a uvolňuje se cca 710 kJ/kg tepla (odpovídá teplu hydrogenace dvojně vazby). Hustota se zvyšuje z 0,905 g/cm³ z čistého monomeru na 1,045 g/cm³ pro čistý polymer a je úměrná rychlosti konverze. Molární

hmotnost se zvýší ze 104 g/mol pro monomer na hodnoty mezi 200000 a 300000 g/mol pro polymer.

Konverze monomeru na polymer je uskutečňována pomocí pěti důležitých kroků:

- Iniciací radikálů
- Iniciací řetězce
- Propagací nebo růstem řetězce
- Přenosem řetězce
- Terminací konce aktivního řetězce

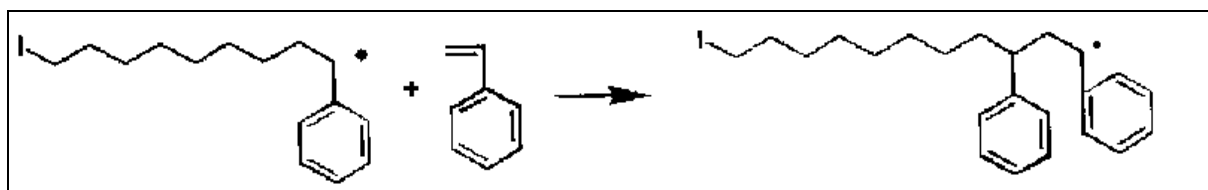
4.2.1.1.1 Inicie

Styrén je schopen spontánně polymerovat teplem. Při použití dostatečného množství tepla může styren vytvorit dost volných radikálů. Tyto radikály se pak účastní propagačních kroků v přebytku monomeru styrenu za tvorby vysokomolekulárních polymerů při vysokých rychlostech konverze.

Alternativní metoda iniciace polymerace styrenu závisí na přidání volných radikálů. Použití různých katalyzátorů při různých teplotách závisí na jejich rychlosti rozkladu, ale pouze peroxidy našly široké uplatnění v průmyslových výrobních procesech. Jiné typy iniciátorů jsou obvykle buď nesnadno dostupné nebo nejsou dostatečně stabilní v podmínkách polymerace polystyrenu.

4.2.1.1.2 Propagace (růst řetězce)

Obrázek 4.3 znázorňuje mechanismus propagace radikálové polymerace polystyrenu. Při nadbytku monomeru se adice styrenu na konec řetězce opakuje a vytvoří se řetězec polymeru. Složení řetězce polymeru většinou závisí na teplotě a času.



Obrázek 4.3: Propagace řetězce při výrobě polystyrenu

4.2.1.1.3 Růst řetězce

Během růstu řetězce se aktivní radikály vyměňují mezi rostoucím řetězcem a látkami, podporující růst řetězce. Výsledkem je deaktivace řetězce. Radikál je pak nesen dál právě rozloženým přenašečem růstu řetězce a začíná tvorba dalšího řetězce polymeru. Látky, podporující růst řetězce, se velmi často používají při výrobě polystyrenu, aby regulovaly délku řetězce polymeru a následně tok taveniny výsledného produktu. Nejběžněji se jako látky, podporující růst řetězce, používají různé merkaptanové deriváty.

4.2.1.1.4 Terminace

Během terminace zanikají aktivní volné radikály reakcí s jinými radikály, a vytváří buď neaktivní sloučeniny nebo nenasycené vazby na konci řetězce. Terminace radikálů je extrémně rychlou reakcí a vyžaduje malou nebo žádnou energii.

4.2.1.2 Suroviny

4.2.1.2.1 Styren

Čistý styren je čirý a jakékoliv zbarvení je způsobeno znečištěním, například z koroze kovu. Styren má vynikající schopnosti, a může být snadno polymerizován různými metodami a kopolymerizován velkou škálou ostatních monomerů (akryláty, methakryláty, akrylonitril, butadien a maleinanhydrid). Největším zájmem při skladování styrenu je zabránit samovolné polymeraci, která je neřízenou reakcí. Nejdůležitějšími faktory při dlouhodobém skladování styrenu jsou: nízká teplota, adekvátní inhibitory, správné konstrukční materiály pro skladovací a manipulační zařízení a dobrá základní údržba.

Aby se zabránilo tvorbě polymeru a oxidační degradaci během nakládání (dopravy) a následného skladování, přidává se inhibitor TBC (4-terc-butylcatechol). TBC zabraňuje polymeraci reakcí s oxidačními produkty (peroxydy, tvořící volné radikály) v přítomnosti malého množství kyslíku. Inhibitory musí být za všech okolností udržovány nad minimální koncentrací, která je od 4 do 5 ppm. Standardní hladina TBC je od 10 do 15 ppm.

4.2.1.2.2 Iniciátory volných radikálů

Iniciátory volných radikálů se používají buď ke zlepšení produktivity výroby tvorbou radikálů při nižší teplotě než iniciace teplem a/nebo ke zlepšení kvality HIPS. Během polymerace styrenu se obvykle používají organické peroxydy o koncentraci menší než 1000 ppm.

4.2.1.2.3 Látky podporující růst řetězce (přenašeče radikálů)

Proces růstu řetězce je definován jako proces, ve kterém „aktivní centra jsou přenášena z jedné molekuly polymeru na jinou molekulu, ponechávající neaktivní centra a navázání na druhá centra se schopností následně vázat monomery“. Molekula, na kterou je přenášena aktivita, se nazývá činidlo růstu řetězce (přenašeč radikálů), jejímž úkolem je snížit (regulovat) molekulovou hmotnost polymeru. Nejběžnějšími přenašeči jsou TDM (t-dodecyl merkaptan) nebo NDM (n-dodecyl merkaptan).

4.2.1.2.4 Stabilizátory

Antioxidanty se obecně používají k ochraně polymerů proti jejich degradaci (přetržení řetězce), způsobené reakcí s atmosférickým kyslíkem. Při kontinuálních podmínkách blokové

polymerace, kdy není přítomen kaučuk, není nutné při syntéze GPPS používat stabilizátory. Při výrobě HIPS životnost částic kaučuku se prodlužuje přidáním antioxidantů.

4.2.1.2.5 Vnitřní lubrikační látky a činidla pro formování

Vzhledem k vysoké molekulové hmotnosti matrice polystyrénu schopnost toku a stability procesu PS vyžaduje přidávání jiných vnějších nebo vnitřních lubrikantů. Nejběžněji se používají vnitřní lubrikanty, minerální oleje, které se přidávají během polymerace nebo se přidávají v poslední fázi dokončovací sekce výrobní linky. Koncentrace minerálních olejů v PS je mezi 0-8%.

Do polymeračního procesu se mohou rovněž přidat až do 0,2% činidla pro formování. Nejrozšířenějším činidlem je stearát zinečnatý. Vnější lubrikanty mohou být přidávány během nebo po procesu dokončení během výroby PS. Nejběžnějšími vnějšími lubrikanty jsou N-N'ethylenbisstearamid a polyethylenglykol 400.

4.2.1.2.6 Barviva

Několik ppm modrého barviva se přidává do GPPS k úpravě barvy polymeru. Barviva se obvykle rozpouštějí ve styrenu během dávkování a nástřiku do polymeračního reaktoru.

4.2.1.2.7 Kaučuk

Hlavní rozdíl mezi GPPS a HIPS procesem spočívá v přidání kaučuku do dávkovacího systému. Kaučuky jsou bezbarvé nebo bílé průhledné pevné látky. Nejběžněji jsou používány dva rozdílné typy kaučuků na bázi polybutadienu: nízké/střední a vysoké cis kaučuky. Rozpuštěný kaučuk je přidáván na začátku polymeračního procesu. Konečná koncentrace kaučuku v konečném HIPS je okolo 15%.

4.2.2 Výroba běžně používaného polystyrenu (GPPS)

4.2.2.1 Popis výroby

Suroviny jako styren (vyčištěný) a pomocné látky jsou dávkovány do reaktoru (ů). Reakční řada obvykle zahrnuje kontinuálně míchaný reaktor (CSTR) a/nebo průtočný reaktor s pístovým tokem (PFR).

Styren sám o sobě vystupuje jako reakční rozpouštědlo. Navíc, přidáním ethylbenzenu až do koncentrace 10%, lze zajistit lepší kontrolu reakce. Reakční teplota se pohybuje mezi 110 a 180°C. V případě PFR je reakční tlak do 1 MPa, v případě CSTR se pracuje při atmosférickém tlaku nebo případně mírně menším.

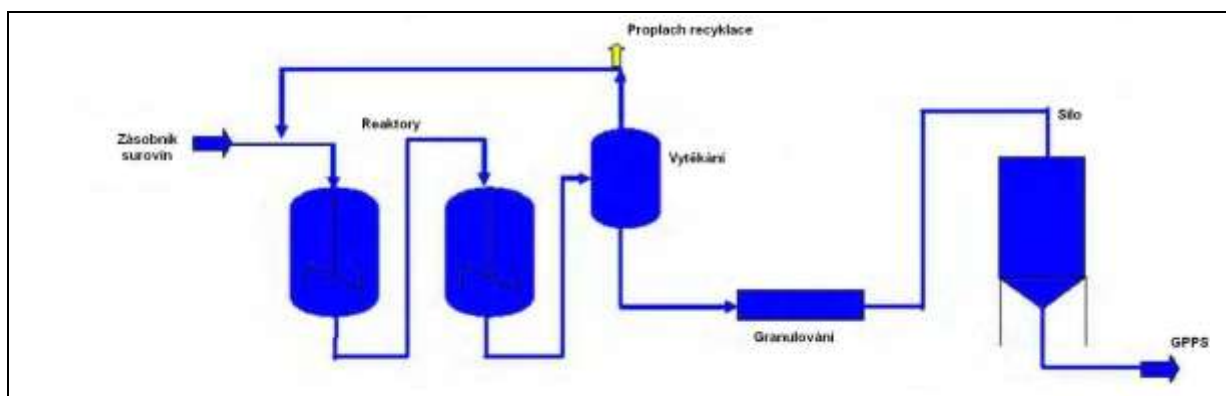
Pomocné chemikálie se přidávají do nástřiku surovin nebo do reaktorů. Na konci reakční řady konverze styrenu dosahuje 60-90%, vztaženo na pevný polystyrénový produkt. Reakční směs pak prochází odplyňovací částí do jednoho nebo dvou odplyňovačů (jedné nebo dvou odplyňovacích nádob), kde se odděluje polymer od nezreagovaných částic. Odplynění probíhá při vysokých teplotách (220-260°C) a za vysokého vakua (< 40 mbar).

Mezi dvěma odplyňovacími kroky se může nastříkovat voda (stripování), čímž se zlepší odstranění monomeru. Po kondenzaci se nezreagovaný styren a ethylbenzen recyklují do dávkovací linky, buď přímým použitím recyklační smyčky nebo přes skladovací zásobník. Vypláchnutí nežádoucích látek je provedeno tímto proudem.

Roztavený polymer je pak dopraven do barvicí hlavy, aby se získaly struny, které jsou granulátorem sekány (nasucho nebo pod vodou). Po usušení jsou granule vypouštěny do pneumatických dopravníků a uloženy v zásobnících pro balení a /nebo objemovou dopravu.

Přehled výroby GPPS je uveden v Tabulce 4.5.

Blokové schéma procesu GPPS ukazuje obrázek 4.4.



Obrázek 4.4: Blokové schéma procesu GPPS
(POZN:: v obrázku vyměnit výtěkář za odplynění !)

4.2.2.2 Technické parametry

Typ výrobku	Běžně používaný polystyrén
Typ reaktoru	Kontinuální míchaný reaktor a/nebo průtočný reaktor s pístovým tokem
Reakční objem	5-120 m ³
Typ polymerace	Radikálová polymerace
Polymerační tlak	Do 1 MPa
Polymerační teplota	110 – 180°C
Rozpouštědla	Styren, ethylbenzen
Katalyzátory	Žádné nebo organické peroxidy
Přísady	Bílý olej, látky podporující růst řetězce, lubrikační činidla
Stupeň přeměny	60-90%

Tabulka 4.4: Technické parametry GPPS

	Přípravný krok		Reakční krok		Konečný krok		
	Skladování	Čistění (volitelné)	Reaktory	Odplynění	Granulátor	Skladování	Balení
Účel	Skladování surovin	Odstranění nečistot	Polymerace styrénu	Eliminace nezreagovaného styrénu a rozpouštědla	Vytváření polystyrenových granulí	Skladování objemového PS	Balení PS granulí
Vstup	Surovina	Styrén	Výroba vstupního roztoku	PS+ nezreagované částice	Konečný PS	PS granule	PS granule
Výstup	Surovina	Styrén	PS+ nezreagované částice	SM a rozpouštědlo + PS	PS granule	PS granule	Balené PS granule
Provoz	-	Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální	Vsádkové/ Kontinuální	Vsádkové/ Kontinuální
Kapacita	Litry až tuny	2-5 m ³	Do 120 m ³	NR	NR	NR	NR
Více podrobností	NA	Odstranění vyčerpaného absorbentu nebo jeho regenerace	CSTR a/nebo PFR v sérii. Možno přidat aditiva.	Separace pod vakuem. 1 nebo 2 nádoby. Recyklace nezreagovaných částic.	Granulátory+ sušárny+třídiče+d opravníky	NA	NA
Klíčové parametry	Teplota	Barva styrenu	Teplota a/nebo kontrola tlaku	Kontrola teploty a tlaku. Nástřík vody.	Velikost granulí	Regulace množství	Hmotnost
Zkratky							
GPPS	Standardní polystyren	PFR	Průtočný reaktor s pístovým tokem	NR	Není relevantní		
CSTR	Kontinuální míchaný reaktor	SM	90 styren, monomer	NA	Není aplikovatelné		
		PS	Polystyren				

Tabulka 4.5: Přehled výroby GPPS

4.2.3 Výroba houževnatého polystyrénu (HIPS)

4.2.3.1 Popis výroby

Obecně je jeho výroba velmi podobná výrobě GPPS. Hlavní rozdíl je v přidávání kaučukových složek. Polybutadienový kaučuk se dováží v 35 kg obalech ve formě malých šupinek, které se přidávají do zásobníků s rozpouštědlem gravitačním nebo pneumatickým dopravníkovým pásem. Silným mícháním se šupinky rozpouštějí ve styrenu a kaučukový roztok tak může obsahovat až 15% kaučuku.

Do zásobníků s rozpouštědlem se obvykle přidávají antioxidanty. Mohou se přidávat také jiné látky, jakými jsou např. bílý olej, peroxidy, recyklovaný styren, ethylbenzén nebo látky, podporující růst řetězce (přenašeče radikálů). Rozpuštěná směs se tak nepřetržitě dávkuje do reakční řady, kde nastává bloková polymerace. Chemikálie, které se nepřidávají do rozpouštěcích zásobníků, se přidávají do nástřiku nebo přímo do reaktorů.

Reakční řada obvykle obsahuje kontinuálně míchaný reaktor (CSTR) a/nebo průtočný reaktor s pístovým tokem (PFR). Styren sám působí jako reakční rozpouštědlo. Navíc, přidáním ethylbenzenu až do koncentrace 10%, lze zajistit lepší kontrolu reakce. Reakční teplota se pohybuje mezi 110 až 180°C. V případě PFR je reakční tlak do 1 MPa, v případě CSTR se pracuje při atmosférickém tlaku, nebo mírně menším tlaku. Na konci reakční řady konverze styrenu dosahuje 60-90% na pevný polystyrenový produkt.

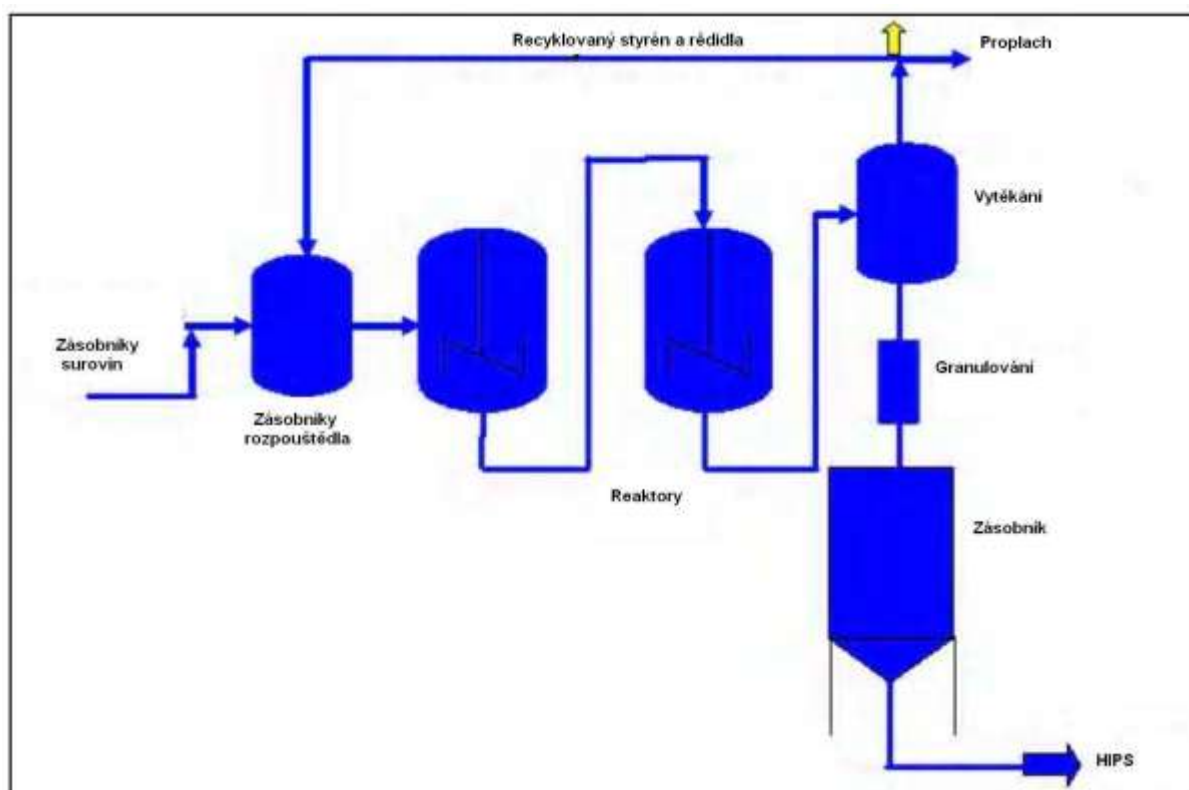
Zreagovaná směs pak prochází odplyňovací částí a zavádí se do jednoho nebo dvou odplyňovačů (jedné nebo dvou odplyňovacích nádob), kde se odděluje polymer od nezreagovaných částic. Vytěkání probíhá při vysokých teplotách (220-260°C) a za vysokého vakua (< 40 mbar).

Mezi dvěma odplyňovacími kroky se může nastříkovat voda (stripování), čímž se zlepší odstranění monomeru. Po kondenzaci se nezreagovaný styren a ethylbenzén recyklují do napájecí linky, buď přímým použitím recyklační smyčky nebo přes skladovací zásobník. Vypláchnutí nežádoucích látek je provedeno v tomto proudu.

Roztavený polymer je pak veden přes vytlačovací hlavu, aby se získaly struny, které jsou granulátorem sekány (nasucho nebo pod vodou). Po usušení jsou granule vypouštěny na pneumatické dopravníky a uloženy v zásobnících pro balení a /nebo pro velkoobjemovou přepravu.

Přehled výroby HIPS je uveden v tabulce 4.7.

Blokové schéma procesu HIPS ukazuje obrázek 4.5.



Obrázek 4.5: Blokové schéma procesu HIPS

(POZN.: slovo vytěkání zaměnit za odplynění !)

4.2.3.2 Technické parametry

Typ produktu	Střední a vysoce houževnatý polystyrén
Typ reaktoru	Kontinuálně míchaný reaktor a/nebo průtočný reaktor s pístovým tokem
Reakční objem	3 - 50 m ³
Typ polymerace	Radikálová polymerace
Polymerační tlak	Do 1 MPa
Polymerační teplota	110 – 180°C
Rozpouštědla	Styrén, ethylbenzén
Katalyzátory	Žádné nebo organické peroxidy
Přísady	Polybutadien, bílý olej, látky podporující růst řetězce, lubrikační látky
Stupeň přeměny	60-90%

Tabulka 4.6: Technické parametry HIPS

	Přípravný krok			Reakční krok	Konečný krok			
	Skladování	Drtič	Systém rozpouštění	Reaktory	Odplynění	Granulátory	Skladování	Balení
Účel	Skladování surovin	Drcení PBU pro výroby HIPS	Rozpouštění Pbu ve styrenu	Polymerace styrenu	Eliminace nezreagovaného styrenu a rozpouštědla	Vytváření polystyrénových granulí	Skladování objemového PS	Balení PS granulí
Vstup	Surovina	Do 35 kg balíků	Suroviny+ aditiva	Výroba vstupního roztoku	PS+ nezreagované částice	Konečný PS	PS granule	PS granule
Výstup	Surovina	1 nebo 2 cm velké šupiny	Výroba vstupního roztoku	PS+ nezreagované částice	SM a rozpouštědlo + PS	PS granule	PS granule	Balený PS granule
Provoz	-	Vsádkový/ Kontinuální	Vsádkový/ Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální	Vsádkový/ Kontinuální	Vsádkový/ Kontinuální
Kapacita	Litry až tuny	NR	Do 120 tun	Do 50 m ³ na reaktor	NR	NR	NR	NR
Více podrobností	NA	Skladování PBU+drtič+ dopravník	Roztok Pbu ve styrenu; přidávání některých aditiv	CSTR a/nebo PFR v sérii. Možno přidat chemikálie.	Oddělení pod vakuem. 1 nebo 2 nádoby. Nezreagované částice jsou recyklovány.	Granulátory+ sušárny +třídíče+ dopravníky	NA	NA
Klíčové parametry	Teplota	Velikost šupinek	Teplota, čas, míchání	Teplota a/nebo kontrola tlaku	Kontrola teploty a tlaku. Nástřík vody.	Velikost granulí	Regulace množství	Hmotnost
Zkratky								
Pbu	Polybutadiénový kaučuk		PFR	Průtočný reaktor s pístovým tokem	NR	Není relevantní		
HIPS	Vysoce houževnatý polystyren		SM	styren, monomer	NA	Není aplikovatelné		
CSTR	Kontinuální míchaný reaktor		PS	Polystyren				

Tabulka 4.7: Přehled výroby HIPS

4.2.4 Expandovaný polystyren

4.2.4.1 Popis výroby

Polymerace v suspenzi je většinou používána pro velkovýrobu expandovaného polystyrénu. Jedná se o vsádkovou výrobu, umožňující přeměnu monomeru styrénu v expandované kuličky polystyrénu prostřednictvím radikálové polymerace. Obvykle se styren disperguje mícháním ve vodné fázi, obsahující suspenzní činidla a/nebo ochranné koloidy a některé sekundární přísady jako např. elektrolyty. Mohou se použít, jak organická tak anorganická suspenzní činidla. Organické peroxidy (iniciátory) se do styrénu přidávají před disperzí ve vodné fázi.

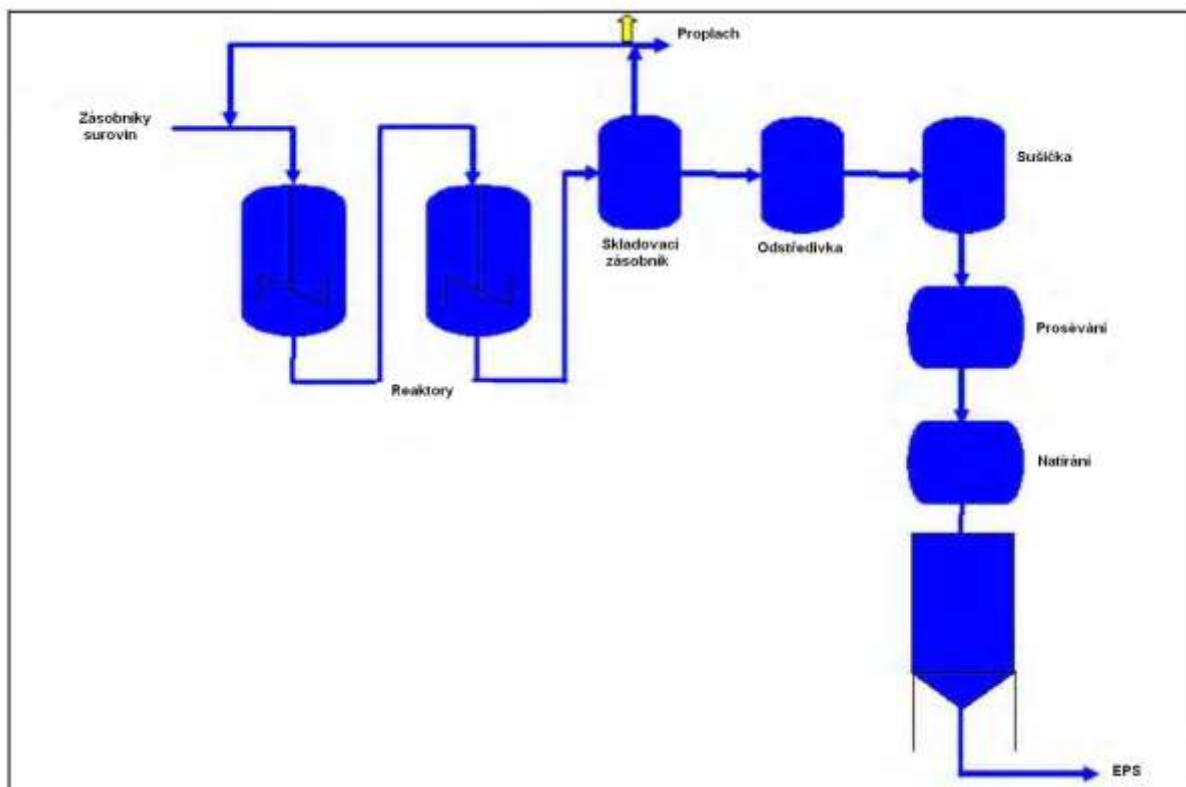
Polymerace potom probíhá dle časového rozvrhu, kdy se zvyšuje teplota reakční směsi postupně k téměř celkové přeměně monomeru na polymer. Během průběhu polymerace se jako nadouvadla přidává směs n-pentanu a isopentanu.

Druh a kvalita suspenzní látky a reakční teplotní profil jsou kritické pro zajištění dobré stability suspenze, distribuce velikosti kuliček a vysoké rychlosti konverze. Tyto parametry také ovlivňují vlastnosti konečného produktu. Pro výrobu speciálního samozhášivého typu se přidává alifatická bromovaná sloučenina (retardér hoření).

Na konci polymerace se suspenze ochladí; kuličky expandovaného polystyrénu se oddělují v odstředivce, promývají se a pak suší při relativně nízké teplotě 35°C. Kuličky jsou tříděny do několika velikostí, odpovídající různému obchodnímu použití a aplikacím. Povrchově se upravují jednak pro zlepšení výrobních vlastností, tak i pro konečné provedení výrobku. Nakonec jsou kuličky expandovaného polystyrénu skladovány v zásobnících nebo dopravních silech.

Přehled výroby EPS je uveden v tabulce 4.9.

Blokové schéma procesu EPS je znázorněno na obrázku 4.6.



Obrázek 4.6: Blokové schéma procesu EPS

4.2.4.2 Technické parametry

Druh výrobku	Expandovatelný polystyrén
Druh reaktoru	Vsádkové reaktory
Rozměry reaktoru	20 –100 m ³
Druh polymerace	Radikálová polymerace ve vodné suspenzi
Polymerační tlak	1 – 2 MPa
Polymerační teplota	65 –140°C
Rozpouštědlo	Styrén
Katalyzátor	Organické peroxidy
Aditiva (přísady)	Suspenní činidla, povrchová aditiva bromované sloučeniny
Konverze	> 99%

Tabulka 4.8: Technické parametry EPS

		Reakční krok	Konečný krok					
	Skladování	Reaktor	Odstředivka	Sušení	Prosévání	Povrchová úprava	Skladování	Balení
Účel	Skladování surovin	Polymerace styrénu	Separace perliček	Sušení perliček	Rozdělení perle EPS podle velikosti	Úprava povrchu perlí	Skladování EPS	Balení EPS perlí
Vstup	Surovina	Výroba vstupního roztoku	EPS+voda+ nezreagované látky	Vlhké EPS perle	Suché EPS perle	Suché a rozdělené EPS perle	EPS perle	EPS perle
Výstup	Surovina	EPS+voda	Vlhké PES perle+voda	Suché EPS perle	Suché a rozdělené EPS perle	Suché, rozdělené a povrchově upravené EPS perle	EPS perle	Balené EPS perle
Provoz	Vsádkový/ Kontinuální	Vsádkový	Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální/ vsádkový	Vsádkový/ Kontinuální
Kapacita	Litry až tuny	Do 100 m ³ na reaktor	1 až 30 m ³ /h	NR	NR	NR	NR	NR
Více podrobností	NA	CSTR, možno přidat chemikálie	Oddělení vody z kalu	Věžové	Různé velikosti sít	CSTR	NA	NA
Klíčové parametry	Teplota	Teplota a/nebo tlak	Kapacita, rychlost	Teplota, kapacita, a doba zdržení	Velikost ok	Teplota, účinnost míchání	Regulace množství	Hmotnost
Zkratky								
SM	Monomer styrén							
EPS	Expandovatelný polystyrén	NR	Není relevantní					
CSTR	Kontinuální míchaný reaktor	NA	Není aplikovatelné					

Tabulka 4.9: Přehled výroby EPS

4.3 Dosahované emise a spotřeby surovin

[3, APME, 2002]

4.3.1 Běžně používaný polystyrén (GPPS)

Hodnoty, uvedené v tabulce 4.10, nejsou reprezentativní pro jednu danou technologii. Jedná se o různé technologie, používané pro výrobu GPPS v Evropě. Rozdíly mezi jednotlivými podniky jsou způsobeny rozdíly v technologiích, skutečnou životností zařízení a průmyslovým provozem.

Dané hodnoty se vztahují na emise a spotřebu surovin na výrobu jedné tuny výrobku.

	Jednotka	Průměrné 50% maximum	Evropský průměr	Maximální hodnota
Emise do ovzduší				
Prach	g	2	4	7
VOC _{celkové}	g	85	120	300
Emise do vod				
COD ¹	g	30	40	100
BOD ¹	g		20	40
Suspendované pevné látky ¹	g		10	20
Uhlovodíky celkem ¹	g	1.5	4	7
Odpadní vody ²	t	0.8	1.1	6
Chladicí věže zkrápěné vodou	t		0.5	0.6
Pevné odpady				
Nebezpečné	kg	0.5	0.6	1.3
Ostatní	kg	2	4	5
Vstupy				
Celková energie	GJ		1.08	1.80
Styren	t		0.975	1.020
Ethylbenzen	t		-	0.102
Minerální olej	t		0.02	0.06
Chladicí voda (uzavřený okruh)	t		50	100
Procesní voda	t		0.596	0.600
Dusík	t		0.022	0.050
Rozpouštědlo	t		0.001	0.001
Aditiva	t		0.005	0.006
<p>1) Emisní hodnoty ve vodě jsou měřeny po úpravě. Odpadní vody jsou upravovány v zařízení, které může být součástí zařízení nebo se nachází na jiném místě. Tyto hodnoty nejsou bezpodmínečně upraveny, když všechny představují průměrné emisní hodnoty. Každé zařízení vypouští emise v souladu s místním povolením a specifikací čistícího zařízení. Úprava vody může být v souladu s místními předpisy.</p> <p>2) Nezahrnují chladicí věže zkrápěné vodou.</p>				

Tabulka 4.10: Emise a spotřeba surovin na tunu výrobku ze zařízení GPPS

Tabulka 4.11 uvádí zdroje emisí a odpadů během výroby GPPS.

	Přípravný krok		Reakční krok	Konečný krok			
	Skladování	Čištění (volitelné)	Reaktory	Odplynění	Granulování	Skladování	Balení
Odplyny	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Odplyny	Výpary	PS prach	PS prach
Kapalný odpad	-	Styrén a odpadní voda	Stopové množství vody	Stopové množství vody. Recyklace proplachovacím okruhem (styrén+ nežádoucí částice)	Proplachování perel vodou	-	-
Pevný odpad	Prach a obaly (chemikálií)	Odstranění vyčerpaného absorbentu (pokud ho nelze regenerovat)	Vzorky		Zmetky, prach ze zametání a PS	Prach ze zametání a PS	Ztráty při balení

Tabulka 4.11: Zdroje emisí při výrobě GPPS

4.3.2 Houževnatý polystyrén (HIPS)

Hodnoty, uvedené v tabulce 4.12, nejsou reprezentativní pro danou technologii. Jedná se o různé technologie, používané pro výrobu HIPS v Evropě. Rozdíly mezi jednotlivými podniky jsou způsobeny rozdíly v technologiích, skutečnou životností zařízení a průmyslovým provozem.

Dané hodnoty se vztahují na emise a spotřebu surovin na výrobu jedné tuny výrobku.

	Jednotka	Průměrné 50% maximum	Evropský průměr	Maximální hodnota
Emise do ovzduší				
Prach	g	2	4	7
VOC, celkové	g	85	120	1000
Emise do vod				
COD ¹	g	30	40	100
BOD ¹	g		20	40
Suspendované pevné látky ¹	g		10	20
Uhlovodíky celkem ¹	g	1.5	4	7
Odpadní vody ²	t	0.8	1.1	6
Chladicí věže zkrápěné vodou	t		0.6	0.6
Pevné odpady				
Nebezpečné	kg	0.5	0.6	1.3
Ostatní	kg	2	4	5
Vstupy				
Celková energie	GJ		1.48	1.80
Styren	t		0.91	1.020
Ethylbenzen	t		-	0.102
Minerální olej	t		0.02	0.06
Kaučuk	t		0.07	0.12
Chladicí voda (uzavřený okruh)	t		50	100
Procesní voda	t		0.519	0.600
Dusík	t		0.010	0.050
Rozpouštědlo	t		0.001	0.001
Aditiva	t		0.005	0.006
<p>1) Emisní hodnoty ve vodě jsou měřeny po úpravě. Odpadní vody jsou upravovány v zařízení, které může být součástí zařízení nebo se nachází na jiném místě. Tyto hodnoty nejsou bezpodmínečně upraveny, když všechny představují průměrné emisní hodnoty. Každé zařízení vypouští emise v souladu s místním povolením a specifikací čistícího zařízení. Úprava vody může být v souladu s místními předpisy.</p> <p>2) Nezahrnují chladicí věže zkrápěné vodou.</p>				

Tabulka 4.12: Emise a spotřeba surovin na tunu výrobku ze zařízení HIPS

Tabulka 4.13 uvádí zdroje emisí a odpadů během výroby HIPS.

	Přípravný krok			Reakční krok	Konečný krok			
	Skladování	Drtič	Systém rozpouštění	Reaktory	Odplynění	Granulování	Skladování	Balení
Odplyny	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Odplyny	Výpary	PS prach	PS prach
Kapalné odpady	-	-	-	Stopové množství vody	Stopové množství vody. Recyklace proplachovacím okruhem (styrén+ nežádoucí částice)	Proplachování perel vodou	-	-
Pevný odpad	Prach a obaly (chemikálií)	Obaly Pbu a chemikálií		Vzorky		Zmetky, prach ze zametání a PS	Prach ze zametání a PS	Ztráty při balení

Tabulka 4.13: Zdroje emisí při výrobě HIPS

4.3.3 Expandovaný polystyren (EPS)

Hodnoty, uvedené v tabulce 4.14, nejsou reprezentativní pro jednotlivou danou technologii. Jedná se o různé technologie, používané pro výrobu EPS v Evropě. Rozdíly mezi jednotlivými podniky jsou způsobeny rozdíly v technologiích, skutečnou životností zařízení a průmyslovým provozem.

Dané hodnoty se vztahují na emise a spotřebu surovin na výrobu jedné tuny výrobku.

	Jednotka	Průměrné 50% maximum	Evropský průměr	Maximální hodnota
Emise do ovzduší				
Prach	g	30	30	125
Pentan	g	1000	2500	8000
VOC ¹	g	600	700	3500
Emise do vod				
COD ²	g			4600
pevné látky celkem ²	g			8000
Uhlovodíky celkem ²	g			40
Rozpuštěné látky	g		0.3	0.4
Odpadní vody ²	t	5	6	9
Chladicí věže zkrápěné vodou	t		1.7	2.5
Fosforečnan vyjádřený jako P ₂ O ₅ ²	g			20
Pevné odpady				
Nebezpečné	kg	3	3	12
Ostatní	kg	6	8	17
Vstupy				
Celková energie	GJ		1.8	2.5
Styren	t		0.939	0.960
Ethylbenzen	t		-	0.096
Pentan	t		0.065	0.070
Chladicí voda (uzavřený okruh)	t		17	70
Zpracovaná voda	t		2.1	6.0
Dusík	t		0.01	0.3
Aditiva (přísady)	t		0.03	0.03
1) Emise VOC z bodového zdroje; ale nezahrnující pentan				
2) Emisní hodnoty ve vodě jsou měřeny po úpravě. Odpadní vody jsou upravovány v zařízení, které může být součástí zařízení nebo se nachází na jiném místě. Tyto hodnoty nejsou bezpodmínečně upraveny, když všechny představují průměrné emisní hodnoty. Každé zařízení vypouští emise v souladu s místním povolením a specifikací čistícího zařízení. Úprava vody může být v souladu s místními předpisy.				

Tabulka 4.14: Emise a spotřeba surovin na tunu výrobku ze zařízení EPS

Tabulka 4.15 uvádí zdroje emisí a odpadů během výroby EPS.

		Reakční krok	Konečný krok					
	Skladování	Reaktor	Odstředivka	Sušení	Prosévání	Nanášení	Skladování	Balení
Účel	Skladování surovin	Polymerace styrénu	Separace kalu	Sušení granulí	Oddělení granulí EPS podle velikosti	Úprava povrchu granulí	Skladování objemového EPS	Balení EPS granulí
Vstup	Surovina	Výroba vstupního roztoku	EPS+voda+ nezreagované částice	Vlhké EPS granule	Suché EPS granule	Suché a rozdělené EPS granule	EPS granule	EPS granule
Výstup	Surovina	EPS+voda	Vlhké PES granule+voda	Suché EPS granule	Suché a rozdělené EPS granule	Suché, rozdělené a povrchově upravené EPS granule	EPS granule	Balené EPS granule
Provoz	Vsádkový/ Kontinuální	Vsádkový	Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální	Kontinuální/ vsádkový	Vsádkový/ Kontinuální
Kapacita	Litry až tuny	Do 100 m ³ na reaktor	1 až 30 m ³ /h	NR	NR	NR	NR	NR
Více podrobností	NA	CSTR, možno přidat chemikálie	Oddělení vody z kalu	Věžové	Různé velikosti sít	CSTR	NA	NA
Klíčové parametry	Teplota	Teplota a/nebo tlak	Kapacita, rychlost	Teplota, kapacita, a doba zdržení	Velikost ok	Teplota, účinnost míchání	Regulace množství	Hmotnost
Zkratky								
SM	Monomer styrén							
EPS	Expandovaný polystyrén	NR	Není relevantní					
CSTR	Kontinuální míchaný reaktor	NA	Není aplikovatelné					

Tabulka 4.9: Přehled výroby EPS

4.3 Dosahované emise a spotřeby surovin

[3, APME, 2002]

4.3.1 Běžně používaný polystyrén (GPPS)

Hodnoty, uvedené v tabulce 4.10, nejsou reprezentativní pro jednu danou technologii. Jedná se o různé technologie, používané pro výrobu GPPS v Evropě. Rozdíly mezi jednotlivými podniky jsou způsobeny rozdíly v technologiích, skutečnou životností zařízení a průmyslovým provozem.

Dané se hodnoty vztahují na emise a spotřebu surovin na výrobu jedné tuny výrobku.

	Jednotka	Průměrné 50% maximum	Evropský průměr	Maximální hodnota
Emise do ovzduší				
Prach	g	2	4	7
VOC _{celkové}	g	85	120	300
Emise do vod				
COD ¹	g	30	40	100
BOD ¹	g		20	40
Suspendované pevné látky ¹	g		10	20
Uhlovodíky celkem ¹	g	1.5	4	7
Odpadní vody ²	t	0.8	1.1	6
Chladicí věže zkrápěné vodou	t		0.5	0.6
Pevné odpady				
Nebezpečné	kg	0.5	0.6	1.3
Ostatní	kg	2	4	5
Vstupy				
Celková energie	GJ		1.08	1.80
Styren	t		0.975	1.020
Ethylbenzen	t		-	0.102
Minerální olej	t		0.02	0.06
Chladicí voda (uzavřený okruh)	t		50	100
Procesní voda	t		0.596	0.600
Dusík	t		0.022	0.050
Rozpouštědlo	t		0.001	0.001
Aditiva	t		0.005	0.006
<p>3) Emisní hodnoty ve vodě jsou měřeny po úpravě. Odpadní vody jsou upravovány v zařízení, které může být součástí zařízení nebo se nachází na jiném místě. Tyto hodnoty nejsou bezpodmínečně upraveny, když všechny představují průměrné emisní hodnoty. Každé zařízení vypouští emise v souladu s místním povolením a specifikací čistícího zařízení. Úprava vody může být v souladu s místními předpisy.</p> <p>4) Nezahrnují chladicí věže zkrápěné vodou.</p>				

Tabulka 4.10: Emise a spotřeba surovin na tunu výrobku ze zařízení GPPS

Tabulka 4.11 uvádí zdroje emisí a odpadů během výroby GPPS.

	Přípravný krok		Reakční krok	Konečný krok			
	Skladování	Čištění (volitelné)	Reaktory	Vytěkání	Granulování	Skladování	Balení
Plyn	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Netěsnosti	Výpary	PS prach	PS prach
Kapalina	-	Styrén a voda	Stopové množství vody	Stopové množství vody. Recyklace proplachovacím okruhem (styrén+ nežádoucí částice)	Proplachování granulí vodou	-	-
Pevný odpad	Prach a obaly (chemikálií)	Odstranění vyčerpaného absorbentu (pokud ho nelze regenerovat)	Vzorky		Zmetky, prach ze zametání a PS	Prach ze zametání a PS	Ztráty při balení

Tabulka 4.11: Zdroje emisí při výrobě GPPS

4.3.2 Houževnatý polystyrén (HIPS)

Hodnoty, uvedené v tabulce 4.12, nejsou reprezentativní pro danou technologii. Jedná se o různé technologie, používané pro výrobu HIPS v Evropě. Rozdíly mezi jednotlivými podniky jsou způsobeny rozdíly v technologiích, skutečnou životností zařízení a průmyslovým provozem.

Dané hodnoty se vztahují na emise a spotřebu surovin na výrobu jedné tuny výrobku.

	Jednotka	Průměrné 50% maximum	Evropský průměr	Maximální hodnota
Emise do ovzduší				
Prach	g	2	4	7
VOC, celkové	g	85	120	1000
Emise do vod				
COD ¹	g	30	40	100
BOD ¹	g		20	40
Suspendované pevné látky ¹	g		10	20
Uhlovodíky celkem ¹	g	1.5	4	7
Odpadní vody ²	t	0.8	1.1	6
Chladicí věže zkrápěné vodou	t		0.6	0.6
Pevné odpady				
Nebezpečné	kg	0.5	0.6	1.3
Ostatní	kg	2	4	5
Vstupy				
Celková energie	GJ		1.48	1.80
Styren	t		0.91	1.020
Ethylbenzen	t		-	0.102
Minerální olej	t		0.02	0.06
Kaučuk	t		0.07	0.12
Chladicí voda (uzavřený okruh)	t		50	100
Procesní voda	t		0.519	0.600
Dusík	t		0.010	0.050
Rozpouštědlo	t		0.001	0.001
Aditiva	t		0.005	0.006
<p>1) Emisní hodnoty ve vodě jsou měřeny po úpravě. Odpadní vody jsou upravovány v zařízení, které může být součástí zařízení nebo se nachází na jiném místě. Tyto hodnoty nejsou bezpodmínečně upraveny, když všechny představují průměrné emisní hodnoty. Každé zařízení vypouští emise v souladu s místním povolením a specifikací čistícího zařízení. Úprava vody může být v souladu s místními předpisy.</p> <p>2) Nezahrnují chladicí věže zkrápěné vodou.</p>				

Tabulka 4.12: Emise a spotřeba surovin na tunu výrobku ze zařízení HIPS

Tabulka 4.13 uvádí zdroje emisí a odpadů během výroby HIPS.

	Přípravný krok			Reakční krok	Konečný krok			
	Skladování	Drtič	Systém rozpouštění	Reaktory	Vytěkání	Granulování	Skladování	Balení
Plyn	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Dusík s VOC	Netěsnosti	Výpary	PS prach	PS prach
Kapalina	-	-	-	Stopové množství vody	Stopové množství vody. Recyklace proplachovacím okruhem (styren+ nežádoucí částice)	Proplachování granulí vodou	-	-
Pevný odpad	Prach a obaly (chemikálií)	Obaly Pbu a chemikálií		Vzorky		Zmetky, prach ze zametání a PS	Prach ze zametání a PS	Ztráty při balení

Tabulka 4.13: Zdroje emisí při výrobě HIPS

4.3.3 Expandovaný polystyren (EPS)

Hodnoty, uvedené v tabulce 4.14, nejsou reprezentativní pro jednotlivou danou technologii. Jedná se o různé technologie, používané pro výrobu EPS v Evropě. Rozdíly mezi jednotlivými podniky jsou způsobeny rozdíly v technologiích, skutečnou životností zařízení a průmyslovým provozem.

Dané hodnoty se vztahují na emise a spotřebu surovin na výrobu jedné tuny výrobku.

	Jednotka	Průměrné 50% maximum	Evropský průměr	Maximální hodnota
Emise do ovzduší				
Prach	g	30	30	125
Pentan	g	1000	2500	8000
VOC ¹	g	600	700	3500
Emise do vod				
COD ²	g			4600
pevné látky celkem ²	g			8000
Uhlovodíky celkem ²	g			40
Rozpuštěné látky	g		0.3	0.4
Odpadní vody ²	t	5	6	9
Chladicí věže zkrápěné vodou	t		1.7	2.5
Fosforečnan vyjádřený jako P ₂ O ₅ ²	g			20
Pevné odpady				
Nebezpečné	kg	3	3	12
Ostatní	kg	6	8	17
Vstupy				
Celková energie	GJ		1.8	2.5
Styren	t		0.939	0.960
Ethylbenzen	t		-	0.096
Pentan	t		0.065	0.070
Chladicí voda (uzavřený okruh)	t		17	70
Zpracovaná voda	t		2.1	6.0
Dusík	t		0.01	0.3
Aditiva (přísady)	t		0.03	0.03
1) Emise VOC z bodového zdroje; ale nezahrnující pentan				
2) Emisní hodnoty ve vodě jsou měřeny po úpravě. Odpadní vody jsou upravovány v zařízení, které může být součástí zařízení nebo se nachází na jiném místě. Tyto hodnoty nejsou bezpodmínečně upraveny, když všechny představují průměrné emisní hodnoty. Každé zařízení vypouští emise v souladu s místním povolením a specifikací čistícího zařízení. Úprava vody může být v souladu s místními předpisy.				

Tabulka 4.14: Emise a spotřeba surovin na tunu výrobku ze zařízení EPS

Tabulka 4.15 uvádí zdroje emisí a odpadů během výroby EPS.

	Skladování	Reakční krok			Konečný krok			
		Reaktor	Odstředivka	Sušení	Prosévání	Natírání	Skladování	Balení
Plyn	Styrén	Pentan	Pentan	Pentan, prach	Pentan, prach	Pentan, prach	Pentan, prach	Pentan, prach
Kapalina	-	-	Odpadní voda včetně aditiv	-	-	-	-	-
Pevný odpad	Prach, balení materiálu	-	-	Prach	Prach	Prach	Prach	Prach a prach ze zametání

Tabulka 4.15: Zdroje emisí při výrobě EPS

5 POLYVINYLCHLORID

[11, EVCM,2002,15, Ullmann, 2001, 16, Stuttgart-University, 2000, 26, Italy, 2004]

5.1 Obecné informace

Polyvinylchlorid PVC je jedním ze tří nejvíce vyráběných polymerů po polyethylenu a polypropylénu. Je používán ve většině průmyslových odvětví (např. obaly, automobilový průmysl, stavebnictví, zemědělství, lékařství). Typickými vlastnostmi PVC jsou:

- Pevnost/tuhost na jednotku (pokud není plastifikován)
- Lehkost
- Nепropustnost
- Chemická a biologická inertnost
- Snadná údržba
- Odolnost (Trvanlivost)
- Nízká přirozená hořlavost
- Poměr náklady/účinnost

Při výrobě PVC se obvykle používají tři různé procesy:

- Výroba v suspenzi
- Výroba v emulzi
- Výroba v bloku

Koexistence výroby suspenzní a emulzní existuje hlavně pro velmi odlišné morfologické charakteristiky částic PVC. Na jedné straně specifické charakteristiky emulzního PVC (E-PVC) jsou požadovány pro řadu specifických aplikací a jsou výhodné pro některé jiné. Na druhé straně suspenzní proces je vhodnější pro velkoobjemovou výrobu omezeného počtu typů. Proto je nezbytné vyrábět významnou část PVC emulzním procesem, aby se na specifické trhy dodaly výrobky, pro které je suspenzní PVC technicky nevhodný.

Bloková výroba ztratila v minulých letech význam a nebude tudíž v tomto dokumentu diskutována.

V roce 1999 byla celková výrobní kapacita PVC v západní Evropě 6,1 miliónů tun. Z toho 800000 tun představoval emulzní proces zbytek pak suspenzní nebo blokový proces. Suspenzní proces je dominantní.

Tyto údaje lze srovnat například s celkovou výrobní kapacitou PVC v Severní Americe, kde výroba PVC představuje 7,9 miliónů tun, z čehož ale pouze 300000 tun je emulzní PVC. Důvody pro tento menší podíl je v podstatě historický, jelikož první výrobní kapacity PVC byly založeny v Evropě dříve než v Americe a spočívaly výlučně na emulzním procesu.

PVC je převážně vyráběn jako homopolymer. Nejvíce vyráběnými PVC kopolymery jsou roubované kopolymery pro aplikace, kdy se vyžaduje odolnost/houževnatost (tzv.

rázuvzdornost), a jsou zahrnuty do tohoto dokumentu. Další PVC kopolymery se uplatňují nízkoobjemové jako speciality, a nejsou proto v tomto dokumentu diskutovány.

Dalším významným výrobním místem jsou: Asie (celkem 10,1 miliónů tun, z čehož 2,6 miliónů tun je vyráběno v Japonsku a 2,5 miliónů tun v kontinentální Číně), východní Evropa (2,2 miliónů tun), Jižní Amerika (1,3 miliónů tun), střední Východ (0,9 miliónů tun) a Afrika (0,4 miliónů tun). Celková odhadovaná světová kapacita v roce 1999 byla 28,7 miliónů tun.

Údaje o výrobě v západní Evropě jsou uvedeny v tabulce 5.1.

Rok	2000	2001	2002
Výroba	5569 kt	5704 kt	5792 kt

Tabulka 5.1: Výroba PVC v západní Evropě

Výroba E-PVC v západní Evropě je převážně situována ve Francii, Německu, Itálii, Norsku, Portugalsku, Španělsku, Švédsku a Velké Británii. Suspenzní polymer (S-PVC) se vyrábí též v Belgii, Finsku, Řecku a Nizozemí.

V nových členských státech je výroba S-PVC umístěná v České republice, Polsku, Maďarsku a Slovensku [27, TWGComments,2004].

Drtivá většina suspenzních polymerů je použita pro aplikace s tavným zpracováním, kdy je polymer roztaven a pak formován, např. vytlačováním (extruzí) nebo vstřikováním na trubky, dešťové okapy, okenní rámy nebo izolace kabelů. Emulzní polymery pro všeobecné použití jsou zpracovány stejným způsobem na tvrdé profily, u kterých je požadován vysoký lesk a hladkost povrchu, např. pro okenní žaluzie a zábradlí schodiště. Naopak pastotvorné polymery jsou před použitím dispergovány v plastifikátoru, např. diethylhexylftalátu, a vytváří nastřikovatelnou směs známou pod názvem plastisol. Plastisol je nanášen nebo nastřikován za chladu předtím, než je vytvrzen teplem. Typickými aplikacemi jsou ochrana podlahy, pokrytí stěn a vnější utěsnění spodků automobilů. Velmi malý objem speciálních emulzních polymerů se používá pro vnitřní sintrované přepážky olověných akumulátorů.

V tabulce 5.2 jsou uvedena výrobní místa PVC v Evropě včetně jejich výrobních kapacit (kt/rok) v roce 1999.

Země	Lokalita	S-PVC	E-PVC	Blokový PVC	Kopolymer
Belgie	Antverpy	120			
	Jemeppe	300			
Finsko	Porvoo	95			
Francie	St.Auban	40	55		30
	Balan	180			
	Brignoud	90	30		
	St.Fons			200	
	Mazingarbe	220			
	Berre	220			
	Tavaux	230	60		
	Německo	Ludwigshafen	170	15	
Německo	Schkopau	90	45		
	Wilhemshafen	330			
	Rheinberg	140	40		
	Marl	140	110	50	
	Burghausen	96	59		25
	Gendorf	10	88		25
	Hurth	114			
	Merkenich	110	43		
	Itálie	Porto Marghera	180		
Porto Torres			55		
Ravenna		205			
Nizozemí	Beek	215			
	Pernis	300			
Norsko	Porsgrunn	85	20		
Portugalsko	Estarreja	135	10		
Španělsko	Vilaseca + Monzon	199*	199*		
	Hernani	35*	35*		
	Martorell	240*	240*		
	Švédsko	Stenungsund	120	50	
Velká Británie	Barry	125			
	Hillhouse		40		
	Runcorn	105			
	Aycliffe	175			
	Česká republika	Neratovice	130		
Maďarsko	Kazinbarcika	330			
Polsko	Wloclawek	300			
	Oswiecim		37		
Slovensko	Nováky	30	55		
Celkem		5604	1286	250	80

Poznámka: výroba v Antverpách byla zastavena v roce 2001
* celková výroba – E-PVC + S-PVC

Tabulka 5.2: Výrobní místa a objemy výroby v kilotunách v Evropě v roce 1999

5.2 Používané postupy a techniky při výrobě polyvinylchloridu

5.2.1 Suroviny

5.2.1.1 Vinylchlorid monomer (VCM)

PVC je vyráběn polymerací vinylchloridu (VCM), který se vyrábí termickým krakováním dichlorethanu (EDC). Chlór, používaný k výrobě EDC, se vyrábí elektrolýzou chloridu sodného NaCl, takže 43% váh. PVC pochází ze surové ropy.

Různé stopové nečistoty, které se vyskytují ve vinylchloridu, např. 1,3-butadien a monovinylacetylén, mohou mít nepříznivé vlivy na kinetiku polymerizace i při velmi nízkých koncentracích (mg/kg), a proto musí být jejich přítomnost přísně omezována. Jakoukoliv nereaktivní kapalinu, mající vyšší bod varu než vinylchlorid, např. EDC, která zůstává ve VCM, lze nalézt v odpadních vodách, neboť opatření, navržená k odstranění VCM ji nedokáží odstranit.

5.2.1.2 Média a zdroje energie, které jsou v kontaktu s provozními toky

- Dusík: používaný pro proplachování a inertizaci
- Pára: pro stripování vody a suspenze/latexu, ohřev reakční násady a propařování zařízení
- Vzduch, použitý pro sušení
- Voda.

5.2.1.3 Procesní chemikálie

- Procesní voda, používaná k dispergování VCM během polymerace, ředění suspenze nebo latexu a k proplachování zařízení, pokud je to nutné
- Povrchově aktivní látky, emulgační činidla a ochranné koloidy jsou používány k přípravě a stabilizaci disperze monomeru a PVC v procesní vodě, obvykle asi 1 kg/t při suspenzním a 10 kg/t při emulzním procesu [27, TWG Comments, 2004]
- Iniciátory polymerace, např. organické peroxidy nebo perestery, obvykle v množství pod 1 kg/t VCM
- Chemické přípravky k zastavení reakce, např. bráněné fenoly obvykle v množství 1 kg/t VCM
- Přípravky proti zanášení a k minimalizaci tvorby polymerů na stěnách reaktoru
- Chemikálie, používané k modifikaci charakteristiky finálního výrobku, např. kopolymery, aby se zvýšila houževnatost

5.2.2 Dodávání, skladování a stáčení VCM (z přepravních obalů)

Pro zásobování samostatné výrobní jednotky PVC lze plynný VCM dopravovat na krátké vzdálenosti k tomu určeným potrubím. Pro dopravu na delší vzdálenosti lze použít lodní dopravu, železnici nebo silniční dopravu (cisterny). Většina výrobních jednotek PVC má zařízení na skladování a vykládku (stáčení) VCM. VCM lze skladovat pod tlakem nebo

podchlazený při atmosférickém tlaku. Při vykládce VCM se používá zařízení pro vyrovnávání tlaku mezi skladovacím zásobníkem a dopravním prostředkem, aby se snížily emise do ovzduší.

5.2.3 Polymerace

5.2.3.1 Obecné rysy

Jak při emulzním tak suspenzním procesu polymeruje VCM ve vodném prostředí.

Na počátku jakékoliv polymerace je do reaktoru nadávkována voda s některými dalšími aditivy. Jestliže plynná fáze obsahuje vzduch, musí být vypuštěn (odstraněn) do atmosféry. Potřebu jeho odstraňování lze omezit použitím určitých technologií, jako je např. technologie s uzavřeným reaktorem [27, TWG Comments, 2004]. K zajištění nízké hladiny kyslíku se používá často vakuová pumpa (vývěva). Plynná (vrchní) fáze reaktoru může být také propláchnuta inertním plynem (dusíkem). Následně je do reaktoru nadávkován monomer.

Polymerní reakce jsou exotermní, proto reaktory musí být vybaveny chladícím zařízením. Tlak v reaktoru se obvykle pohybuje v rozmezí 0,4 – 1,2 MPa a reakční teplota v rozmezí 35 – 70°C. Na konci reakce je 85-95% VCM přeměněno na PVC.

Nezreagovaný VCM je před stripováním odplyněn do plynojemu nebo přímo do regenerační jednotky VCM. Cílem je snížení tlaku, pokud možno blízko k atmosférickému tlaku. Vzhledem k přítomnosti povrchově aktivních látek nebo emulgačních činidel ve vodné směsi PVC, obsah reaktoru je náchylný k tvorbě pěny během odplynění, zvláště při emulzním procesu. Odstranění nezreagovaného monomeru lze provádět přímo v samotné reakční nádobě nebo v následném (vystřelovacím) zásobníku. Některé nádoby jsou již vybaveny k zachycení přestříků (stržené suspenze/emulze při odplynutí).

5.2.3.2 Suspenzní proces výroby PVC.

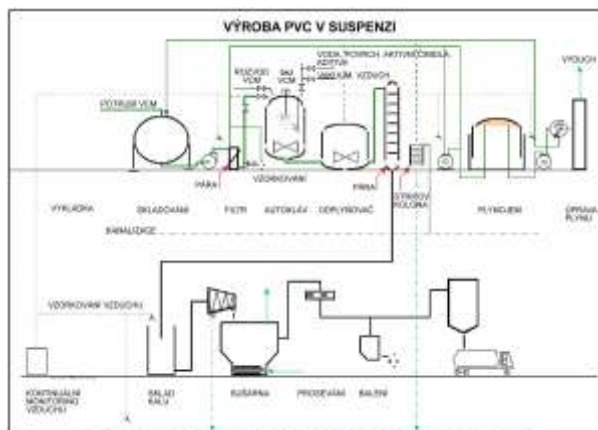
Při suspenzním procesu výroby PVC (S-PVC) se vyrábějí částice PVC o střední velikosti 50 až 200 µm. Kromě velikosti částic podstatné rozdíly mezi typy S-PVC vyplývají z délky polymerního řetězce a poremnosti částic. Suspenzní PVC se vždy vyrábí vsádkovým (šaržovitým) způsobem v míchané nádobě.

Monomer je dispergován v demineralizované vodě mícháním za pomoci povrchově aktivní látky. Jako suspenzní činidla se často používají částečně hydrolyzované polyvinylacetáty. Polymerace probíhá uvnitř kapek monomeru VCM za účasti ve VCM rozpustných iniciačních činidel (iniciátorů), např. peresterů, peruhličitanů nebo peroxidů. Narůstá pevná fáze primárních částic PVC. Částice PVC přítomné na konci polymerace, které jsou výsledkem agregace těchto primárních částic, dávají S-PVC jeho charakteristický vzhled kvěťáku pod optickým mikroskopem.

Během polymerace má část polymeru tendenci se tvořit na stěnách reaktoru. Technologická zlepšení tuto tvorbu omezila, takže již není nezbytné otevírat reaktor po každé várce pro vizuální kontrolu a mechanické čištění, je-li třeba. V tzv. „technologii s uzavřeným reaktorem“ lze četnost otevírání reaktoru snížit na jedenkrát pro 100 várek, v závislosti na typu PVC.

Ve starší „technologii s otevřeným reaktorem“, jsou reaktory otevírány po každé várce pro kontrolu, čištění je-li třeba a rovněž dávkování aditiv.

Blokové schéma výroby PVC v suspenzi je znázorněno na obr. 5.1.



Obrázek 5.1: Blokové schéma výroby S-PVC

5.2.3.3 Emulzní výroba PVC

Výrobou PVC v emulzi se vyrobí vodný roztok latexu, mající střední velikost částic mezi 0,1 až 0,3 μm . Pro aplikaci pasty nebo plastisolu (směs pryskyřice a změkčovadla) přesnou distribuci částic latexu bude určovat rheologie plastisolu, pokud je polymer opětovně dispergován v plastifikátoru. Velmi úzká distribuce zvyšuje růst pseudoplastických plastisolů (viskozita snižuje smykovou rychlost), jiné distribuce dávají rheologické profily v rozmezí od dilatantů (viskozita se zvyšuje se smykem) až Newtonské kapaliny (viskozita není ovlivněna smykem).

E-PVC je v podstatě vyráběn třemi způsoby: vsádkovou emulzní polymerací, kontinuální emulzní polymerací a v mikrosuspenzi. Všechny tyto způsoby jsou používány k výrobě řady distribuce velikosti latexových částic a tak i k rheologii plastisolu. Různé aplikace past vyžadují různé rheologické profily. Výroba v mikrosuspenzi převážně produkuje latexy s významným obsahem hrubších částic.

Při vsádkovém emulzním procesu je VCM dispergován použitím emulgačních činidel, obvykle alkyl nebo aryl sulfonátu sodného nebo alkyl síranu. Polymerace probíhá na rozhraní VCM – voda použitím ve vodě rozpustného iniciačního činidla, např. persíranu alkalického kovu. Redox systém obsahuje často měď a redukční činidlo. Tento proces vyrábí unimodální latex o úzké šířce velikosti částic (přibližně 0,2 μm). Takovýto latex, pokud je sušen přibližně při své přechodové teplotě na sklo, vytváří silný volně tekoucí prášek s vynikajícími vlastnostmi pro obecné použití a pro bateriový separátor polymerů. Pokud je však sušen při nižších teplotách, tvoří se prstovité polymery, výsledné plastisoly jsou vysoce viskózní a ostře pseudoplastické svou povahou, vhodné pro nanášení rozprašováním na podvozky aut a průmyslové nátěry, ale nevhodné pro většinu aplikací plastisolu.

To vyžaduje plastisoly o nízké viskozitě s newtonskou nebo pouze slabě pseudoplastickou rheologií. Při vsádkové polymeraci v emulzi je poslední typ polymerů vyroben očkováním latexu, vyrobeného ve vsádkovém reaktoru, na počátku procesu. Během druhého

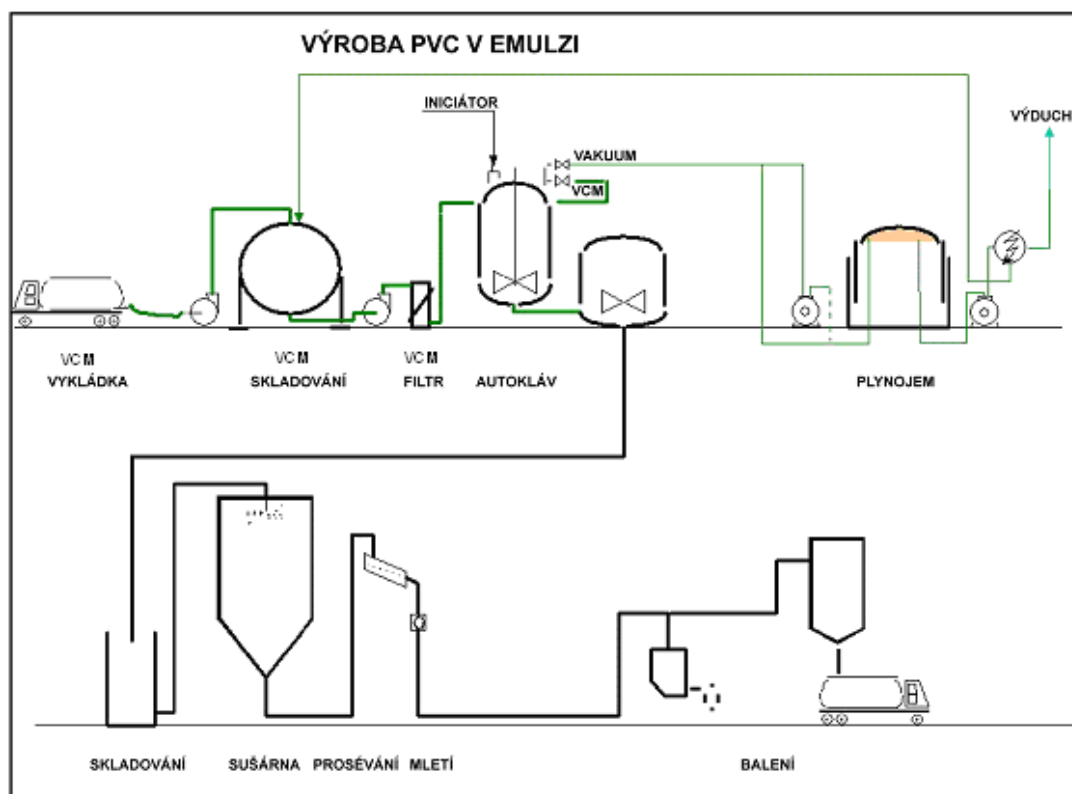
polymeračního procesu očkovaný latex je ponechán, aby rostl, a nové částice rovněž dovolují jeho tvorbu, což má za následek bimodální distribuci velikosti částic. Rheologii lze kontrolovat seřízením relativního množství a velikostí dvou skupin.

Emulzní polymeraci lze rovněž provádět kontinuálním způsobem, kde čerstvý VCM, emulgační a iniciační činidlo jsou dávkovány do reaktoru a latex PVC je kontinuálně odebrán. Takový způsob má tendenci požadovat větší množství emulgačních činidel než je tomu tak při vsádkovém způsobu. Vyrábí se latexy se širokou distribucí velikosti částic a tím plastisoly o nízké viskozitě, vhodné pro široký okruh aplikací, avšak vyšší hladiny emulgačních činidel jim budou předem bránit aplikacím, kdy je důležitá propustnost ve vodě nebo čirost finálního nátěru.

Alternativním přístupem pro výrobu latexu s širokou distribucí velikostí částic je výroba v mikrosuspenzi. Jako iniciační činidlo je používám lauroylperoxid, který je velmi rozpustný ve VCM, ale je podstatně nerozpustný ve vodě. Polymerace probíhá mezi dispergovanými částicemi VCM. Nerozpustnost iniciačních činidel též napomáhá stabilizovat kapky VCM, a tak je možné použít nižší hladiny emulgačních činidel v porovnání se vsádkovým a kontinuálním emulzním procesem. Nižší hladiny emulgačních činidel jsou výhodné, např. pro aplikace, které jsou v kontaktu s potravinami, kde je důležitá absorpce ve vodě a čirost, a také kvůli vlivu procesu na životní prostředí. Takové latexy vyrábí polymery, které dávají plastisoly o velmi nízké viskozitě, ale které mají tendenci být dilatantní svou povahou, což lze překonat modifikací procesy, které mají sekundární distribuci velikosti částic společně s primární distribucí.

Výroby v mikrosuspenzi nejsou vhodné pro výrobu polymerů, které dávají ostře pseudoplastické plastisoly.

Blokové schéma emulzní výroby PVC je znázorněno na obr. 5.2.



Obrázek 5.2: Blokové schéma výroby E-PVC

Tabulka č.5.3 udává typické vlastnosti různých výrob v emulzi.

Výroba	Výhody	Nevýhody
Vsádkový způsob	Schopnost vyrobit polymery s vysokou plasticitou. Schopnost vytvářet rozsah dalších rheologií. Jednoduchost a flexibilita.	Zbytkový obsah emulgačních činidel je příliš vysoký, aby se vytvořily nátěry s velmi nízkou absorpcí ve vodě a čírostit.
Kontinuální způsob	Schopnost vyrobit polymery s nízkou viskozitou plastisolů. Tuhost výrobku. Vysoká produktivita.	Nátěry se slabou absorpcí ve vodě a čírostit (vysoký zbytek emulgačních činidel). Nelze vyrobit pseudoplastické polymery. Bez flexibility. Náklady na emulgační činidlo.
Výroba v mikrosuspenzi	Schopnost vyrobit polymery s nízkou viskozitou polymerů. Polymery dávají nátěry s velmi nízkou absorpcí ve vodě čírostit a vynikající organoleptické vlastnosti (nízké hladiny emulgačních činidel). Tuhost výrobku. Nižší spotřeba emulgačních činidel může být také výhodou vzhledem k vlivu procesu na životní prostředí.	Nelze vyrobit pseudoplastické polymery. Vysoká komplexnost.

Tabulka 5.3: Typické vlastnosti výroby E-PVC

5.2.4 Stripování

Zbytkový VCM je odstraněn stripováním suspenze polymeru nebo latexu, které jsou skladovány v zásobních nádržích nestrupované suspenze/latexu. Stripování se provádí parou, dusíkem, vakuem (nebo v kombinaci) a teplotou. Stripování lze provádět různými způsoby:

- vsádkovým způsobem – buď uvnitř samotného reaktoru nebo v oddělené nádobě
- kontinuálním způsobem – mimo reaktor

Stripování latexu lze provádět takovým způsobem, aby latex zůstal stabilní, ani nekoalugoval ani neflokuloval. Latex je citlivý na teplotu, míchání a čas.

Obsah VCM v suspenzi PVC po stripování je obvykle velmi nízký. V případě latexu je stripování obtížnější a zbytkový VCM závisí na různých parametrech, např. obsahu a typu emulgačního činidla, velikosti částic latexu, stabilitě latexu, receptuře a požadavcích na koncové vlastnosti plastu. Pokud je pro stripování použita pára, její vrchem odcházející podíl, obsahující vystripovaný VCM, je zkondenzován. Kondenzát lze vrátit do stripovacího systému nebo ho lze dopravit do vodního nástřiku striperu odpadních vod, nebo jiných sekcí procesu, aby se regeneroval obsažený VCM, a tím se předcházelo emisím VCM z odtoku odpadní vody. Ve všech případech nezkondenzovaný odcházející plyn, obsahující VCM ze stripování, je shromažďován v regenerační jednotce.

Vystripovaná suspenze nebo latex je obvykle skladován v nádobách, které umožňují kontinuální nástřik do sekce sušení. V tomto technologickém stupni je možné provádět operace s latexem, např. prosévání latexu a skladování zárodečných krystalů. Sekce zahrnuje síta, aby se odstranily hrubé částice, filtry, čerpadla apod. Mnoho latexů bude sedimentovat v zásobnících, pokud zásobníky nejsou kontinuálně míchány nebo obsah cirkulován pumpou. Ačkoliv latexy, které už byly stripovány, jsou mnohem stabilnější než před stripováním, musí jim být věnována pozornost, aby se zaručilo, že neproběhne flokulace.

Před sušením může být suspenze nebo latex zahuštěn. Pro suspenze se to obvykle provádí odvodněním v odstředivce. U latexu to závisí na jeho stabilitě a koncentraci na výstupu z reaktoru. Zkoncentrování lze dosáhnout použitím membrány nebo odparky. Pokud se použijí membrány, je nezbytné přidat navíc emulgátor, aby se udržela jak stabilita latexu a vlastnosti plastu, to však zvyšuje potenciální CHSK na odtoku odpadní vody z jednotky. Jestliže koncentrace VCM na výstupu vody z odstředivky nebo membrány je pod 1mg/l, není třeba jí vést na striper odpadních vod.

5.2.5 Sušení

Vysušení se dosahuje kombinací teploty a průtoku sušícího vzduchu v sušárnách nejrůznějšího typu. První fáze sušení suspenzního PVC se provádí odstřediváním, čímž se získá vlhký koláč. Konečné vysušení suspenzního PVC se provádí různými metodami např. ve fluidní sušárně, cyklónové sušárně a proudové sušárně [27, TWG Comments, 2004]. Pokud se týká emulzního PVC, malá velikost částic latexu a nemožnost pro většinu částic, aby byla separována z vodní fáze, činí nezbytné odpařit vodu, vyjma několika speciálních výrob, kde latexy nejdříve koagulují a pak jsou odstředěny. Latex je obvykle sušen v rozprašovací sušárně. Během rozprašování se voda odpaří.

Sušení rozprašováním má za následek shlukování částic latexu do sekundárních částic s průměrnou velikostí částic 30 μm , které lze následně rozbít použitím mechanického drcení, aby se obnovily některé nebo všechny původní velikosti částic latexu.

Podmínky sušení mají hluboký dopad na morfologii částic a lze je využít k výrobě pasty nebo obecně polymerní emulze z téhož reakčního výrobku. V rozprašovacích sušárnách se tvoří částice latexu o přibližné velikosti větve 0,5 μm spolu se sekundárními částicemi o středním průměru přibližně 30 μm .

5.2.6 Prosévání a mletí

Po vysušení se suspenzní PVC obvykle prosévá, aby se odstranily hrubé částice, které by mohly způsobovat problémy během zpracování. Emulzní PVC je tříděn a rozmělněn, jestliže to vyžaduje koncová aplikace. Polymery pro aplikace ve formě pasty jsou obvykle rozmělněny, pro „obecné aplikace“ však nikoliv. Rozlomení sekundárních částic, vytvořených v sušárně, jim dovoluje snadno proniknout do plastisolu a vrátit se ke své původní distribuci velikosti částic latexu.

Drtiče/práškové mlýny mohou být kladivového typu nebo se skládají z třídiče a rotujícího rotoru, vybaveného hřeby nebo tyčemi.

Koncový výrobek suspenzního nebo emulzního PVC je pytlován nebo dopraven do skladovacích sil k dalšímu balení nebo k velkoobjemové přepravě.

5.2.7 Regenerace VCM

Proudy, obsahující VCM odplyněné z autoklávů po reakci, během stripování suspenze nebo ze skladovacích zásobníků latexu, a uvolněné ve stripovací koloně odpadních vod, jsou dopraveny do kondenzační části regeneračního systému VCM. Nejdříve však musí být odstraněna jakákoliv voda, která by se mohla dostat do regeneračního systému. Rovněž je důležité, aby proudy neobsahovaly žádný kyslík, čímž se omezí tvorba polyperoxidů. Je rovněž kontrolována teplota a pH regenerovaného VCM, aby se zabránilo tvorbě polyperoxidů. Kondenzátory v regeneračním systému mohou být chlazeny vícestupňovou kombinací normální chladicí vody a vymrazováním (strojním chlazením). Účinnost regenerace je podmíněna správnou kombinací nízké teploty a zvýšeného tlaku. Při vsádkové polymeraci plynný proud do regenerační jednotky VCM bude kolísat, a proto se často používá plynojem pro ustálení toku plynu.

Aby se omezily emise VCM, odpadní plyny opouštějící regenerační jednotku, procházejí skrz chemickou absorpci nebo adsorpční jednotku, molekulové síto, spalovací nebo katalytický čisticí systém. Pokud je použita spalovací jednotka, musí být navržena a provozována tak, aby zajistila, že veškeré dioxiny vytvořené ve spalovacím procesu, budou zničeny a opětovně se již nevytvoří.

Regenerovaný VCM je skladován v zásobníku pod tlakem nebo podchlazený. Chemické inhibitory, jakými jsou bráněné fenoly, jsou občas přidávány, aby se zamezilo tvorbě polyperoxidů. Obvykle jakýkoliv vytvořený polyperoxid se rozpustí ve VCM, kde bude pomalu reagovat a bezpečně tvořit PVC. Pokud však je kapalný VCM, obsahující

polyperoxydy, odpařen, polyperoxydy se mohou vysrážet. Vysrážené polyperoxydy se mohou exotermně rozkládat s nebezpečím exploze.

Regenerovaný VCM se buď vrací do výrobní jednotky, ze kterého pocházel, nebo do sousedního zařízení, aby ho bylo možno použít k polymeraci s čerstvým VCM. Pokud jsou zařízení na výrobu E-PVC a S-PVC umístěna vedle sebe, regenerovaný VCM se výlučně používá v zařízení na výrobu S-PVC, protože tato výroba je méně citlivá na kvalitu VCM.

5.2.8 Zpracování odpadní vody

V případě, že výroby S-PVC a E-PVC jsou umístěny vedle sebe, mají rovněž společné zařízení na úpravu odpadní vody.

Jakákoliv voda, která je kontaminována VCM, např. voda, použitá k čištění reaktorů obsahujících VCM, provozního potrubí nebo skladovacích zásobníků latexu, musí být vedena přes striper, aby se odstranil VCM. Stripovací kolona může pracovat kontinuálně (kolona s náplní nebo patrová kolona) nebo vsádkovým způsobem. Odstranění VCM je optimalizováno správnou kombinací doby zdržení a teploty. Odstraněný VCM je zaveden do regeneračního zařízení a odpadní voda na čističku odpadních vod.

Proud, obsahující pevný PVC, je veden na čističku odpadních vod k odstranění pevných látek. Zařízení používá často dva stupně. V prvním stupni se provádí flokulace pomocí flokulačních činidel. Vyčištěná voda se vede do kanalizace nebo je opětovně použita v zařízení, koagulované pevné látky jsou odstraněny sedimentací nebo zahušťováním v druhé komoře, nebo vzdušnou flotací. Čistá voda, která opouští druhou komoru, je často vrácena do první komory k dodatečnému zpracování. Tímto postupem se rovněž ovlivňuje obsah organických látek (CHSK) ve výtoku. Sedimentace jemných částic může být složitější.

Někteří provozovatelé používají membránovou filtraci k regeneraci výrobku a recyklaci vody. PVC, separované z vody je většinou prodejným výrobkem s menší kvalitou [27, TWG Comments, 2004].

5.3 Běžně dosahované emise a spotřeby surovin

[11, EVCM, 2002]

Fugitivní emise, které jsou zahrnuty v celkových emisích VCM do ovzduší, jsou v této kapitole počítány podle referenčních metod ECVM:

- identifikace, měření a omezování fugitivních emisí z netěsností provozního zařízení [9, ECVM, 2004]
- stanovení atmosférických emisí z plynojemu (revize 2) [10, ECVM, 2001].

5.3.1 Průmyslové standardy

[9, EVCM, 2000, 10, EVCM, 2001]

Evropská rada výrobců VCM/PVC (EVCM) vydala dvě průmyslové – dobrovolné závazky:

- Průmyslovou chartu pro výrobu VCM a PVC (suspenní), vydanou v roce 1994
- Průmyslovou chartu pro výrobu emulzního PVC, vydanou v roce 1998

V roce 1996 Komise v Oslu a Paříži (OSPAR) vydala Doporučení pro hodnoty emisních limitů pro E-PVC (2000/3) a Rozhodnutí pro hodnoty emisních a limitů pro S-PVC (98/5). Tato komise také vydala Doporučení pro BAT pro výrobu E-PVC (99/1)..

Podle výše zmíněných dokumentů byly publikovány následující standardy:

Kritérium (max. hodnota)	PVC suspenzní	PVC emulzní	PVC emulzní, zahrnující zpracování s S-PVC
Celkové emise VCM do ovzduší	80 g/t PVC (OSPAR) 100 g/t PVC, včetně fugitivních emisí (EVCM)	1000 g/t PVC, vč. fugitivních (EVCM) 900 g/t PVC pro stávající zařízení (OSPAR) 500 g/t PVC pro nová zařízení (OSPAR)	
Emise VCM do vod	1 g/m ³ a 5 g/t PVC (OSPAR) 1 g/m ³ (EVCM)	1 g/m ³ a 10 g/t PVC (OSPAR)	1 g/m ³ nebo 10 g/t E+S-PVC (OSPAR)
Koncentrace VCM ve finálním výrobku	5 g/t PVC pro obecné účely a 1 g/t PVC pro použití v potravinářství a medicíně (EVCM)	1 g/t PVC (EVCM)	
Chemická spotřeba kyslíku	Pro samostatné jednotky: 125 mg CHSK na litr Pro kombinovaná zařízení: 250 mg CHSK na litr (OSPAR)	250 mg CHSK na litr vody (OSPAR)	
Nerozpuštěné látky	30 mg nerozpuštěných látek na litr (OSPAR)	30 mg nerozpuštěných látek na litr vody (OSPAR)	
Poznámka: OSPAR Emise VCM do vody se vztahují k výstupu ze striperu před další úpravou			

Tabulka 5.4: Emise VCM podle OSPAR a EVCM

5.3.2 Emise

5.3.2.1 Suspenzní PVC

Emise v g/t	Nejlepších 25% jednotek	Hodnota mediánu	Výrobou vážený průměr
Celkové emise VCM, včetně difúzních	18	43	45
PVC prach		40	82
VCM do vod**		3,5	2,3
COD***		480	770
Nebezpečný odpad*		55	120
* Nebezpečný odpad znamená pevnou látku s obsahem VCM více než 0,1% váh. Údaje aplikované na nebezpečný odpad opouštějící závod			

** Emise za stripování před vstupem na ČOV

*** Po finální úpravě na ČOV

Tabulka 5.5: Údaje o emisích z výroby S-PVC, jak je doporučeno EVCM

Německo ohlásilo, že odpadní voda z německých závodů - S-PVC procesů je 1-4 m³/t, chladicí voda v rozmezí 100 – 200 m³/t a CHSK po předúpravě je 150 -750 g/t PVC. Nicméně tato čísla mohou být vyšší, pokud je předúprava méně efektivní.

Německo také ohlásilo následující údaje o emisích do ovzduší (viz tabulka 5.6):

	Celkové VCM (g/t)	Prach (g/t)
Referenční závod 1	6	0,01
Referenční závod 2	4	15

Tabulka 5.6: Prach a emise VCM z německých S-PVC referenčních závodů

5.3.2.2 PVC v emulzi

Emise v g/tunu	Nejlepších 25% jednotek	Hodnota mediánu	Výrobou vážený průměr
Celkové emise VCM, včetně difúzních	245	813	1178
PVC prach		200	250
VCM do vod**		10	80
COD***		340	1000
Nebezpečný odpad*		74	1200

* Nebezpečný odpad znamená pevnou látku s obsahem VCM více než 0,1% váh.
**Emise za stripování před vstupem na ČOV
*** Po finální úpravě na ČOV

Tabulka 5.7: Údaje o emisích z výroby E-PVC, jak je doporučeno EVCM

Rozdíl v emisích VCM do ovzduší mezi závody, vyrábějícími PVC suspenzní a emulzní, vyplývá z stripování suspenze versus emulze, díky odlišným fyzikálním vlastnostem stripované směsi.

Německo udává následující údaje o emisích do ovzduší (viz tabulka 5.8):

	Celkové VCM (g/t)	Prach (g/t)
Referenční závod 3	300	11
Referenční závod 4 (mikrosuspenze PVC)	170	2

Tabulka 5.8: Prach a emise VCM z německých E-PVC referenčních závodů

5.3.3 Spotřeba energií

Energie je používána převážně ve formě páry (vyhřívání sušáren a reaktorů, stripování, apod.) a elektrické energie (pohon chladicích jednotek, čerpadel, míchadel, kompresorů). V některých procesech se k ohřevu sušáren používá zemní plyn, avšak typické údaje o

spotřebě níže uvedené (1999) předpokládají, že zemní plyn není používán. Obvyklé údaje o spotřebě energie při výrobě S-PVC a E-PVC jsou uvedeny v tabulce 5.9.

	S-PVC	E-PVC
Tepelná energie v GJ/t PVC	2 - 3	6 - 9
Elektrická energie v GJ/t PVC	0,7 - 1,1	1,4 - 2,2

Tabulka 5.9: Typické spotřeby energie při výrobě PVC

5.3.4 Emise ze vzorové výrobní jednotky S-PVC

V roce 2003 byly ohlášeny následující údaje o spotřebě (viz tabulka 5.10):

Voda (m ³ /t PVC)	Pára (t/t PVC)	Elektrina (kWh/t PVC)
3,1	0,879	139

Poznámka: Elektrická energie nezahrnuje zařízení mimo výrobu a pro utility.

Tabulka 5.10: Typické spotřeby energie z S-PVC zařízení

Emise VOC (těkavé organické látky) byly významně sníženy optimalizací stripovacího systému a použitím olejové vrstvy v plynojemu (zásobník VCM). V roce 2003 byly oznámeny emise VOC 51 g/t PVC, z čehož 37 g/t pochází ze stripování, 8 g/t z plynojemu a 6 g/t byly fugitivní emise, jak je uvedeno tabulce 5.11.

Celkem (g/t)	Stripování (g/t PVC)	Plynojem (g/t PVC)	Fugitivní emise (g/t PVC)
51	37	8	6

Tabulka 5.11: VCM emise z různých zdrojů

Vzhledem k nahrazení starých filtrů novými filtry na skladovacích silech a sušárnách, průměrné emise pevných znečišťujících látek byly sníženy na hodnotu:

Pevné znečišťující látky (prach PVC) < 1 mg/Nm³

Výrobní jednotka nemusí mít biologickou čistírnu odpadních vod, používá odkalovací lagunu. V roce 2003 byly oznámeny následující emise (viz tab.5.12). Emisní hladiny (OSPAR) standardů pro výrobu S-PVC výrobu:

CHSK (mg/l)	Suspendované částice (mg/l)	VCM (mg/l)	VCM (g/t PVC)
222	23	0,66	0,15

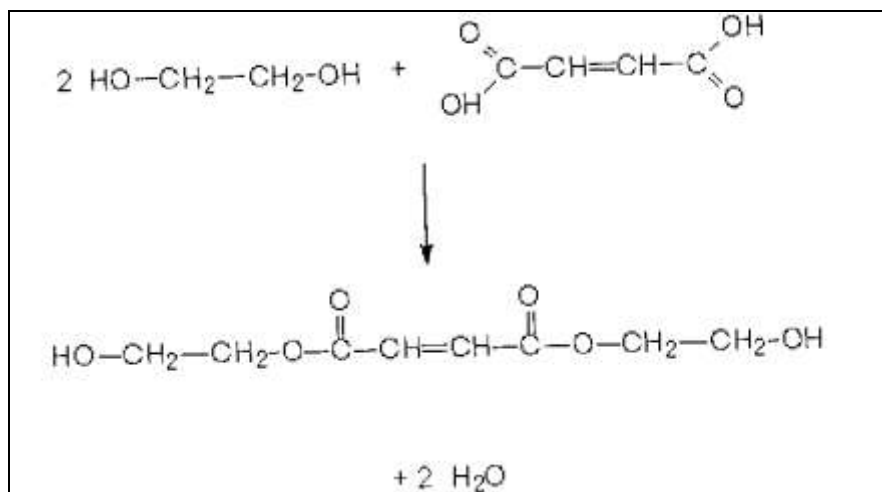
Tabulka 5.12: Emise do vod z S - PVC závodu

6 NENASYCENÉ POLYESTERY

6.1 Obecné informace

Nenasycené polyestery jsou klasifikovány jako termosety. Výrobce polymerů (pryskyřic) poskytuje zákazníkovi reaktivní kapalný meziprodukt, čímž se liší od termoplastů, které jsou dodávány na trh jako hotový výrobek. Kapalně meziprodukty jsou přeměněny na konečný výrobek přímo u zákazníka vytvrzováním pomocí tvrdidel nebo katalyzátorů.

Nenasycený polyester (UP) je obecný název pro řadu výrobků na bázi termosetů, zejména těch, které jsou připravovány kondenzací dikarboxylové kyseliny a dvojsytného alkoholu. Na obrázku 6.1 je znázorněna obecná reakce glykolu s dikarboxylovou kyselinou. Kondenzační produkty jsou rozpuštěny v reaktivním monomeru, kterým je obvykle styrén. Pokud je tato směs vytvrzena zákazníkem, vytvoří se trojrozměrná síť. Tvorba pryskyřic je popsána v úvodu Směrnice o IPPC, pokud patří na základě kritérií do uvedené skupiny.



Obrázek 6.1: Základní schéma kondenzační reakce při výrobě nenasycených polyesterových pryskyřic

Vlastnosti vytvrzených UPES pryskyřic se mohou značně lišit tak, aby vyhověly specifickým požadavkům. Rozdílného charakteru pryskyřic lze dosáhnout volbou dikarboxylové kyseliny (nasyčené i nenasycené) a diolů a jejich rozpuštěním v různých reaktivních monomerech. Použitím vhodné kombinace výchozích látek je možné ovlivnit mnoho vlastností pryskyřic, jakými jsou:

- tepelná odolnost
- odolnost vůči hydrolyze
- pevnost v nárazu
- pružnost
- elektrické vlastnosti
- samozhášecí vlastnosti

Existuje velké množství výrobků na bázi nenasycených polyesterů. Celkově jsou na trh dodávány stovky přípravků. Kromě rozdílné přípravy (složení vstupních surovin) se mohou lišit v konečných požadovaných vlastnostech a v provedení výrobku.

V západní Evropě dosáhla v roce 2002 výroba nenasycených polyesterových pryskyřic 471 kilotun. V tabulce 6.1 je uveden celkový přehled výroby v letech 2000 až 2002.

2000	2001	2002
484 kilotun	484 kilotun	471 kilotun

Tabulka 6.1: Výroba UP v západní Evropě v letech 2000-2002

Celkově v Evropě vyrábí UP 43 zařízení. Nejvíce výrobních zařízení nenasycených polyesterů je ve Velké Británii (8), ve Španělsku (6), v Itálii (5) a ve Francii. V tabulce 6.2 je uveden souhrn těchto podniků.

Výrobce	Počet výrobních míst v Evropě	Umístění
Firma A	1	Valdarno, Itálie
Firma B	3	Benicarlo, Španělsko Porvoo, Finsko Sauvetrre, Francie
Firma C	1	Tarragona, Španělsko
Firma D	1	Barcelona, Španělsko
Firma E	1	Vathi, Řecko
Firma F	6	Chauny, Francie Drocourt, Francie Villers St Paul, Francie Burgos, Španělsko Machen, VB (Velká Británie, Spojené království) Stallingborough, VB
Firma G	1	Belvedere, VB
Firma H	4	Schoonebeek, Nizozemí Ellesmere Port, VB Compiègne, Francie Filago, Itálie
Firma I	1	Harlow, VB
Firma J	1	Zagreb (Záhřeb), Chorvatsko
Firma K	1	Attikis, Řecko
Firma L	1	Rubezhnoye, Ukrajina
Firma M	1	Grodno, Bělorusko
Firma N	1	Arezzo, Itálie
Firma O	1	Copenhagen, Dánsko
Firma P	1	Barreiro, Portugalsko
Firma Q	5	Fredrikstad, Norsko Micham, VB Etain, Francie Parma, Itálie Viedeň, Rakousko
Firma R	1	Burgos, Španělsko
Firma S	1	Lisabon, Portugalsko
Firma T	1	Dunstan, VB
Firma U	1	Como, Itálie
Firma V	1	Wellingborough, VB
Firma W	1	Macherio, Itálie
Firma X	1	Neratovice, Česká Republika
Firma Y	1	Brabant, Nizozemí
Firma Z	1	Drogenbas, Belgie

Tabulka 6.2: Výrobní místa UP v Evropě

6.2 Používané postupy a techniky při výrobě nenasycených polyesterů

6.2.1 Suroviny

Existuje značné množství různých výrobků s rozdílnými druhy vstupních surovin, které jsou označeny jako nenasycené polyestery. V tabulce 6.3 je uveden přehled nejdůležitějších vstupních surovin pro výrobu UP.

Název	Funkce	CAS
1,1,1 - trimethylolpropan	glykol/alkohol	77-99-6
2-ethyl-1-hexanol	glykol/alkohol	104-76-7
diethylenglykol	glykol/alkohol	111-46-6
dipropylenglykol	glykol/alkohol	110-98-5
ethylenglykol	glykol/alkohol	107-21-1
izobutylalkohol	glykol/alkohol	78-83-1
propylenglykol	glykol/alkohol	57-55-6
neopentylglykol	glykol/alkohol	126-30-7
kyselina adipová	anhydrid/di-kyselina	124-01-9
kyselina fumarová	anhydrid/di-kyselina	110-17-8
kyselina hexachlorendomethylentetrahydroftalová (chlorendová)	anhydrid/di-kyselina	115-28-6
isoftalová kyselina	anhydrid/di-kyselina	121-91-5
maleinanhydrid	anhydrid/di-kyselina	108-31-6
ftalanhydrid	anhydrid/di-kyselina	85-44-9
tetrahydroftalanhydrid	anhydrid/di-kyselina	85-43-8
Anhydrid kys. tetrabrombenzendikarboxylové	anhydrid/di-kyselina	632-79-1
methylendifenyl diisokyanát	reaktant	26447-40-5
toluen diisokyanát	reaktant	26471-62-5
bifenyl epoxy novolak	reaktant	1321-74-0/7525-62-4
kyselina methakrylová	reaktant	97-41-4
dicyklopentadien	reaktant	77-73-6
divinylbenzen	reaktivní monomer	1321-74-0
alfa-methylstyren	reaktivní monomer	98-83-9
styren	reaktivní monomer	100-42-05
diallyl-ftalát	reaktivní monomer	131-17-9
methyl-methakrylát	reaktivní monomer	80-62-6
dibutyl oxid cíničitý	katalyzátor	818-08-6
N,N-dimethyl-p-toluidin	přísada/promotor	99-97-8
N,N-diethylanilin	přísada/promotor	91-66-7
1,1'-(p-tolylimino)dipropan-2-ol	přísada/promotor	38668-43-3
N,N-dimethylanilin	přísada/promotor	121-69-70
nenasycený polyester	surovina/meziprodukt	100-42-5
epoxidová pryskyřice	surovina/meziprodukt	25068-38-6
o-xylen	rozpouštědlo	95-47-6
aceton	rozpouštědlo	67-64-1

2,2,4,6,6-pentamethylheptan	rozpouštědlo	13475-82-6
methanol	rozpouštědlo	67-46-1
p-benzochinon	inhibitor	106-51-4
dusičnan draselný	přísada	7757-79-1
aerosil/oxid křemičitý	přísada	7631-86-9

Tabulka 6.3: Přehled surovin pro výrobu UP

6.2.1.1 Monomery

Obecně nejpoužívanějšími nenasyčenými dikarboxylovými kyselinami jsou kyselina maleinová a fumarová. Nejpoužívanějšími nasycenými karboxylovými kyselinami jsou kyselina ftalová, ortoftalová, isoftalová a tereftalová. Běžně používanými dioly jsou ethylenglykol, diethylenglykol, propylenglykol, butandiol, hexandiol, dipropylenglykol a neopentylglykol.

Dicyklopentadien je další důležitý monomer používaný pro výrobu nenasyčených polyesterů.

Zvláštní skupinu nenasyčených pryskyřic tvoří vinylestery, které jsou založeny na bisfenolu A a kyselině methakrylové.

6.2.1.2 Reaktivní monomery

Většina nenasyčených polyesterů je rozpouštěna v reaktivním monomeru. Nejvíce používaným monomerem je styren, kterého lze použít i pro takové speciální monomery jako jsou: methylmethakrylát, terciální butylacetát nebo diallylftalát.

6.2.1.3 Tvrdidla a urychlovače

Pro vytvrzení pryskyřic se používají tvrdidla. Tato tvrdidla (peroxydy) zahajují kopolymeraci monomeru a polyesteru nebo vinylesteru. Vytvrzování může probíhat při běžné teplotě (vytvrzení za studena) nebo při zvýšené teplotě (vytvrzení za horka) nebo lze pro vytvrzení použít světlo. Složení pryskyřice závisí na mechanismu vytvrzování a může tak obsahovat i urychlovače jakými jsou: sole kobaltnaté, aminy používané pro rozklad pomocí peroxidů za pokojové teploty nebo iniciátor světla.

6.2.1.4 Inhibitory

Polyestery, které jsou rozpuštěny v monomeru, musí být chráněny proti předčasné polymerizaci. Proto jsou do pryskyřic přidávány inhibitory - hydrochinony a benzochinony.

6.2.1.5 Aditiva a plnidla

Aditiva a plnidla se vkládají do pryskyřic ještě před vytvrzením, usnadňují celý proces a zajišťují konečné vlastnosti výrobku. Díky správné kombinaci pryskyřic, zpevňujících vláken a aditiv jsou kompozity vhodné prakticky pro jakékoliv aplikace.

Nejdůležitějšími aditivy a plnidly jsou:

- UV stabilizátory, které zpomalují žloutnutí
- Redukční (stahovací) činidla, která např. redukuje emise nevytvrzeného monomeru během vytvrzování
- oxid křemičitý, který ovlivňuje chování během zpracování (thixotropie)
- zahušťovadla (např. oxid hořečnatý), která dávají pryskyřici konzistenci kůže
- barviva nebo pigmenty
- samozhášecí činidla
- další činidla, např. křída a křemičitany, která zabraňují smršťování během vytvrzování

6.2.2 Bezpečnostní rizika při výrobě

Při výrobě pryskyřic se musí věnovat velká pozornost provozní bezpečnosti v důsledku nebezpečí kvůli použitým surovinám. Vzhledem k nebezpečnosti používaných surovin je při výrobě pryskyřic velká pozornost věnována zdroji rizika. Nejdůležitějšími zdroji rizik jsou:

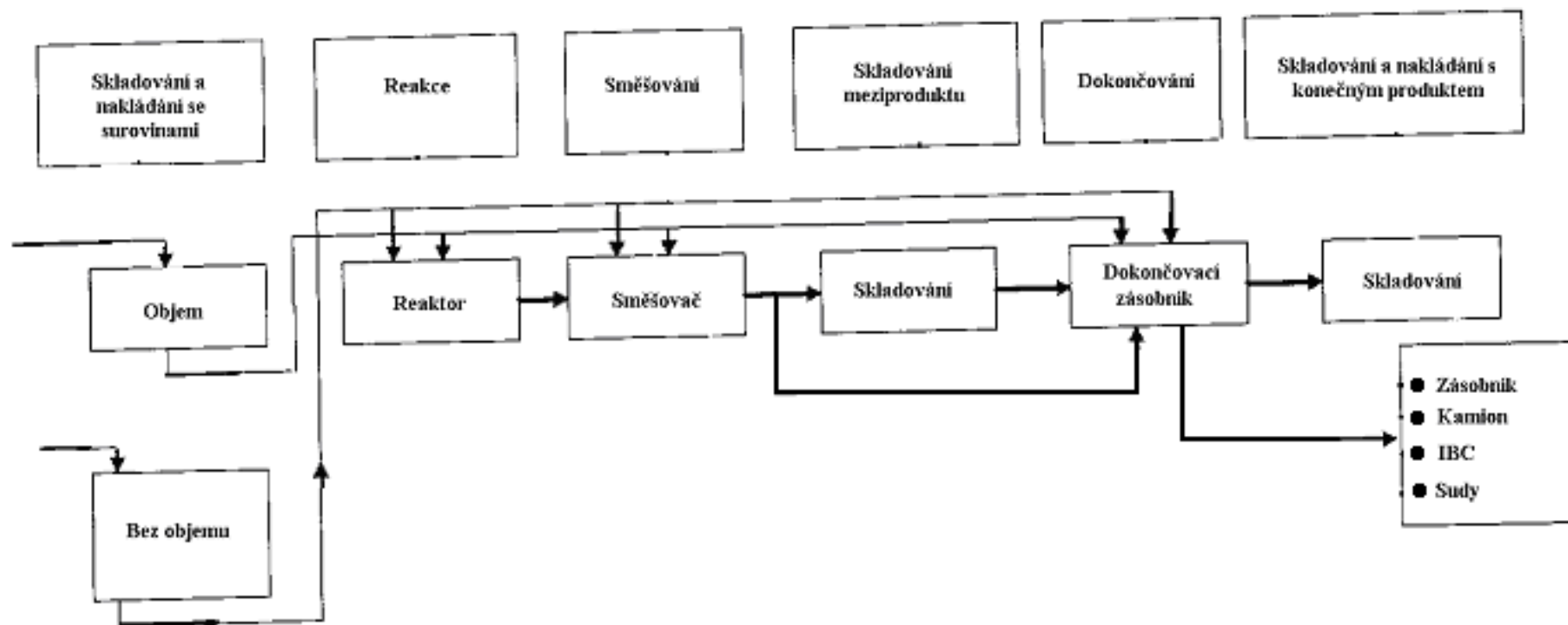
- hořlavé směsi ve skladovacích a provozních nádržích (např. styren a DCPD)
- výbuch prašných surovin (pevné anhydridy, kyseliny, bisfenol A, některé inhibitory)
- rozkladné reakce a vratné reakce čistých surovin (DCPD) a reaktivních směsí
- nebezpečí kontaktu s očima, kůží a při vdechování (kyseliny, meziproducty nebo finální výrobky)
- tlak, ačkoliv tlakové nádoby používají nízký tlak (výroba) až mírně zvýšený (pára)

6.2.3 Schéma zařízení a výroby

Výroba pryskyřic se provádí ve výrobních zařízeních, která mohou být součástí většího zařízení anebo mohou být samostatnou jednotkou. V některých případech se UPES pryskyřice vyrábí v multifunkčních zařízeních, kde se zároveň vyrábí i jiné pryskyřice např. alkydy a nasycené polyestery. Trh požaduje rozsáhlou paletu pryskyřic, aby tak vyhověl mnoha různým konečným aplikacím a používaným technologiím. To se odráží v zařízeních na výrobu pryskyřic, které umožňují vyrábět řadu výrobků na bázi různých druhů surovin (receptur), při různých podmínkách zpracování a rozdílných konečných vlastností.

Hlavní část zařízení se obvykle skládá z řady vsádkových reaktorů o objemu od 10 do 40 m³. Podle stupně specializace takového zařízení lze vyrábět 100 až 200 produktů ze 100 až 150 různých surovin. Dodávaný objem vs. sud/kontejner se může lišit v poměru od 40:60 do 60:40 a v rozměrech od méně než 1 tuna do plně naložené cisterny.

Výroba pryskyřic směřuje k vyššímu stupni automatizace, ale stále vyžaduje mnoho zásahů operátora. Kromě řízení (kontroly) procesu se jedná také o navázení a přípravu surovin, dávkování, vzorkování a analýzu vzorků, filtraci produktu a následně potom o naplnění sudů, kontejnerů a cisteren.



Obrázek 6.2 Blokové schéma výroby UP

6.2.4 Skladování

Základní suroviny jsou obvykle skladovány v zásobních nádržích nebo silech a jsou automaticky dopravovány a dávkovány do provozních nádrží. Další suroviny, uložené ve vacích, v pytlích „big-bag“, v sudech a IBC, jsou skladovány na vyhrazených místech nebo ve skladu. Je-li to nutné, jsou k dispozici i klimatizované budovy nebo speciálně navržené prostory pro skladování peroxidu.

Určité suroviny se před použitím roztavují a ohřívají v pískách. Některá zařízení mají vyhřívané zásobníky, aby suroviny zůstaly v kapalném stavu a byly připraveny k použití. Také se tím zabrání emisím prachu ze skladovacích prostor.

6.2.5 Polykondenzace

Polykondenzace probíhá ve vsádkovém reaktoru, o objemu 15 – 50 m³, při předem daných teplotních, chladících a tlakových (vakuum) podmínkách, v průběhu reakce je oddělována voda. Tato kondenzační voda je z reakční směsi vydestilována a je shromažďována jako reakční voda. Před vypuštěním do životního prostředí je voda dále upravována a při regeneraci dochází k využití energie a materiálu. Ačkoliv je tvorba reakční vody podstatnou součástí procesu, technologie může ovlivnit její složení (koncentraci organických látek).

Dosáhne-li reakční produkt požadovaných specifík (viskozita, funkčnost), je chlazen a míchán v reakčním monomeru, kterým je obvykle styren. Tento krok se většinou odehrává v zředěvacích nádobách vybavených míchadlem. Základní pryskyřice je buď rovnou dokončena v dokončovací nádobě podle specifických požadavků anebo je předtím uskladněna jako meziprodukt.

Skladovací prostory jsou určeny, jak pro skladování meziproduktu, tak i k uskladnění konečného produktu. Produkty jsou filtrovány dle specifikace pomocí samočisticích filtrů anebo náplní na jedno použití a textilních filtrů.

Ačkoliv se jedná o obecný popis celkové výroby UPES, existují určité rozdíly při výrobě, které jsou způsobeny použitým chemismem, což je vysvětleno v souhrnném popisu výroby hlavních vyráběných produktů orto- a isoftalátovýchpolyesterů, dicyklopentadienu (DCPD) a vinyllesteru.

6.2.5.1 Výroba orto- a isoftalátových polyesterů

6.2.5.1.1 Reakce

Glykoly a dikarboxylové kyseliny nebo anhydridy jsou dávkovány do vsádkového reaktoru při okolní teplotě a pod inertní atmosférou. Po zahřátí proběhne esterifikace:

Anhydridy/dikarboxylové kyseliny + glykoly \rightleftharpoons polyester + voda

Reakce vyžaduje počáteční zahřátí. Typická rychlost ohřevu je 70 – 90 °C za hodinu, zpočátku začne destilovat voda a další ohřev probíhá rychlostí 15 – 20 °C za hodinu. Zahřívání pokračuje, dokud není dosaženo předem dané teploty asi 200 °C. Odstraňováním

reakční vody se rovnováha posune doprava. Z tohoto důvodu je reaktor vybaven destilační kolonou (oddělení glykolů a reakční vody), chladičem a sběrnou nádobou, kde se shromažďuje reakční voda. Odstraňování vody probíhá pod inertní atmosférou nebo použitím vakua. Je možné také použít azeotropickou destilaci. Voda je odstraněna pomocí rozpouštědla, např. xylenu. Směs xylenu a vody je rozdělena v separátoru, xylen je recirkulován zpět do reaktoru a reakční voda je shromažďována ve sběrné nádobě.

V průběhu esterifikace se sleduje viskozita a kyselost. Hodnoty viskozity a kyselosti jsou obvykle měřeny odebráním vzorků, které jsou analyzovány v laboratoři. Je-li to nutné, reakční podmínky se mohou přizpůsobit tak, aby bylo možno reakci zastavit, když je dosaženo cílových hodnot viskozity a kyselosti. Pokud má produkt požadovanou specifikaci, je ochlazen a převeden do směšovače. Doba reakce je 15 až 24 hodin.

V případě isoftalátových polyesterů se esterifikace provádí ve dvou stupních. V prvním stupni je zahřívána pomalu reagující kyselina isoftalová a proběhne polykondenzace v nadbytku glykolu. Následuje stupeň druhý, kdy je do reaktoru dávkována jiná kyselina nebo anhydrid (maleinanhydrid a ftalanhydrid).

6.2.5.1.2 Směšování

Polyester je ochlazen pod teplotu 200 °C a vypuštěn do reaktivního monomeru (obvykle styrenu). Během směšování musí být teplota udržována na ± 70 °C, aby nedošlo k předčasné reakci. V tomto stupni procesu jsou také dávkovány odpovídající koncentrace inhibitorů (aby se zabránilo další polymerizaci) a další aditiva. Obsah styrenu v konečném produktu je obvykle 30 – 50 %. Po filtraci čistý roztok, který obsahuje polyester a monomer styren, je poté připraven k dodání zákazníkovi nebo je dále zpracováván.

Výrobek může být skladován jako meziproduct.

6.2.5.1.3 Dokončení

Výroba polyesteru je dokončena podle toho, jaké bude mít polymer použití. Míchání probíhá při pokojové teplotě. Dokončení obvykle zahrnuje následující operace:

- míšení různých meziproductů polyesterů
- přidání oxidu křemičitého (výroba thixotropních pryskyřic)
- přidání oxidu titaničitého (barvené pryskyřice)
- přidání minerálního plniva

Žádané vlastnosti produktu jsou testovány nejrůznějšími metodami. Jedná se např. o stanovení obsahu pevných látek, viskozity, reaktivity, doby gelace.

6.2.5.2 Výroba esterů dicyklopentadienu (DCPD)

DCPD se používá jako surovina pro výrobu nenasycených polyesterových pryskyřic na bázi DCPD, které vyžadují vysoký stupeň čistoty a stupeň pryskyřice. Tato třída produktů

vykazuje speciální vlastnosti ve srovnání se standardními UPES pryskyřicemi na bázi orto-ftalanhydridu, kyseliny isoftalové atd., a jsou to:

- nižší molekulová hmotnost, menší viskozita
- zvýšená reaktivita (zvýšený stav vulkanizace za danou dobu)
- lepší smáčecí vlastnosti
- zvýšená tepelná odolnost
- pokles smršťování
- zvýšená odolnost vůči rozpouštědlům

Proces se od orto- nebo isoftalátového procesu liší, jen pokud se týká samotné výroby; směšování a dokončování probíhá stejným způsobem.

6.2.5.2.1 Reakce

Výroba pryskyřic UPES na bázi DCPD se děje různými způsoby za použití rozdílných receptur a reakčních podmínek. Pro výrobu DCPD pryskyřic existují dva základní způsoby. První a nejdůležitější je uzavření hlavní přenosové dráhy (páteře) polymeru pomocí DCPD. Tato reakce je založena na hydrolyze maleinanhydridu na kyselinu maleinovou a přidání DCPD do kyseliny maleinové. Výsledkem této reakce je pryskyřice s nižší molekulovou hmotností a nižší viskozitou.

Druhá metoda je založena na vytvoření anhydridu kyseliny Himic (5-norbornen-2,3-dikarbox anhydrid) a prodloužení molekulového řetězce. Jedná se o mechanismus Diels-Alderovy reakce. DCPD je rozdělena mezi dvě molekuly cyklopentadienu, které reagují s maleinanhydridem a vzniká tak anhydrid kyseliny Himic. Anhydrid kyseliny Himic se dále účastní kondenzace, jak již bylo pospáno pro orto-ftalátové polyestery (viz kapitola 6.2.5.1).

Protože silná kyselina reaguje s DCPD mnohem rychleji než slabá kyselina, podmínky se musí přizpůsobit použitím silné kyseliny, počínaje maleinanhydridem až kyselinou předtím, než reakce proběhne esterifikačním mechanismem. V prvním kroku se naplní reaktor maleinanhydridem a vodou, postupně se přidává DCPD.

Jedná se o exotermní reakci. Když teplota přesáhne 140 -160 °C, molekuly kapalného DCPD se rozloží na dvě molekuly plynného cyklopentadienu, což může dodatečně vést ke zvýšení tlaku v reakční nádobě, a pokud není proces kontrolován i k explozi.

Je proto nezbytné udržovat teplotu během výroby pod touto maximální hodnotou. Proto všechny parametry (vzorec pryskyřice, zpracování pryskyřice, reakční a provozní systém), týkající se výroby DCPD pryskyřic, musí být pečlivě navrženy, kontrolovány a udržovány, aby se předešlo nebezpečí nekontrolované reakce. Toho lze dosáhnout návrhem způsobu výroby a parametrů procesu, které umožňují řídit a kontrolovat exotermní reakci.

Také je důležité instalovat a provozovat dobrý bezpečnostní systém s:

- vysokou úroveň dávkování a měření surovin
- vysokou úroveň řízení a kontroly teploty, jak při zahřívání, tak i chlazení reaktoru
- dostatečným chlazením reaktoru, stejně tak i se záložním chlazením

Po ukončení prvního stupně reakce je vytvořený dicyklopentadienmaleát esterifikován, míchán a dokončen běžným způsobem, jak bylo popsáno výše. I přes dobře řízený a kontrolovaný proces v průběhu polykondenzace vzniká reakční voda s obsahem nezreagovaných surovin a nečistot, pocházejícími z používaných surovin DCPD. Jedná se o vedlejší produkty s nebezpečnými vlastnostmi a velmi silným zápachem. Výroba DCPD pryskyřic proto obvykle probíhá v uzavřeném systému a zahrnuje i zpracování a úpravu všech plynných i kapalných emisí. Jedná se o následující techniky:

- regenerativní termickou oxidací (termická oxidace s využitím energie)
- adsorpci na aktivním uhlí, obzvláště na menších výrobních zařízeních

Vedle zápalu se při výrobě DCPD pryskyřic objevují i další problémy:

- správné a bezpečné skladování a manipulace se surovinami tak, aby byla zachována jejich chemická stabilita (skladovací teplota pod 30 °C). Je také nutné zabránit kontaktu s kyselinami a oxidačními činidly se surovinami.
- koncentrovaný DCPD je považován za nebezpečný pro životní prostředí a má nízkou rozpustnost ve vodě. Skladování musí proto splňovat všechna bezpečnostní pravidla, aby se zamezilo únikům do vody, ovzduší a půdy.
- vzhledem k silnému zápachu, ale také k vysokému obsahu organických látek v reakční vodě, musí být všechny plynné složky a reakční voda z reaktoru bezpečně shromažďovány a upravovány, např. v jednotce regenerativní termické oxidace.

Typická pryskyřice na bázi DCPD spotřebuje 20 – 35 hmot. % DCPD (ostatní jsou kyselina maleinová, glykoly a styren), vznikne 6 -10 % reakční vody a ostatních vedlejších produktů, které jsou shromažďovány a upravovány.

6.2.5.3 Výroba vinylesterových pryskyřic

Vinylesterové pryskyřice jsou založeny na reakčním produktu epoxy pryskyřic a nenasycených karboxylových kyselin. Jsou používány různé druhy epoxy pryskyřic, např. diglycidylether bisfenolu A nebo vyšší homology a epoxidované fenolformaldehydové novolaky. Nejvíce používané kyseliny jsou kyselina akrylová a methakrylová.

Kyselá epoxidová reakce je jednoduchá a je katalyzována terciárními aminy, fosfiny nebo amonnými solemi. Vinylesterové pryskyřice jsou zředěny reaktivním monomerem, např. styrenem, vinyltoluenem nebo akrylátem dicyklopentadienu. Výroba vinyl esteru probíhá ve vsádkovém reaktoru podobně jako u ostatních nenasycených polyesterů. Skládá se z následujících kroků:

- reakce, nasycení epoxy skupin
- směšování, rozpouštění v reaktivním monomeru

6.2.5.3.1 Nasycení epoxy skupin

Nasycení epoxy skupin se děje v míchaném vsádkovém reaktoru přidáním kyseliny methakrylové do epoxy pryskyřice. Epoxy pryskyřice je dávkována do reaktoru a teplota se zvýší až na 115 °C. Do reakční směsi je přidán katalyzátor a inhibitor.

Postupně je do reaktoru dávkována kyselina methakrylová. Reakce je exotermní a v této fázi by teplota neměla přesáhnout 120 °C. Reakční teplo je průběžně odváděno pomocí chladicí vody, která cirkuluje skrz spirály v reakční nádobě.

Proces je kontrolován sledováním kyselosti reakční směsi. Na rozdíl od výroby UPES pryskyřic je vinylesterový proces veden adičním mechanismem, a nikoliv kondenzačním. Proto také nevzniká kontaminovaná voda jako vedlejší produkt.

Nedostatečná kontrola může vést k nadměrné polyadici a tvorbě gelu, k časovým ztrátám a k následné ztrátě surovin. Vzhledem k exotermní reakci je polymerizace methakrylové kyseliny obzvláště nebezpečná.

6.2.5.3.2 Směšování

Po ukončení reakce mezi epoxy pryskyřicí a kyselinou jsou přidána aditiva a styren, aby byly dosaženy požadované vlastnosti produktu. Po rozpuštění ve styrenu musí být teplota hmoty rychle snížena pod 30 °C, aby nedošlo k vytvrzení produktu.

6.2.5.3.3 Dokončení

Konečným produktem je reakční meziprodukt, který má dobu skladovatelnosti (životnosti) okolo 6 měsíců. Skladovací doba a podmínky ve výrobním zařízení, během dopravy a u zákazníka musí být kontrolovány, aby se zabránilo nechtěnému vytvrzení.

6.2.6 Vytvrzování

Vytvrzování pryskyřice patří pod Direktivu IPPC, pokud patří mezi kritéria pro začlenění přímo spojených činností.

6.3 Dosahované emise a spotřeby surovin

[5, CEFIC, 2003]

Současné maximální hodnoty emisí a spotřeb surovin jsou uvedeny v Tabulce 6.4.

Položka	Jednotky	Maximální hodnota	Definice
Energie	GJ/t	5,8	Energie je v GJ na tunu prodáváného výrobku Elektřina je započítána přímá hodnota. Vnější ztráty jsou vyloučeny
Voda	m ³ /t	13	Voda je v m ³ na tunu prodáváného výrobku
VOC do vzduchu	g/t	1000	Těkavé organické látky v gramech na tunu prodáváného výrobku. Zahrnuje fugitivní ztráty.
CO do vzduchu	g/t	120	CO v gramech na tunu prodáváného výrobku
CO ₂ do vzduchu	kg/t	180	CO ₂ v kilogramech na tunu prodáváného výrobku Vyjma jakéhokoliv CO ₂ , pocházejícího z vnější výroby elektřiny.
NO _x do vzduchu	g/t	250	NO _x v gramech na tunu prodáváného výrobku
SO ₂ do vzduchu	g/t	100	SO ₂ v gramech na tunu prodáváného výrobku Závisí na obsahu síry
Částice do vzduchu	g/t	40	Částice v gramech na tunu prodáváného výrobku Zdrojem jsou paliva a suché směšování a nakládání s pevnými látkami
Emise do vody (COD) (po úpravě na ČOV)	g/t	140	
Nebezpečný pevný odpad	kg/t	13	
Nebezpečný odpad pro externí úpravu	kg/t	20	Nebezpečný pevný odpad k kilogramech na tunu prodáváného výrobku Zahrnuje běžnou výrobu, vylučuje příležitostnou výrobu, speciální případy malovýroby a zmetky.

Tabulka 6.4: Běžně dosahované maximální hodnoty emisí a spotřeby surovin

Hodnoty správné průmyslové praxe pro emise a spotřebu surovin jsou uvedeny v Tabulce 6.5. U některých parametrů jsou uvedeny maximální a minimální hodnoty, které uvádí jejich rozmezí.

Položka	Jednotky	Minimální hodnota	Maximální hodnota	Vysvětlení
Energie	GJ/t		3,5	Energie je v GJ na tunu prodáváného výrobku. Maximální hodnota je typická pro samostatná zařízení, která vyrábějí vlastní páru nebo horký olej z primárních energetických zdrojů. Je započítána přímá hodnota energie Vnější ztráty jsou vyloučeny
Voda	m ³ /t	1	5	Voda je v m ³ na tunu prodáváného výrobku
Dusík	Nm ³ /t	30	60	Používaný pro inertní atmosféru a odstraňování vody.
VOC do vzduchu	g/t	40	100	Těkavé organické látky v gramech na tunu prodáváného výrobku. Zahrnuje ztráty. Alternativní technologie, které zabraňují termické oxidaci, a proto redukuje emise CO/CO ₂ . Jsou méně použitelné pro odstraňování VOC.
CO do vzduchu	g/t		50	CO v gramech na tunu prodáváného výrobku. Velmi nízké emise CO jsou proveditelné, pokud se nejedná o termickou oxidaci a pokud je jako zdroj energie je používán zemní plyn.
CO ₂ do vzduchu	kg/t	50	150	CO ₂ v kilogramech na tunu prodáváného výrobku. Vyjma jakéhokoliv CO ₂ , pocházejícího z vnější výroby elektřiny.
NO _x do vzduchu	g/t	60	150	NO _x v gramech na tunu prodáváného výrobku. Nižší hodnoty se týkají zařízení bez termické oxidace.
SO ₂ do vzduchu	g/t	0	100	SO ₂ v gramech na tunu prodáváného výrobku. Závisí na obsahu síry v místních energetických zdrojích.
Částice do vzduchu	g/t	5	30	Částice v gramech na tunu prodáváného výrobku Zdrojem jsou paliva a suché směšování nebo nakládání s pevnými látkami.
Emise do vody (COD) (po úpravě na	g/t			Zařízení vždy dodržují místní nařízení.

ČOV)				
Nebezpečný pevný odpad	kg/t		0	
Nebezpečný odpad pro externí úpravu	kg/t		7	Nebezpečný pevný odpad v kilogramech na tunu prodávajícího výrobku. Zahrnuje běžnou výrobu, vylučuje příležitostnou výrobu, speciální případy malovýroby a zmetky, vyjma vodného toku zasílaného mimo závod k úpravě na ČOV nebo spalování.

Tabulka 6.5: Hodnoty správné průmyslové praxe pro emise s potřebu surovin

6.3.1 Zdroje znečišťování životního prostředí

V Tabulce 6.6 jsou uvedena data o spotřebách ve třech zařízeních.

Položka	Jednotky	Zařízení 1	Zařízení 2	Zařízení 3
Energie	GJ/t	2,19	4,32	4,0*
Voda	m ³ /t	1	1	-

*Kombinovaná spotřeba energie na výrobu pryskyřic a pomocných nátěrových gelů. Spotřeba energie na pryskyřice je asi 3,2 -3,6 GJ/t.

Tabulka 6.6: Spotřeba energie a vody v zařízení UP

V Tabulce 6.7 jsou uvedena data, týkající se emisí do ovzduší.

Položka	Jednotky	Zařízení 1	Zařízení 2	Zařízení 3
VOC	g/t	31****	144**	< 100
CO	g/t	27	45	22
CO ₂	kg/t	80	55	76
NO _x	g/t	105	26	80
SO ₂	g/t	12	29	80
částice	g/t	30-35***	150***	30-35***

** Zahrnuje fugitivní emise z čerpadel, ventilů a odběrů vzorků. Emise z odběrů vzorků jsou jen 40 g/t.
*** Toto zařízení nemá žádnou kotel na výrobu páry; pára je zaváděna z přiléhajícího závodu. Zdrojem emisí je pouze katalytická oxidační jednotka.
**** Aktuální hodnoty jsou pravděpodobně vyšší kvůli směsi z nových výrobků.

Tabulka 6.7: Údaje o emisích v zařízení UP

6.3.2 Průmyslové standardy

Při výrobě polyesterů byly identifikovány následující zdroje znečišťování životního prostředí:

- rozliti a úniky látek nebezpečných životnímu prostředí – suroviny, meziprodukty a finální výrobky z uzavřených systémů a sekundárních kontrol
- kontaminovaná reakční voda a její úprava
- plynné odpady a jejich zpracování

- fugitivní emise (nádoby, těsnění, ventily)
- kapalně odpady pocházející z čištění a proplachování a jejich úprava
- pevný odpad a jeho zpracování. Určité procento produktů nebude vyrobeno dle specifikací a nebude vhodné pro aplikaci zákazníkem. Většina těchto produktů bude recyklována zpět do výrobního procesu, nicméně některá malá množství budou muset být zničena jako nebezpečný odpad. Ostatní nebezpečné odpady pocházejí z obalových materiálů, filtračních pouzder, vaků, vzorků
- spotřeba energie. Energie spotřebovaná při výrobě polyesteru je závislá na směsi a ekonomice provozu (jednotkové operace a celková velikost závodu). Hlavní použitou energií je tepelná energie na zvlhčování surovin, vytápění budovy/zařízení, pro výrobní proces (ohřev, chlazení, destilace), a pokud je to možné pro úpravu vody; další hlavním zdrojem je elektřina řídící řadu čerpadel, míchadla, kompresory a ostatní elektrická zařízení.

7 EMULZNÍ BUTADIEN-STYRÉNOVÝ KAUČUK

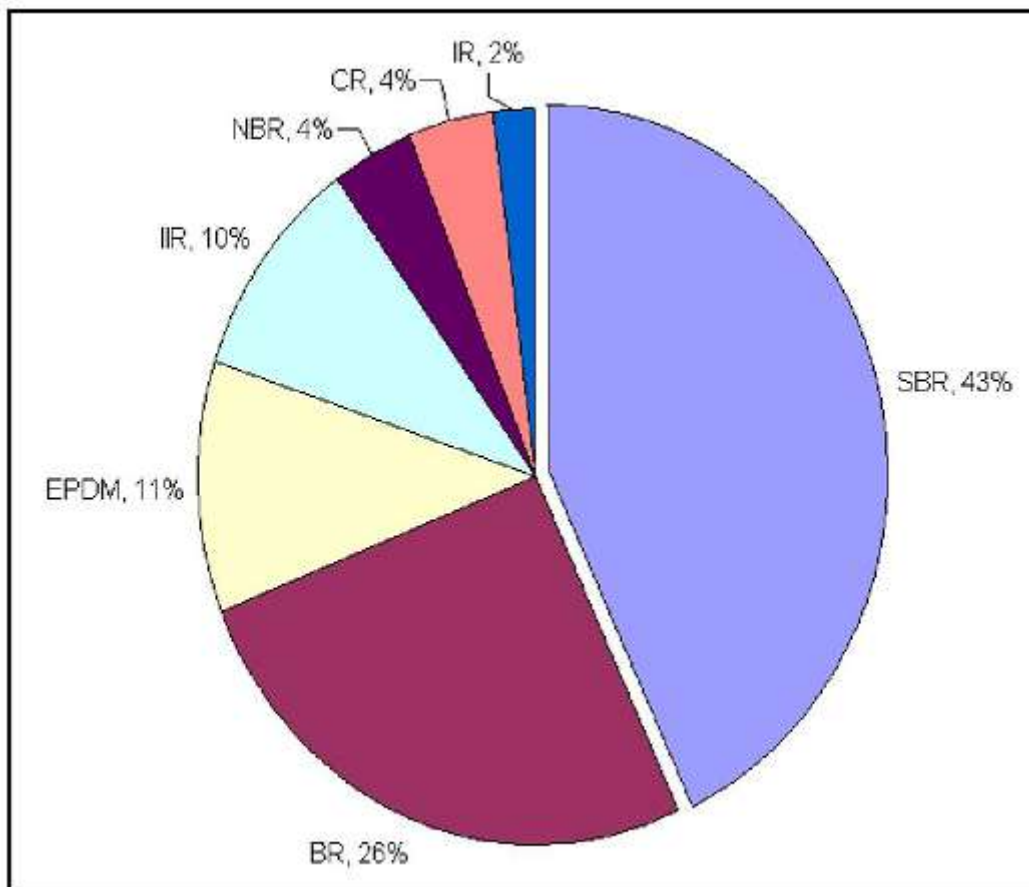
[13, Mezinárodní institut výrobců syntetických kaučuků, 2002]

7.1 Obecná informace

Styrén butadienový kaučuk (SBR) byl vyvinut v Německu ve třicátých letech a později ve čtyřicátých letech ve Spojených státech jako alternativa k přírodnímu kaučuku. Emulzní styrén-butadienový kaučuk (ESBR) má své výhody a nevýhody při porovnání s přírodním kaučukem. Avšak při mnoha aplikacích jsou přírodní i butadienstyrenový kaučuk používány společně ve směsích, čímž se dosáhne vyšší kvality. ESBR je často označován jako syntetický kaučuk pro všeobecné použití.

Výroba ESBR vychází ze snadno dostupných monomerů styrénu a butadienu. Vzhledem k tomu, že surovinami pro výrobu butadienu a styrenu jsou rafinérské produkty jako ethylen, benzen a pyrolýzní frakce C₄, bývají výroby monomerů a samotného ESBR napojeny na rafinérské komplexy. Kromě monomerů se při výrobě ESBR používají další pomocné chemikálie jako emulgátory, iniciátory, regulátory mol. hmotnosti, zastavovače, minerální oleje a antioxidanty.

ESBR je nejvíc rozšířený velkotonážně vyráběný kaučuk, představující asi 30% z celkové výroby syntetických kaučuků. Obr. 7.1 uvádí hodnotu 43% z celkové výroby syntetických kaučuků, v tomto případě se jedná o SBR vyráběný jak emulzní (ESBR), tak roztokovou (SSBR) technologií. Roztokový SBR se vyrábí odlišným postupem a svými vlastnostmi se od ESBR poněkud odlišuje.



Obrázek 7.1: Podíl výroby syntetických pryskyřic

- kde:
- SBR styrenbutadiénový kaučuk
 - BR polybutadiénový kaučuk
 - EPDM ethylen propylén dienový monomer
 - IIR isobutylén-isoprénový kaučuk
 - NBR akrylonitril-butadiénový kaučuk
 - CR chloroprénový kaučuk
 - IR isoprénový kaučuk

V Evropě vyrábí ESBR deset zařízení (mimo Ruska) s kombinovanou kapacitou 820 000 tun za rok. Pět z nich je umístěno v zemích EU-15 s kapacitou 466000 tun za rok. Celkový přehled evropských výrobců ESBR je uveden v Tab.7.1. V kontextu evropského průmyslu polymerů toto množství představuje 1,3% z celkové výroby polymerů.

Rusko má nominální kapacitu výroby přes 600000 tun, ale není známa současná výrobní kapacita. Celková spotřeba je přibližně 470000 tun za rok, resp. 610000, pokud se zahrne i střední Evropa.

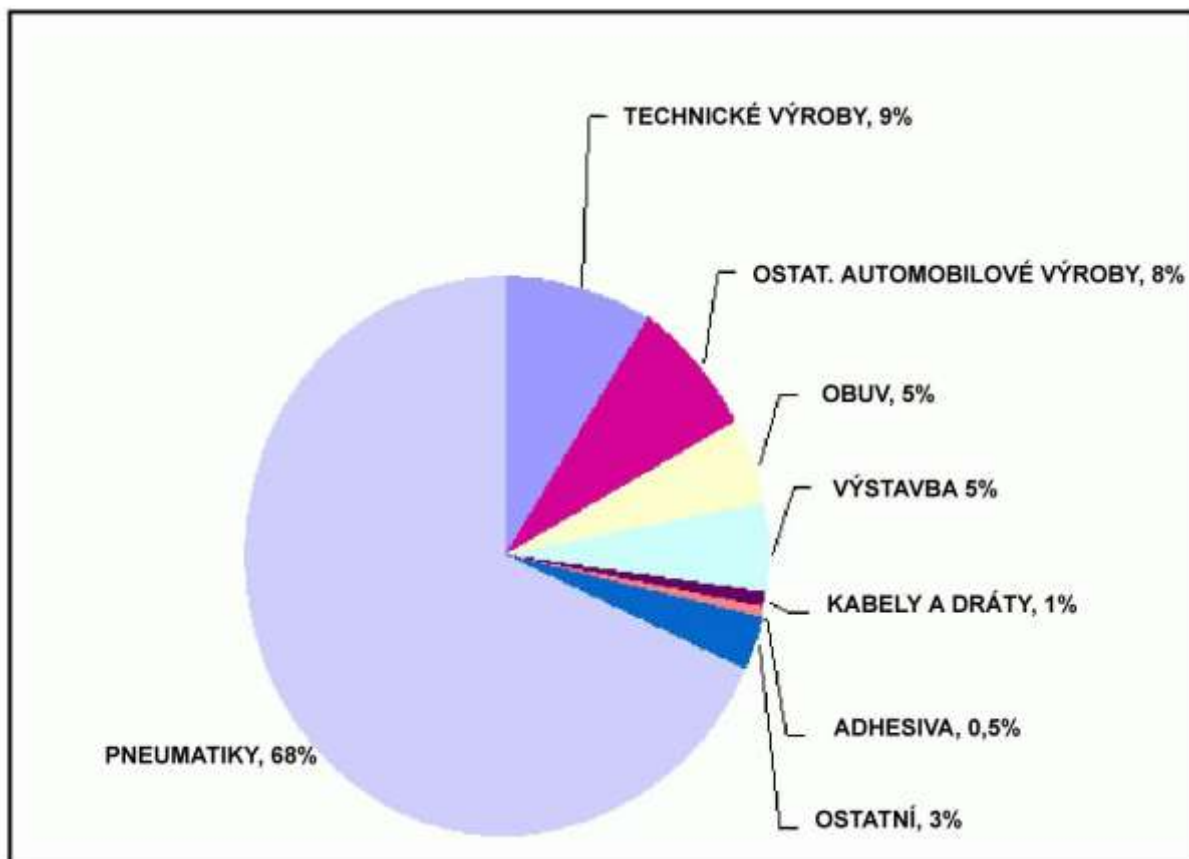
Umístění	Nominální kapacita tuny/rok
Ravenna, Itálie	120000
Southampton, Velká Británie	90000
La Wantzenau, Francie	80000
Schkopau, Německo	91000
Pernis, Nizozemí	85000
Oswiecim, Polsko	104000

Kralupy, Česká republika	90000
Zrenjanin, Srbsko – Černá Hora	40000
Burgas, Bulharsko	20000*
Onesti, Rumunsko	100000*
Celkem	820000
* Odhadnuto IISRP- Mezinárodní institut výrobců syntetických kaučuků	

Tabulka 7.1: Evropští výrobci ESBR, jejich umístění a kapacita

Celkový obrat výroby ESBR v Evropě je přibližně 460 miliónů EUR. Výroba ESBR je součástí celosvětového průmyslu v nejvíce vyvinutých a nejprůmyslovějších zemích. ESBR je výrobkem s pěti hlavními typy, které jsou nabízeny jako zboží.

Největší náklady na výrobu ESBR představuje nákup monomerů. Cena monomeru je závislá na ceně surové ropy, ale rychle se mění z jiných důvodů. ESBR je surovinou (surový kaučuk), který se prodává výrobcům pryžového zboží. Při výrobě pryže je kaučuk nejprve smísen s dalšími gumárenskými chemikáliemi jako jsou vulkanizační přísady, plniva, změkčovadla a tím vznikne tzv. gumárenská směs. Ta je následně tvarována vytlačováním nebo lisováním. Vytvarované výrobky jsou nakonec vulkanizovány, zpravidla působením vysoké teploty. Často se ESBR míchá i s jinými typy surovinového kaučuku jako např. s přírodním kaučukem, nebo polybutadienovým kaučukem k úpravě vlastností konečného výrobku. Zhruba 70% ESBR je používáno na výrobu pneumatik, zvláště běhounů, kde poskytují dobrou rovnováhu mezi odolností oproti opotřebení a přilnavostí pneumatiky za mokra.. ESBR se rovněž používá k výrobě dopravníkových pásů, podlahových krytin a umělých kobereců, hadic, těsnění, materiálů k válcování, obuvi a řady dalších výrobků. Hlavní aplikace ESBR jsou uvedeny na obrázku 7.2.



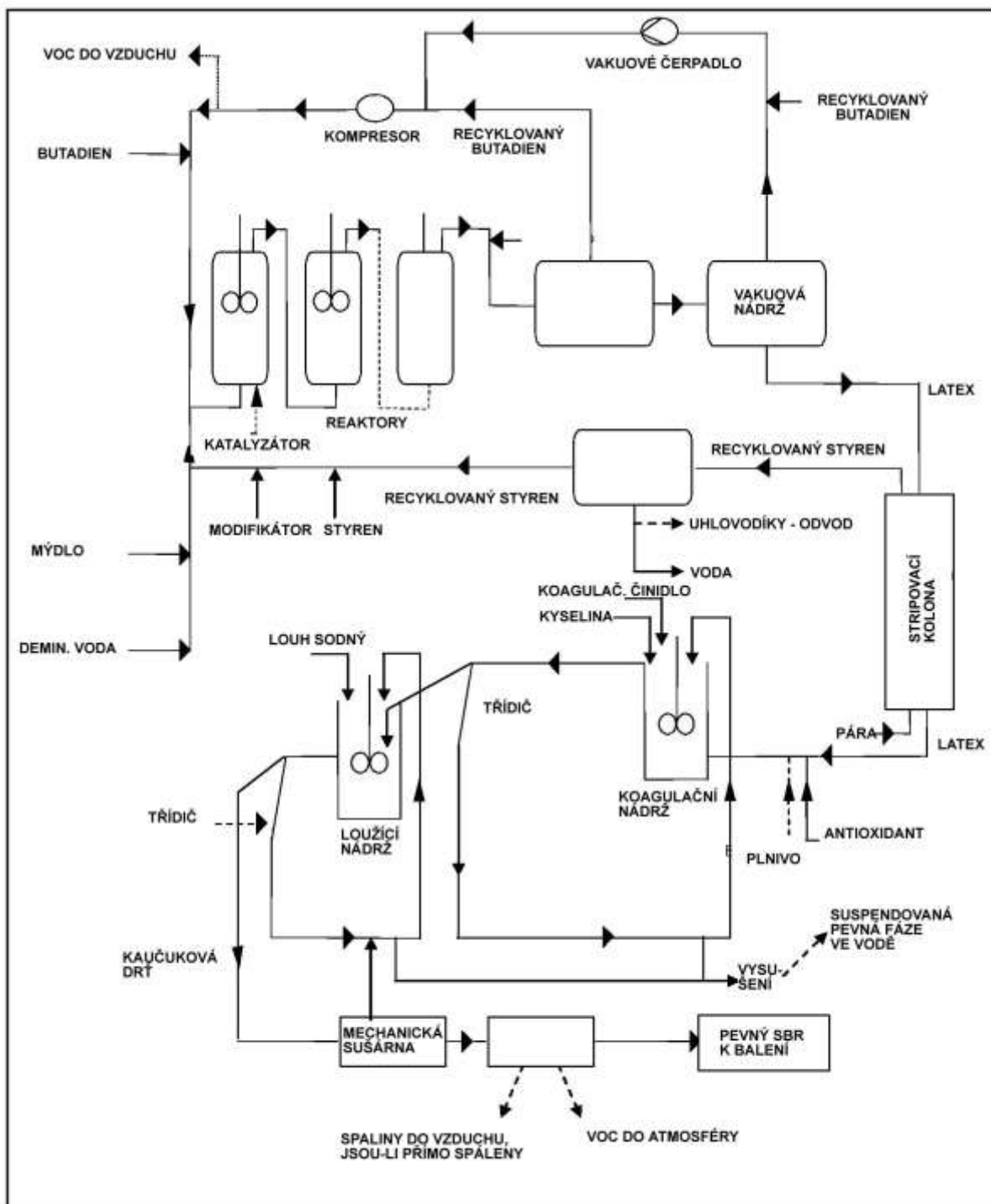
Obrázek 7.2: Hlavní aplikace ESBR

ESBR bez ohledu na reference je vysoce účinný výrobek. Je vyráběn s nejvyšší kvalitou vzhledem k tomu, že základní využití je ve výrobcích s vysokými nároky na bezpečnost. V jiných aplikacích, jako např. dopravníkové pásy, se očekává, že budou provozovány řadu let dle požadovaných podmínek. Aby bylo dosaženo požadovaných vlastností a aby se pracovalo jednoduchým a konzistentním výrobním způsobem, jsou používány velmi přesné specifikace podle zpracovatelů gumárenského průmyslu.

Výroba ESBR je vysoce investičně náročná, proto v Evropě zaměstnává pouze 1200 zaměstnanců, ovšem dalších 300000 zaměstnanců je zaměstnáno ve výrobě pneumatik a průmyslového gumárenského zboží .

7.2 Používané výroby a techniky při výrobě emulzního butadien-styrénového kaučuku

Přehled výroby je znázorněn na obrázku 7.3.



Obrázek 7.3: Schéma výroby ESBR

Nad kritickou koncentrací molekuly povrchově aktivní látky tvoří agregáty, tzv. micely. Jako příklad tohoto fenoménu může sloužit roztok sodných nebo draselných solí mastných kyselin., které jsou známa jako mýdla. Přídavek monomerů, které jsou nerozpustné ve vodě, jako je styren nebo butadien, k míchanému roztoku mýdla má za následek tvorbu kapiček monoméru, stabilizovaných molekulami mýdla. Tyto kapičky mají průměr přibližně 1000 nm.

I přes vysokou nerozpustnost může monomer difundovat ve vodě k micelám mýdla, kam vstoupí do vnitřního uhlovodíkového řetězce micely. Přídavek volných radikálů z katalyzátoru zahájí polymeraci uvnitř micely. Tvoří se velmi rychle polymer o vysoké

molární hmotnosti a rychle se reakce ukončí. Polymerace je podporována další difúzí monoméru z kapiček, což nazýváme růstem částice latexu..

Částice latexu je stabilizována molekulami mýdla, adsorbovanými na povrchu. Čím víc částice roste, tím více je zapotřebí mýdla, které se odebírá z neaktivních micel. Při konverzi monoméru na polymer mezi 10 až 20%, žádné micely nejsou deaktivovány, protože koncentrace mýdla je pod kritickou koncentrací micel. Při konverzi asi 60% kapky monoméru mizí.

Polymerace je ukončena před úplnou konverzí, aby se zabránilo nežádoucím vlivům jako např. příliš dlouhý řetězec nebo tvorba gelu. Terminace je ovlivněna přidavkem chemických látek, známých jako zastavovač, které okamžitě deaktivují volné radikály.

Před deseti lety všechna zařízení ESBR modifikovala své provozy, aby se eliminovala přítomnost těkavých nitrosaminů. Tyto potencionálně karcinogenní sloučeniny byly přítomny v koncentracích ppb. Změny spočívaly v odstranění dusitanu sodného v systému zastavovače a jeho náhradu dimethyldithiokarbamátem sodným.

Molekulová hmotnost molekul polymeru je regulována přidavkem činidla přenašeče řetězce nebo modifikátorem, který terminuje růst jedné molekuly a současně zahazuje růst molekuly druhé. Čím je víc modifikátoru, tím nižší je molekulová hmotnost finálního výrobku.

Reakce se provádí kontinuálně v seriích míchaných průtočných reaktorech (CSTR) pod mírným tlakem. Latex je pak zbaven nezreagovaného monoméru. Butadien je odstraněn ve dvou nádobách, první nádoba pracuje při atmosférickém tlaku a druhá (volitelná) pod vakuem. Latex pak prochází parními stripovacími kolonami, kde odstraní styren.

Výsledný latex obsahuje 10^{15} částic/cm³ a každá částice má průměr asi 60 nm. Obsah pevných částic se obvykle pohybuje mezi 20 až 25 %. Základní technologie emulzní polymerace zůstala víceméně nezměněna od čtyřicátých let, kdy zavedení redox katalyzátoru dalo vznik výrobě tzv. „studeného SBR“. Redox systém dovoluje tvorbu volných radikálů při teplotě nižší než 5°C namísto 50°C (horký SBR), což má za následek lepší řízení reakcí a kaučuk se zlepšenými mísitelnými vlastnostmi a lepší finální výrobky..

7.2.1 Příprava kaučukových briket

Vystripovaný latex je smíchán s emulzí antioxidantu ještě před koagulací. Změnou pH latexu z alkalického na kyselé pH se mýdlo přemění na organickou kyselinu, zatímco latex okamžitě koaguluje. Organická kyselina zůstává v kaučuku, její koncentrace činí obvykle 5,5% hm. Koagulace se provádí přidáním kyseliny sírové a koagulačních prostředků, kaučuk vzniká jako drobná drť suspendovaná ve vodě.

Po vyloužení, kdy se odstraní kyselina, suspendovaná drť kaučuku prochází sítí, kde se odstraní většina vody, která je recyklována zpátky do procesu. Mokrá drť je vedena do odvodňovače, kde se sníží obsah vody na koncentraci asi 10%. Pak je přepravena do sušárny, kde se sníží dál obsah vody na koncentraci pod 0,1%. Vysušená drť je lisována do briket, které jsou zabaleny do folie polyethylenu nebo ethylenvinylacetátu, a jsou automaticky skládány do beden.

Pro ochranu kaučuku během sušení a balení se přidává antioxidant a zároveň i kvůli zajištění odpovídající doby skladování. Obvyklá koncentrace antioxidantu se nachází v rozmezí 0,5 až 2,0%. Za normálních skladovacích podmínek (suché prostředí, pokojová teplota, nepřímý sluneční svit) má ESBR skladovací dobu nejméně jeden rok za předpokladu, že obal není porušen.

7.2.2 Nastavování olejem

Další významný vývoj nastal v roce 1951 objevem možnosti nastavování kaučuku olejem, při němž viskozita vysokomolekulového kaučuku je významně snížena přidávkem přibližně 28% kompatibilního oleje. Olejová emulze se přidává před koagulací kaučukového latexu. Ve chvíli, kdy se emulze rozrazí, olej se vnáší kvantitativně do kaučuku – nikdy nebyl pozorován volný olej. Olejem nastavovaný kaučuk dovoluje tvorbu vysoce plněných sloučenin, které lze snadno míchat, přičemž ponechává vlastnosti na vysoké úrovni.

7.2.3 ESBR latex

Některá zařízení ESBR též vyrábějí latex jako koncový výrobek. Polymerační zařízení jsou používána tak, aby vyrobila základní latex s nízkou sušinou a malou velikostí částic. Z praktických a ekonomických důvodů je nezbytné zvýšit obsah sušiny v latexu. Přímé odpařování základního latexu pouze umožní dosáhnout koncentrace sušiny kolem 50% předtím, než se viskozita stane příliš vysoká. Tento problém lze překonat zvýšením velikosti částic při aglomeraci. Následné odpaření aglomerovaného latexu dovoluje zvýšit obsah sušiny na 60% při udržení stávající viskozity. Latexy s vysokým obsahem sušiny jsou principiálně používány k výrobě pěnových matrací a podušek, pěnových kobereců, lepidel a těsnění.

V případě zařízení, které vyrábí latex ESBR jako koncový výrobek, by bylo možné použít různé technické parametry a různé procesy kromě těch, které jsou uvedeny v tabulce 7.2 a obrázku 7.3 [27, TWGComments,2004].

7.2.4 Technické parametry

Typ výrobku	ESBR
Typ reaktoru	míchané průtočné reaktory v sérii
Velikost reaktoru	10 – 40 m ³
Počet používaných reaktorů	až 15
Polymerační tlak	až 0,5 MPa
Polymerační teplota	5-10°C (50°C se používá v tzv. teplém SBR)
Emulgační činidlo	Různé anionické povrchově aktivní látky, mýdla mastných a pryskyřičných kyselin. Nonylfenoly se používají v některých zařízeních (viz poznámka).
Modifikátor	Terciární dodecylmerkaptan
Shortstops	Polysulfid sodný, Isopropylhydroxylamin, Diethylhydroxylamin
Katalyzátor/iniciátory	Hydroperoxydy/sole peroxidu železa pro teplý SBR
Obsah pevných látek na konci reakce (%)	15 – 30%
Konverze monomeru na polymer	50 – 70%
Antioxidant	p-fenyléndiamin deriváty, fenolického typu, resp. fosfitového typu.
Nastavovací olej	Vysoce aromatický, naftenický, destilovaný aromatický extrakt (TDAE), extrahovatelné rozpouštědlo (MES)
Kapacita reakční linky	30000 – 60000 t/rok
Poznámka: Nonylfenol je nebezpečný pro životní prostředí a byl prohlášen jako „nebezpečná látka“ Směrnicí o Vodách, která zakazuje od roku 2015 jeho vypouštění do vodstva	

Tabulka 7.2: Technické parametry výroby ESBR

7.3 Dosahované emise a spotřeby surovin

Údaje udávané v tabulce 7.3 byly převzaty ze šesti zařízení v Evropě. Každá kategorie emise nebo spotřeby je vyjádřena v rozmezí, ve kterém jsou nejvyšší a nejnižší hodnoty eliminovány. Veškeré hodnoty k emisím a spotřebám jsou vztaženy na tunu vyrobeného produktu.

Název	Jednotka	Minimální hodnota	Maximální hodnota
Spotřeba energie a vody			
Pára	GJ	3	8
Elektrina	GJ	1	2
Voda	m ³	5	50
Emise do ovzduší	g	170	540
Vypouštění do odpadních vod:			
Objem odpadní vody	m ³	3	5
Místní povolené koncentrace:			
COD	mg/l	120	160
Průmyslový odpad:			
Nebezpečný	kg	3,0	5,0
Komunální	kg	0,24	3,6
Kaučukový odpad	kg	1,5	5,2

Tabulka 7.3: Emise a spotřeba surovin v zařízení ESBR

8 ROZTOKOVÉ KAUKČUKY OBSAHUJÍCÍ BUTADIEN

[42, Mezinárodní institut výrobců syntetických kaučuků, 2004]

8.1 Obecné informace

Kaučuky, polymerizované v roztoku, jsou obvykle homopolymery butadienu nebo kopolymery styrenu a butadienu. Vykazují různé vlastnosti a chování podle molekulové struktury, řadí se však do jedné skupiny podle jednoho společného znaku polymeračního procesu, tj. monomer, katalyzátor a ostatní složky jsou všechny rozpuštěny v organickém rozpouštědle.

V závislosti na vyrobeném objemu se skupina skládá z polybutadienu (nebo butadienového kaučuku, BR), styren butadienového kaučuku (SSBR) a blokového kopolymery styrenu (SBC). K dalšímu dělení dochází u těch polymerů, které podléhají vulkanizaci (BR, SSBR) a které nepodléhají (SBC). Ty druhé jsou taky známy jako termoplastické kaučuky (termoplasty), protože nad určitou teplotou mají elastické vlastnosti, měknou a lze s nimi zacházet jako s termoplasty.

Tabulka 8.1 ukazuje podíl objemu výroby hlavních typů syntetických kaučuků, včetně ESBR.

ESBR	Emulzní styren butadienový kaučuk 28 %
SSBR	Roztokový styren butadienový kaučuk 12 %
BR	Butadienový kaučuk (polybutadien) 24 %
SBC	Blokový kopolymer styrenu 5 %
EPDM	Monomer ethylen – propylendien 9 %
IIR	Isobutylen-isoprenový kaučuk (butyl/halobutyl) 7 %
IR	Isoprenový kaučuk (polyisopren) 7 %
NBR	Akrylonitril-butadienový kaučuk 5 %
CR	Chloroprenový kaučuk (polychloropren) 3 %
Zdroj: Worldwide Rubber Statistics 2002, IISRP Houston	

Tabulka 8.1: Podíl objemu výroby základních typů syntetických kaučuků

Použití kaučuků:

- Hlavní použití butadienového kaučuku je při výrobě pneumatik. Používá se ve směsích s ostatními syntetickými kaučuky, aby se zvýšila odolnost vůči oděru a aby se zlepšily dynamické vlastnosti. Nachází také využití při výrobě dopravních pásů, podlahových materiálů, materiálu k válcování, při výrobě hadic, těsnění a mnoha dalších výrobků. Butadienový kaučuk nachází rozsáhlé uplatnění i mimo gumárenský průmysl jako prostředek k zlepšení houževnatosti, v termoplastech jako je polystyren. Vzniká tak vysoce houževnatý polystyren (HIPS) a ABS.
- SSBR se používá při výrobě pneumatik, zvláště jako součást protektoru, kde poskytuje současně dobrou přilnavost k povrchu, dobrou odolnost vůči opotřebení a nízký válivý odpor. Také se hodně používá při výrobě podlahových materiálů, materiálů k válcování a podrážek obuvi. Některé typy se používají i při výrobě adhesiv.
- Blokový kopolymer styrenu je termoplastický kaučuk a není potřeba jej vulkanizovat. Je obecně rozšířený při výrobě obuvi, adhesiv, modifikací bitumenu a těsnících hmot.

Jeho termoplastické vlastnosti dovolují, aby byl recyklován. Modifikované bitumeny mají elastické vlastnosti a používají se do krytinových membrán a na silnice.

Výroba roztokových kaučuků činí odhadem 42 % z celkové výroby syntetických kaučuků. Celosvětově se vyrobí 5 mil. tun ročně.

V Evropě (včetně Ruska) existuje 15 zařízení, vyrábějících roztokový kaučuk, o kapacitě 1,3 mil tun za rok. Dvanáct zařízení se nachází v EU a vyrábí téměř 1 mil. tun ročně. Ve srovnání s výrobou polymerů v Evropě to představuje 2,3 % z celkové produkce. Přehled evropských výrobců je uveden v tabulce 8.2.

Společnost	Sídlo	Stát	Jmenovitá kapacita kt/rok
Společnost A	Ravenna	Itálie	150
Společnost A	Grangemouth	UK	110
Společnost B	Dormagen	Německo	55
Společnost B	Port Jerome	Francie	120
Společnost C	Schkopau	Německo	110
Společnost C	Berre	Francie	65
Společnost D	Santader	Španělsko	110
Společnost E	Antverp	Belgie	80
Společnost F	Berre	Francie	65
Společnost F	Wesseling	Německo	60
Společnost F	Pernis	Nizozemí	20
Společnost G	Bassens	Francie	75 ⁽¹⁾
Společnost H		Rumunsko	60
Společnost I		Rusko	126
Společnost J		Rusko	120
Celkem			1 326
(1) odhad IISRP			
Zdroj: Worldwide Rubber Statistics 2002, IISRP Houston			

Tabulka 8.2: Kapacita společností v Evropě, které vyrábějí kaučuk v roztoku

Zařízení, která provádí polymeraci v roztoku, závisí na dostupnosti butadienu, styrenu a reakčního rozpouštědla. Proto jsou obvykle součástí celých rafinerií nebo chemických komplexů, nebo jsou napojené na takovéto komplexy. Pro výrobu je také potřeba řada dalších chemikálií jako jsou katalyzátory, modifikátory, antioxidanty a plniva.

Používají se dva typy katalyzátorů, Ziegler-Nattův katalyzátor a katalyzátory na bázi alkyl lithia. Zařízení, která používají alkyl lithium, jsou často víceúčelové a vyrábějí polybutadien, SBR v roztoku a blokový kopolymer styrenu v množství podle požadavků trhu. Proto je obtížné přesně odhadnout kapacitu každého druhu. Z těchto důvodů jsou udávány kapacity zařízení pro obecnou výrobu kaučuku z roztoku.

8.1.1 Polybutadien (butadienový kaučuk, BR)

Polybutadien byl poprvé polymerizován v roce 1910 v Rusku. Je to druhý nejvíce vyráběný syntetický kaučuk, čítající asi 24 % celkové produkce. Spotřeba v Evropě je přibližně 340 000 tun ročně.

Polybutadien je surovinou (surový kaučuk), který má dvě základní uplatnění na trhu: v gumárenském průmyslu a ve výrobě plastických hmot. Je směšován s ostatními typy kaučuků, s plnidly a vulkanizačními chemikáliemi a vzniká tak kaučuková směs. Kaučuková směs je poté tvarována a vulkanizována za tepla a tlaku. Vyrábí se tak konečný kaučukový výrobek. Polybutadieny se dále při výrobě plastů přidávají v malém množství (5 – 8 %) během polymerace, aby se zvýšila houževnatost a pevnost konečného plastového výrobku. Nejvíce vyráběným materiálem je vysoce houževnatý polystyren, HIPS.

Asi 70 % polybutadienu je používáno při výrobě pneumatik, zvláště bočnic, kde zvyšuje odolnost proti ohybu a únavě, a v běhounech, kde zlepšuje odolnost proti opotřebení. 10 % polybutadienu je používáno při výrobě průmyslového zboží jako jsou dopravní pásy, podlahové materiály, hadice, těsnění, materiály k válcování, obuv, golfové míčky a mnoho dalšího gumového zboží.

Asi 20 % se používá v průmyslu plastických hmot.

BR je vysoce účinný výrobek. Musí být vyráběn v nejvyšší kvalitě, kvůli jeho základnímu použití – v bezpečnostně náročných výrobcích. U ostatních výrobků, jako jsou dopravní pásy, se očekává dlouhá životnost při náročných podmínkách. Aby se dosáhlo požadované kvality a funkce a aby byl výrobní proces jednoduchý a ustálený, používají výrobci kaučukového zboží velmi přísné technické podmínky.

Výroba BR je vysoce kapitálově náročná, proto je v Evropě zaměstnáno v tomto průmyslu asi jen 650 lidí, avšak dalších 300 000 je zapojeno do výroby pneumatik, průmyslových výrobků z kaučuku a vysoce houževnatých plastů.

8.1.2 Roztokový styren butadienový kaučuk (SSBR)

Roztokový styren butadienový kaučuk byl poprvé vyroben v 60. letech po objevu polymerizačního katalyzátoru na bázi alkyllithia. Jedná se o třetí nejvíce vyráběný syntetický kaučuk, což představuje asi 12 % z celkové výroby (viz. tabulka 8.1). Spotřeba v EU je přibližně 190 000 tun ročně.

SSBR lze rozdělit do dvou kategorií:

- náhodný kopolymer (80 %). Nejvýznamnější uplatnění náhodných kopolymerů je v oblasti výroby pneumatik (95 %). Tyto typy jsou obvykle plněny vhodným olejem. Jsou smíchávány s dalšími typy kaučuků, včetně přírodního kaučuku a dále s plnivými (sazemí a/nebo oxidem křemičitým), oleji a vulkanizačními chemikáliemi, aby se vyrobila směs pro běhouny, která zlepšuje vlastnosti za vlhka a snižuje valivý odpor, čímž se snižuje spotřeba paliva.
- Blokovaný kopolymer (20 %). Blokované kopolymery nacházejí použití při výrobě podlahových materiálů, podložek koberec, obuvi a mnoha dalších výrobků. Také mají široké použití při výrobě modifikací bitumenu a adhesiv.

SSBR je vysoce účinný výrobek. Musí být vyráběn v nejvyšší kvalitě, kvůli svému základnímu použití – v bezpečnostně náročných výrobcích. Aby se dosáhlo požadované

kvality a funkce a aby byl výrobní proces jednoduchý a ustálený, používají výrobci a zpracovatelé kaučuku velmi přísné technické podmínky.

Výroba SSBR je kapitálově náročná, proto je v Evropě zaměstnáno v tomto průmyslu asi jen 500 lidí, avšak dalších 300 000 je zapojeno do výroby zboží s obsahem tohoto polymeru.

8.1.3 Blokový kopolymer styrenu (SBC)

Blokový kopolymer styrenu byl vyvinut ve Spojených státech v polovině 60. let. Představuje největší objem termoplastických elastomerů, které mají vlastnosti kaučuku, ale lze je zpracovávat jako termoplasty. Výsledkem těchto vlastností jsou dvě základní výhody: není nutná vulkanizace a odpad lze znovu zpracovat. Blokový kopolymer styrenu činí asi 5% z celkové produkce syntetických kaučuků (viz. tabulka 8.1). Spotřeba v Evropě je přibližně 280 000 t za rok.

SBC se vyrábí aniontově katalyzovanou polymerací. Je složen z polystyrenu a polydielefinových bloků. Lze vyrábět dva základní typy – s lineární nebo rozvětvenou (nebo hvězdicovou) konfigurací. Polystyrenové a polydienové bloky jsou chemicky nekompatibilní a tak vzniká dvoufázový systém. Tvrdé části polystyrenu jsou spojeny s kaučukovou polydienovou fází a chovají se jako víceúčelová příčná vazba. Pod teplotou skelného přechodu polystyrenu se výrobek chová jako vulkanizovaný kaučuk, zatímco nad touto teplotou se chová jako termoplasty.

Existují tři hlavní typy SBC:

- Blokový kopolymer styren-butadien-styren (80%) – SBS
- Blokový kopolymer styren-isopren-styren (11 %) – SIS
- Hydrogenovaná verze SBS a SIS (9%), což je buď styren-ethylen-butylen-styren (SEBS) nebo styren-ethylen-propylen-styren (SEPS)

Obvykle jsou sloučeniny SBC kontinuálně míchány v jedno nebo dvou šnekových extrudérech. SBC je dodáván ve formě granulí nebo drtě. Suchá směs je předmíchána a poté zavedena do extrudéru, kde probíhá úplné míchání a homogenizace přísad. SBC je dále míchán s termoplasty např. polystyrenem a anorganickými plnivy jako jsou jíly a křída. Pokud je potřeba, směs může být plastifikována pomocí parafinového nebo naftanového oleje. Hydrogenované typy jsou odolné vůči ozonu a jsou celkově odolnější vůči okolními prostředí.

SBC se používají při výrobě modifikovaného bitumenu jako střešní krytina a na silnice (43 %), při výrobě obuvi (43 %), adhesiv (11 %) a při výrobě mnoha dalších technických výrobků (3 %).

Termoplastické elastomery obecně nemohou soutěžit s vulkanizovanými kaučukovými směsmi, kde je požadována nejvyšší úroveň fyzikálních vlastností. SBC také doplácí na relativně nízkou pracovní teplotu kolem 70 °C. Navzdory těmto nevýhodám tyto kopolymery významně pronikly na trh.

8.2 Využívané výrobní procesy a techniky

Zařízení na výrobu kaučuku v roztoku jsou obvykle integrovány do větších výrobních celků, které dodávají potřebné suroviny (rozpouštědlo a monomer), elektřinu, páru, upravenou vodu a odebírají zpět rozpouštědla k čištění nebo spalování. Některá zařízení vyrábějí vlastní páru a upravenou vodu a dovážejí pouze monomer a rozpouštědlo.

Typický proces výroby roztočového dienového kaučuku může být obvykle rozdělen do následujících kroků:

- Čištění monomeru a rozpouštědla
- Polymerace
- Hydrogenace (pokud je aplikována)
- Mísení
- Odstranění rozpouštědla a izolace produktu
- Balení

Použité chemikálie:

- Monomery (styren, butadien a isopren)
- Katalyzátor (obvykle n- nebo sek- butyllithium nebo Ziegler Nattův katalyzátor, který je založen na přechodových kovech jako jsou neodým, titan a kobalt)
- Rozpouštědlo (obvykle cyklohexan, hexan, heptan, toluen, cyklopentan, isopentan nebo jejich směsi)
- Aditiva jako jsou spojovací prostředky, modifikátory struktury, nastavovací olej, zastavovače a stabilizátory produktu.

Obrázek 8.1 znázorňuje blokové schéma výroby kaučuku v roztoku. Obecný popis každého výrobního kroku je uveden dále.

8.2.2 Polymerace

Polymerační reakce probíhá vsádkovým způsobem nebo kontinuálně v závislosti na specifickém procesu (detaily v kapitole 8.2). Reaktor je naplněn rozpouštědlem a katalyzátorem. Monomer je přidáván najednou nebo postupně v závislosti na konečném polymeru. Pokud je požadován náhodný kopolymer, přidává se modifikátor struktury, obvykle ether. Tyto chemikálie přispívají ke zvýšení množství zpolymerizovaného butadienu, tj. zvýšení obsahu vinylu.

Reakční teplo je částečně odváděno pomocí chladících hadů nebo chladícího pláště, pomocí výměníků tepla nebo prostřednictvím hlavového chlazení kondenzací odpařeného rozpouštědla. Pokud nelze teplo z reakčního prostoru odvádět, reakce je adiabatická. Reakci lze provést v jednom reaktoru, ale většinou se používá řada reaktorů. Podle charakteru konečné molekuly se používá spojovací prostředek.

Kvůli tvorbě požadovaného polymerního řetězce a kvůli bezpečnému průběhu reakce je nezbytné udržovat dávkování monomeru (poměr monomeru a rozpouštědla) ve vazbě na teplotu a tlak v dobře řízeném rozmezí. Polymerační reaktory jsou velmi často vybaveny tzv. „smrtícím systémem“, aby se zabránilo nepředvídatelným situacím. Tím může být přídavek polární složky, která je schopna reagovat s aktivními částicemi a zastavit tak reakci. V některých případech jsou během vypouštění reaktoru přidávány stabilizátory do směšovacích nádrží (nikoliv však pro hydrogenovaný SBC).

8.2.3 Hydrogenace

Při výrobě hydrogenovaných kaučuků je roztok polymeru přiváděn do reaktoru. Reaktor může pracovat za vyšší teploty a tlaku, aby tak proběhla rychlá hydrogenace. Reakce jsou většinou prováděny vsádkově, polokontinuálně nebo kontinuálním způsobem. Obvykle se používá nikelnatý a titanový katalyzátor, někdy v kombinaci s alkylalumiinem.

8.2.4 Směšování

Roztok polymeru je následně veden do směšovacího stupně a do skladovacích nádob o různé velikosti. Jednotlivé šarže jsou míseny podle specifických pravidel daného zařízení. Samozřejmě je nutná analýza produktu, odpovídá-li šarže specifikacím. V tomto stupni mohou být také přidána aditiva jako stabilizátory nebo plnidla.

8.2.5 Odstranění a regenerace rozpouštědla

Existují dvě základní techniky odstraňování rozpouštědla z roztoku kaučuku:

- Stripování parou
- Odplynění extruzí

Kritéria pro výběr jedné či druhé metody odstraňování rozpouštědla závisí zejména na vlastnostech kaučuku a na požadavcích zákazníka. Například někteří zákazníci podle povahy

finální technologie vyžadují porézní částice kaučuku (lze je vyrobit pouze stripováním parou a mechanickým sušením), zatímco jiní požadují pevné granule nebo lisované do balíků.

8.2.5.1 Stripování parou

Při nástřiku roztoku kaučuku ze směšovací nádrže do stripovací kolony je v některých případech přidáván a zamícháván nastavovací olej. Stripovací jednotky se obvykle skládají ze dvou nebo tří parních destilačních kolon, vybavených míchadly, zapojených za sebou. V první stripovací koloně je roztok kaučuku čerpán do nádrže přes několik trysek, čímž vznikají malé částičky kaučuku, což dovozuje dobré odstranění rozpouštědla. Kvůli kontrole velikosti částiček, a aby se zabránilo jejich ulpívání na stěnách nádrže a jejich vzájemnému slepování, se může přidat do stripovací vody aniontový tenzid spolu s rozpustnou anorganickou solí. Kvůli zlepšení sušících schopností kaučuku je někdy regulováno pH přísávkem kyseliny (např. sírové) a/nebo báze (např. sody).

V první stripovací koloně se sníží množství rozpouštědla z 70 – 85 hm. % na méně než 10 hm. %. Kvůli optimální spotřebě energie je teplota v prvním stripovací koloně volena tak, aby se rozpouštědlo odpařilo s minimálním unášením vody. Pára vstřikovaná do první stripovací kolony je obvykle směsí čisté páry a páry s výpary rozpouštědla. Proces odpařování rozpouštědla v první stripovací koloně je termodynamicky řízen.

Směs páry a par rozpouštědla z první stripovací kolony kondenzuje a je odlučována v dekantační nádobě, kde se rozdělí rozpouštědlo a voda. Rozpouštědlo je vráceno do zásobní nádrže na rozpouštědlo a vodná fáze je vrácena do stripovací kolony. Dekantace je řízena detekčním systémem mezifázového rozhraní, který pracuje na principu rozdílné hustoty vody a rozpouštědla.

Do druhé stripovací kolony je vstřikována pára, čímž se sníží obsah rozpouštědla v kaučuku na 0,3 – 0,5 hm. %. Odstranění rozpouštědla je řízeno difúzí. Teplota ve druhé stripovací koloně je obvykle o 20 °C vyšší než v první, čímž se urychlí proces difúze.

V některých případech se používá ještě třetí stripovací kolona v sérii se dvěma protiproudými stripovacími nádobami. Dochází tak k dalšímu snížení obsahu zbytků rozpouštědla.

Za stripovacími kolonami je zařazena kalová nádrž, která funguje jako ochrana mezi protiproudým (kontinuálním) stripováním a sušícím a balícím zařízením. Slouží k tomu, aby zabránila vypnutí stripovací kolony, které může být způsobeno krátkými zastávkami (méně než 30 minut) na sušící lince. Koncentrace drobků v kalové nádrži je většinou 5 – 10 hm. %. Páry, které pocházejí z druhé nebo třetí stripovací kolony, jsou buď kondenzovány nebo recyklovány do dekantačních nádob, nebo jsou vstřikovány tryskou do druhé nebo třetí stripovací kolony.

8.2.5.2 Extruze s odplyněním rozpouštědla

Alternativní technikou odstraňování rozpouštědla stripováním vodní parou je extruze s odplyněním. Tato technika se používá pro typy kaučuky s vysokým indexem toku, se sklonem k slepování nebo pro kaučuky, které se snadno lisují do granulí. Lisované produkty poskytují

výhody snadné dopravy pneumatickým a/nebo automatickým manipulačním systémem pro pevné látky, jelikož mají dobré tokové vlastnosti, aniž se by ucpávaly zařízení zákazníka.

Poté, co roztok kaučuku opustí směšovací nádrž, je nejprve zkoncentrován z 15 – 30 hm. % na 50 – 85 hm. %. Těto koncentrace se dosáhne tak, že se roztok rychle ohřeje v nádobě s následným odpařením a zkondenzováním rozpouštědla, nebo pomocí mechanických zahušťovačů (např. filmových odparek).

Koncentrovaný roztok kaučuku je dále zpracováván v extrudéru, který je vybaven odplyněním pro eliminaci zbytků rozpouštědla. Extrudér je vyhříván pomocí horkého oleje nebo parou. Část energie potřebná k odpaření rozpouštědla vzniká v tzv. „tepelných zónách“ extrudéru. Zóny jsou vybaveny proti sobě rotujícími šnekovými prvky, které vytváří dodatečné místní tření. Zóny se také využívají k oddělení odplyně extrudéru pomocí polymerního těsnění, čímž se usnadní postupné snížení tlaku par. Kaučuk prochází extrudérem směrem dolů, tlak klesá a rozpouštědlo je postupně odstraňováno.

Do taveniny kaučuku jsou přidávána některá aditiva, aby se zabránilo slepování granulí během lisování nebo skladování (např. vosk).

Na konci extrudéru je kaučuk protlačován vytlačovací hlavou a granulován. Granule jsou chlazeny zkrápněním vody nebo jsou granulovány pod vodou, čímž se zabrání slepování granulí.

Koncentrace zbytkového rozpouštědla v granulích kaučuku je menší než 0,3 %. Páry rozpouštědla z odplynění extrudéru jsou stlačeny a kondenzovány. Odplynění probíhá od atmosférického tlaku (první odvod) až po 60 mbar (poslední odvod).

Granule se suší v sušárnách a poté jsou baleny nebo přechodně uskladněny v silech.

8.2.5.3 Eliminace vody u kaučuků stripovaných parou

K odstranění vody z kaučuku poté, co opustil zásobníky s drtí, se používá řada různých technik. První zpracování spočívá v použití extrudéru na lisování drtě kaučuku, následně mechanický ohřev a sušení v druhém extrudéru a konečně mžikovým sušením horkým vzduchem a ochlazením na vibračním pásu nebo šroubovitém dopravníku.

Obsah těkavých látek po sušení je obvykle menší než 1 %. Před balením se k drtím nebo granulátům přidává pomocí mechanického míchání chemické činidlo, aby se zabránilo jejich slepování během skladování. Slisované balíky kaučuku jsou zabaleny do PE folie.

8.2.5.4 Balení

Způsob balení závisí na konečném tvaru výrobku z kaučuku a na manipulaci s výrobkem na straně zákazníka: některé výrobky jsou baleny do beden, drtě mohou být baleny do beden nebo do papírových pytlů na paletách nebo do tzv. big-beg pytlů (vaků). Granule mohou být baleny do beden, nebo mohou být přepravovány velkoobjemově.

V této části výrobního procesu nelze nalézt označení „nejlepší“ pro jednu techniku – je nutné se přizpůsobit konečnému specifickému použití výrobku z kaučuku.

8.2.6 Technické parametry typického zařízení

Tabulka 8.3 uvádí technické parametry typického zařízení pro výrobu v roztoku:

Typ zařízení	Výroba polybutadienu	Výroba styren butadienového kaučuku v roztoku	Výroba kopolymeru styrenu v bloku
Typ výrobku	Vysoký cis-polybutadien, nízký cis-polybutadien	SSBR, vsádkový nebo kontinuální způsob závisí na požadovaných vlastnostech	Styren-butadien a styren –isopren termoplastický kaučuk
Typ reaktoru a velikost	Kontinuálně míchané reaktory zapojené za sebou, 10 – 100 m ³	Kontinuálně míchané reaktory zapojené za sebou nebo vsádkové reaktory, 10 – 100 m ³	Vsádkové nebo kontinuálně míchané reaktory zapojené za sebou, 10 – 50 m ³
Monomer	Butadien	Souběžné dávkování styrenu a butadienu	Postupné dávkování
Počet používaných reaktorů	Až 10	Až 10, podle procesu výroby	Až 5
Tlak při polymeraci	Až 5 barů	Až 5 barů	Až 5 barů
Teplota polymerace a systém řízení teploty	30 – 100 °C; vnější odparky, chladicí hady, adiabaticky	30 – 100 °C; systém řízení teploty založený na vnějších odparkách, chladicí hady, adiabaticky	30 – 120 °C; 40 – 90 °C, vnější odparky, chladicí hady, adiabaticky
Katalyzátor/iniciátor	Typ katalyzátoru závisí druhu procesu, Ziegler – Nattův katalyzátor založený na titanu, neodemu, kobaltu nebo aniontový katalyzátor jako je butyllithium	Různé aniontové iniciátory (obvykle n-butyllithium)	Obvykle aniontové iniciátory jako je butyllithium
Modifikátory struktury	Nepoužívají se	Různé druhy éterů, např. THF, TMEDA	Různé druhy éterů, např. THF, TMEDA
Zastavovače	Voda a/nebo mastné kyseliny	Voda a/nebo mastné kyseliny	Voda, mastné kyseliny, alkoholy, fenoly
Stupeň konverze monomeru na polymer	95 – 99 %	95 – 99 %	95 – 99 %
Antioxidační činidlo	Deriváty p-fenylendiaminu,	Deriváty p-fenylendiaminu,	Fenolické typy, fosforitanové typy

	fenolické typy, fosforitanové typy	fenolické typy, fosforitanové typy	
Nastavovací olej	Vysoce aromatické, destilované aromatické extrakty (TDAE), slabý extrahovaný solvát MES	Vysoce aromatické, destilované aromatické extrakty (TDAE), slabý extrahovaný solvát MES	Parafínové a naftenické oleje
Výrobní kapacita	Obvykle 30 000 t za rok	Obvykle 30 000 t za rok	Obvykle 30 000 t za rok

Tabulka 8.3 Technické parametry typického zařízení

8.3 Aktuální emise a spotřeba

Následující uvedené údaje v tabulce 8.4 byly poskytnuty 16 závody v EU a udávají aktuální hodnoty emisí. Každé výrobní zařízení je předmětem místního povolení.

Hodnoty jsou vztaheny na tunu vyrobeného kaučuku	Min	Max
Spotřeba energie a vody		
Páry (GJ)	9,0	21,6
Elektriny (GJ)	1,3	2,7
Celková spotřeba vody (m ³)	5,8	21,3
Spotřeba procesní vody (m ³)	0,05	7,0
Emise do ovzduší:		
Celkové VOC, (kg)	0,31	30,3
Kvalita vody:		
CHSK (kg/t výrobku)	0,43	1,25
Odpady:		
Odpad kaučuku (kg)	1,2	5,8

Tabulka 8.4. Emisní hodnoty poskytnuté 16 závody v EU

9 POLYAMIDY

[4, APME, 2004, 16, Stuttgart – Univerzita, 2000]

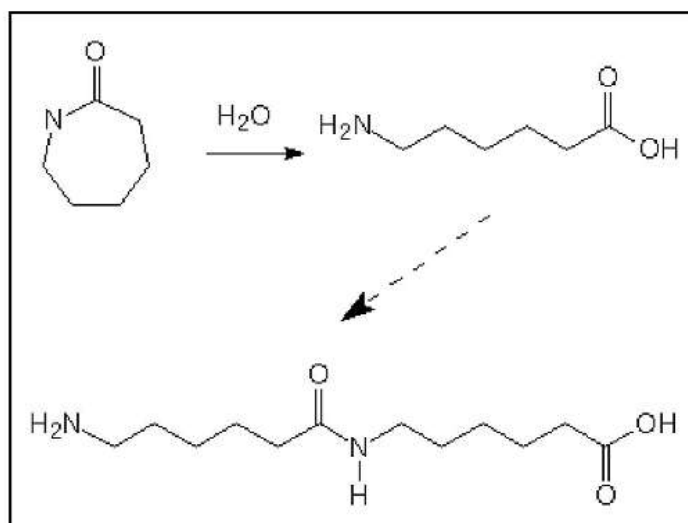
9.1 Obecné informace

Polyamidy jsou chemicky charakterizovány makromolekulární strukturou, která má amidovou skupinu (-NH-CO-), která se vytváří reakcí karboxylové skupiny a aminové skupiny jako opakující se funkční jednotka, která poskytuje specifické chemické vlastnosti výsledným produktům. Lineární polyamidy, známé jako „nylony“ (z originální obchodní značky DuPontu) jsou nejběžnější kategorií skupiny.

Obecně existují dva různé chemické způsoby vytvoření amidovou skupiny. Proto jsou lineární polyamidy rozděleny do dvou skupin:

- AB typ

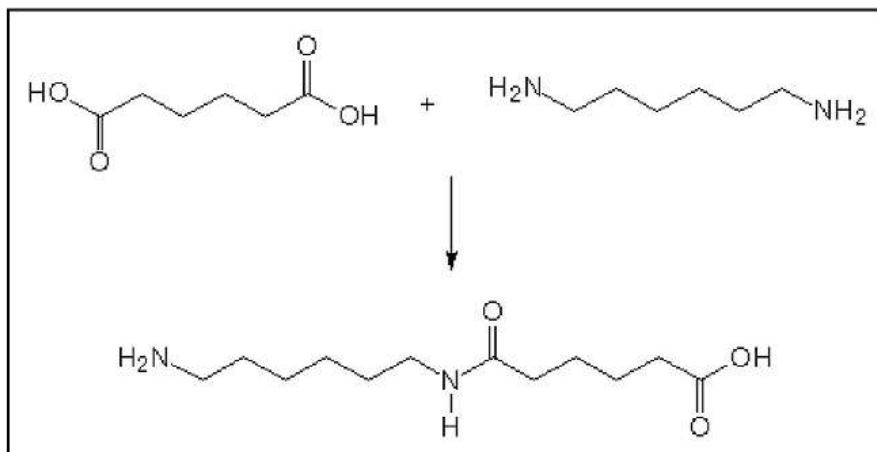
Ty jsou vyráběny polymerací laktamů nebo ω -aminokyselin, kde A označuje aminovou skupinu a B karboxylovou skupinu a obě jsou částí stejné monomerní molekuly. Nejdůležitějším produktem této skupiny je polyamid 6 (PA 6), kde „6“ označuje počet atomů uhlíku v původním monomeru; v případě ϵ -kaprolaktamu. Další polyamidy této skupiny jsou polyamid 11 a polyamid 12. Základní reakce - otevírání kruhu a polyadice ϵ -kaprolaktamu - je znázorněna na obrázku 9.1.



Obrázek 9.1: Základní reakce polyamidů typu AB

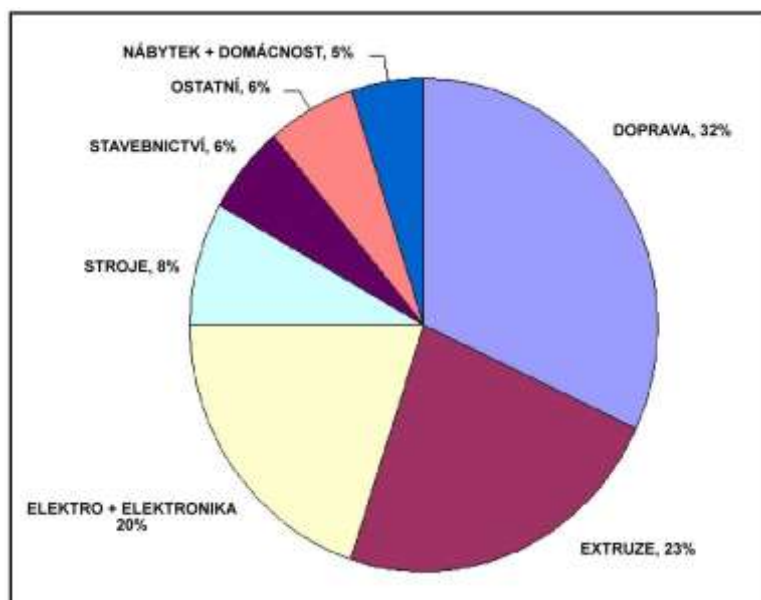
- AA-BB typ

Polyamidy typu AA-BB jsou vyráběny polymerací diaminu, označeným jako AA, a dikarboxylové kyseliny, označené jako BB. Polyamid 66 je nejvíce vyráběným produktem tohoto typu. Číslo „66“ v tomto případě označuje 6 atomů uhlíku mezi dvěma aminovými skupinami diaminu a 6 atomů uhlíku dikarboxylové kyseliny. Základní reakce 1,6-hexandiaminu a kyseliny adipové je znázorněna na obrázku 9.2.



Obrázek 9.2: Základní reakce polyamidů typu AA-BB

Nylony byly prvními umělými polokrystalickými plasty, prvními umělými vlákny a prvními strojírenskými plasty. Dnes jsou polyamidy používány pro různé aplikace; přehled nejdůležitějších uvádí obrázek 9.3.



Obrázek 9.3: Hlavní použití polyamidů

Polyamidy mohou být snadno tvarovány. Jsou tvrdé a křehké a odolné vůči oděru, smrštění a teplu. Určité polyamidy jsou speciálně pružné a houževnaté. Polyamidy jsou odolné vůči alkáliím, petrolejovým výrobkům a organickým rozpouštědlům. Horký fenol, formaldehydy, ultrafialové záření a minerální kyseliny ničí polyamidy. Většina polyamidů je v případě požáru samozhášecí.

Výrobu polyamidů oznámilo sedm společností v západní Evropě. Celkově se v průmyslu polyamidů v západní Evropě v roce 2002 vyrobilo 1399 kilotun. Přehled výrobních údajů pro léta 2000 – 2002 udává tabulka 9.1.

Rok	2000	2001	2002
Objem výroby	1369 kt	1307 kt	1399 kt

Tabulka 9.1: Výroba polyamidu v západní Evropě v letech 2000-2002

9.2 Používané výroby a techniky při výrobě polyamidů

9.2.1 Polyamid 6

Polyamid 6 je nejvíce používaným polyamidem díky dobré dostupnosti suroviny (kaprolaktamu), široké škále aplikací a jednoduché a ekonomické uskutečnitelnosti výroby, převodu a recyklace polyamidu 6.

9.2.1.1 Obecné procesy

Polyamid 6 může být vyráběn oběma polymeracemi, diskontinuálním a kontinuálním způsobem. Diskontinuální polymerace se převážně používá pro změny vzorce polymeru s širokým rozsahem molekulové hmotnosti, většinou stupňů látek. Reaktory pro kontinuální polymeraci – VK kolony (Vereinfacht Kontinuierlich) – mají nižší rozmezí směsí produktu, ale vyšší produktivitu a jsou např. používány pro výrobu textilních nebo průmyslových vláken. Kontinuální procesy mohou být provozovány s jedním nebo dvěma reaktory v sériích.

Hlavní procesní kroky používané pro výrobu polyamidu 6 jsou následující:

9.2.1.1.1 Polymerace

Kaprolaktamový kruh se otevírá za přítomnosti vody (hydrolýza), lineární molekuly se spojí dohromady (polyadice) za tvorby makromolekulárního řetězce, jehož délka je určena přítomností terminátoru polymerace (např. kyselina octová).

9.2.1.1.2 Řezání

Tavenina polymeru je protlačena plátem s otvory (zvlákňovací tryska), který poskytuje válcovitá zrnka (třísky).

9.2.1.1.3 Extrakce

Díky rovnováze polyadiční reakce je konverze kaprolaktamu na PA 6 89-90%, zbytek jsou monomer a cyklické oligomery, které musí být odstraněny extrakcí horkou vodou, jinými slovy „praním“ třísek v protiproudém toku demineralizované vody.

9.2.1.1.4 Sušení

Vlhkost v třískách na konci extrakce (12-13 % vody) je odstraněna tokem horkého dusíku; čistota dusíku musí být velmi vysoká, PA 6 je velmi citlivý na kyslík.

9.2.1.1.5 Zpracování extrakcí vodou

Kaprolaktam a oligomery stripované prací vodou jsou obvykle opětovně použity v procesu, jsou zahuštěny odpařením vody v odpovídajících výměnících tepla (koncentrační kolony). Extrahovaná voda může být také upravena klasickou depolymerací a oddestilováním laktamu.

9.2.1.2 Kontinuální polymerace PA 6

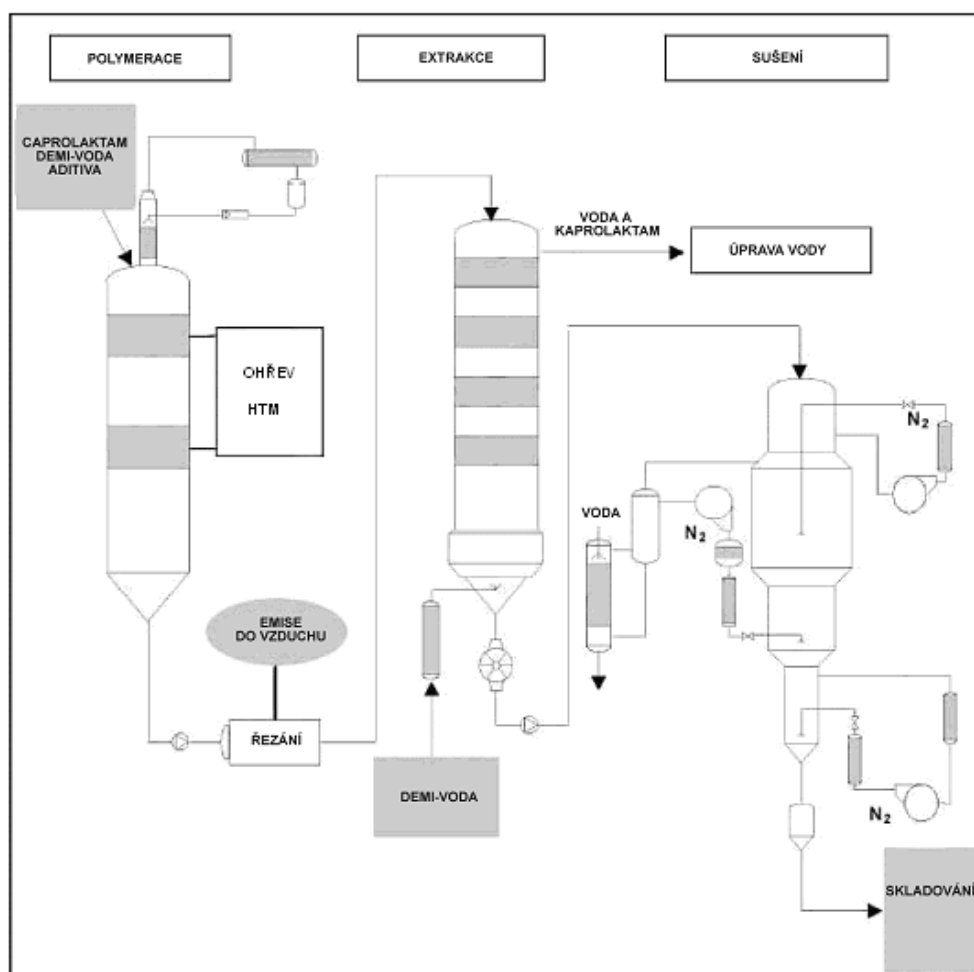
Suroviny (kaprolaktam, demineralizovaná voda, regulátor viskozity a kalící látka) jsou smíchány dohromady a kontinuálně zaváděny na vrchol reaktoru, polymerační kolony.

Reakce trvá 15 – 20 hodin a je prováděna při teplotě nižší než 300°C, která je udržována na konstantní hodnotě použitím diatermického oleje (médium pro přenos tepla) k ohřevu reaktoru. Průchodem reaktorem do nižší části a zón s různými teplotami je roztok kaprolaktamu ohříván a polymeruje na polyamid 6. Polyamid je odstraňován ze dna kolony zvlákňovací tryskou; je okamžitě ochlazován a řezán na granule krájecím strojem. Pára vznikající při chlazení je odváděna na další úpravu.

Poněvadž ne všechny kaprolaktamy polymerují na polyamid, granule jsou vypírány v protiproudém extraktoru demineralizovanou vodou. Po vypírce demineralizovaná voda obsahuje vysoké koncentrace kaprolaktamu, a proto se odvádí na zahušťovací linku k regeneraci kaprolaktamu a demineralizované vody pro opětovné použití v procesu.

Vyprané granule vstupují do posledního reaktoru, kde jsou sušeny v proudu horkého dusíku. Nakonec jsou suché granule dopraveny do skladovacích zásobníků pneumatickou dopravou.

Obrázek 9.4 ukazuje zjednodušené blokové schéma procesu.



Obrázek 9.4: Blokové schéma kontinuálního procesu výroby PA 6

9.2.1.3 Diskontinuální polymerace PA 6

Suroviny (kaprolaktam, demineralizovaná voda, atd.) jsou smíchány v homogenizátoru. Smíchaná vsádka je převedena do autoklávu, kde tlak a teplota (250-270°C) jsou regulovány tak, aby se získal polymer s požadovanými specifikacemi.

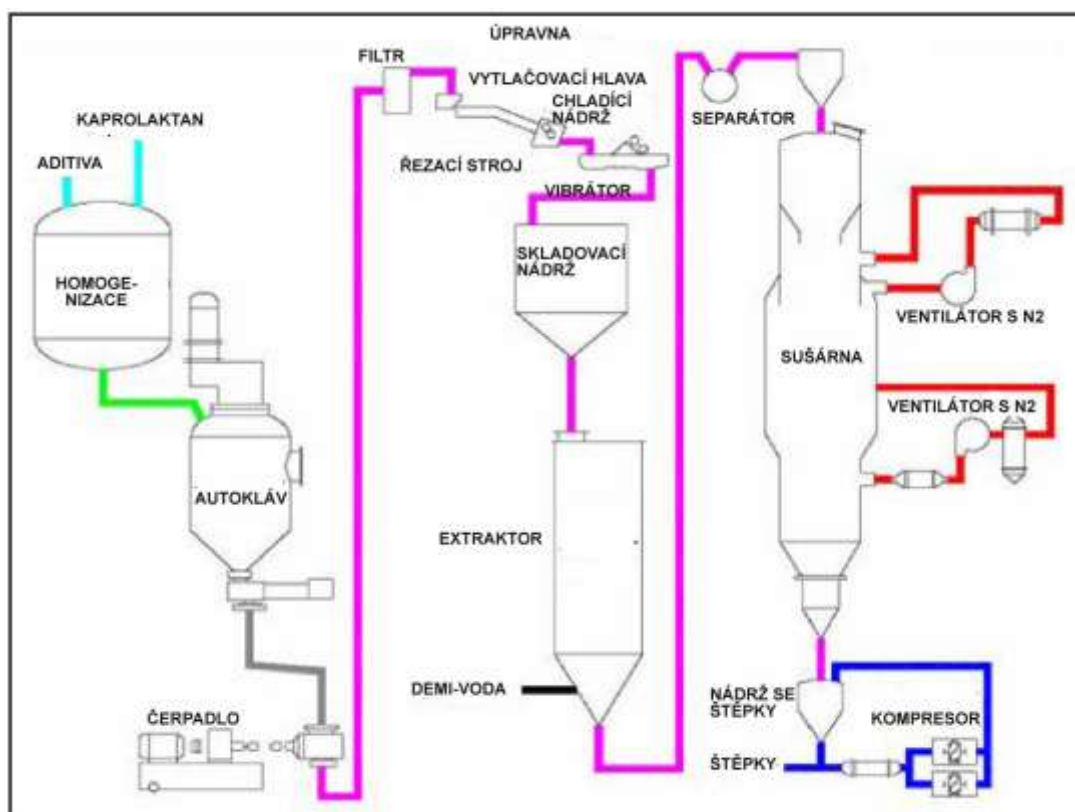
Když produkt dosáhne požadovaných specifikací, reakce je zastavena, do reaktoru je zaveden dusík a polymer je přepraven do nádrže extrudéru. Roztavený polymer je vytlačován ve formě vláken skrz zvláknující trysku, chlazen ve vodní lázni a krájen na třísky.

Pára vzniklá při výrobě je odváděna na adekvátní úpravu.

Ne všechny kaprolaktamy polymerují na polyamid, granule jsou vypírány v protiproudém extraktoru demineralizovanou vodou. Po vypírce demineralizovaná voda obsahuje vysoké koncentrace kaprolaktamu, a je proto odeslána na zahušťovací linku k regeneraci kaprolaktamu a demineralizované vody pro opětovné použití v procesu.

Vyprané granule vstupují do posledního reaktoru, kde jsou sušeny v proudu horkého dusíku. Nakonec jsou suché granule odeslány do skladovacích zásobníků pneumatickou dopravou.

Obrázek 9.5 ukazuje zjednodušené blokové schéma procesu.



Obrázek 9.5: Blokové schéma kontinuálního procesu výroby PA 6

9.2.2 Polyamid 66

9.2.2.1 Obecné procesy

Přestože i jiné typy polyamidů získaly určitý význam na světovém trhu pro své zvláštní aplikace, polyamid 6 a polyamid 66 stále představují přes 90 % světové výroby polyamidů.

Hlavní surovinou pro výrobu polyamidu 66 je vodný roztok organické soli, získaný reakcí 1,6-hexamethylendiaminu s 1,6-hexendikarboxylovou kyselinou (kyselina adipová), také zvanou AH sůl, sůl 66 nebo nylonová sůl.

Nylonová sůl je připravena jako homogenní roztok o koncentraci 52 – 53%. Produkt je citlivý na kyslík a je uchováván v zásobních nádržích pod atmosférou dusíku.

Polyamid 66 je vyráběn polymerací monomeru nylonové soli v roztoku. Mohou být vyráběny různé stupně polymeru s charakteristikami, které závisí na dalším zpracování, požadovaném v dalších krocích (zvlákňování, slučování, atd.), a na specifických aplikacích konečného produktu v rámci skupin výrobků, ve kterých se polyamid 66 používá (textily, koberce, průmyslová vlákna, strojní pryskyřice, atd.).

Obecně může být PA 66 vyráběn dvěma různými procesy:

- Kontinuální polymerací
- Diskontinuální polymerací

K získání polymeru s vysokou molekulovou hmotností je vyžadován další krok:

- Následná polymerace v pevné fázi

9.2.2.2 Kontinuální polymerace PA 66

Roztok nylonové soli je konstantně zaváděn do reaktoru a kontinuálně přeměněn skrz sérii kroků na polyamid 66. Kontinuální proces je vhodnější pro výrobu stejného typu polymeru ve velkých množstvích, např. standardní polyamid 66 (typ střední viskozity) nebo polyamid 66 pro nitě. Polyamidové vlákno může být získáno v zařízení pro kontinuální zvlákňování tavením přímo spojeným s polymeračním zařízením.

Nylonová sůl je čerpána ze skladovací nádrže při koncentraci 52% a teplotě 65°C na první krok – koncentrování, kde je zahřátím roztoku na 110°C odpařena voda, čímž vzroste koncentrace soli na 72 %. Vodní pára, opouštějící koncentrátor je kondenzována, a zkondenzovaná voda je sbírána do nádrže.

Roztok soli je potom čerpán skrz sérii předehřivačů, které zvyšují teplotu roztoku na 212°C před vstupem do polymeračního reaktoru. Tento proces probíhá v potrubí, pracujícím při tlaku 18 barů, které je rozděleno do různých zón (obvykle tří), ohříváných na různou teplotu od 212 do 250°C.

Průtokem reakčním potrubím začíná mezi dvěma monomery kondenzace a nylonová sůl je postupně převedena na polyamid 66 a vodu. Za účelem zvýšení konverze na předpolymer, je voda odstraňována z reaktoru jako pára, což způsobuje strhávání hexamethylendiaminu, který musí být nahrazen další přidáním.

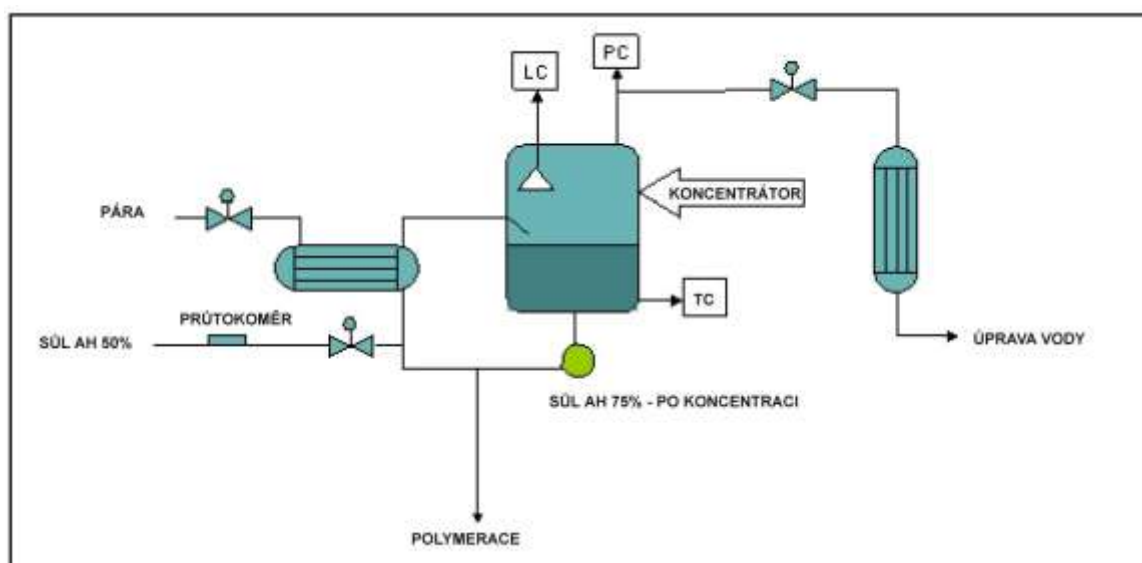
Proces odstranění vody a úroveň polymerace jsou pod kontrolou hodnoty parametrů teploty a tlaku. Na výstupu z reaktoru je proud polymeru odtlakován v mžikové destilační koloně. V tomto zařízení vzroste teplota na 280°C a tlak poklesne na 1 bar. Vyrobená pára je oddělena od polymeru v cyklónu nebo jiném vhodném zařízení a zkondenzována chladicí vodou.

Požadovaná konečná viskozita se získá průchodem roztaveného polymeru skrz zařízení na konečnou úpravu, kde se při teplotě 285°C odstraní zbytek vody a je dosaženo správné průměrné molekulové hmotnosti polyamidu.

Tam, kde není žádné přímé zvlákňování na vlákna, je polymer vytlačován skrz zvlákňovací trysku do vláken, které jsou ihned chlazeny ve vodě a granulovány použitím řezacího stroje. Mokrý granule polymeru jsou shromažďovány v přechodném skladu a potom odesílány na sušící jednotku, kde se polyamid 66 suší proudem dusíku. Suché granule jsou dopravovány pneumatickými dopravníky do skladovacích sil.

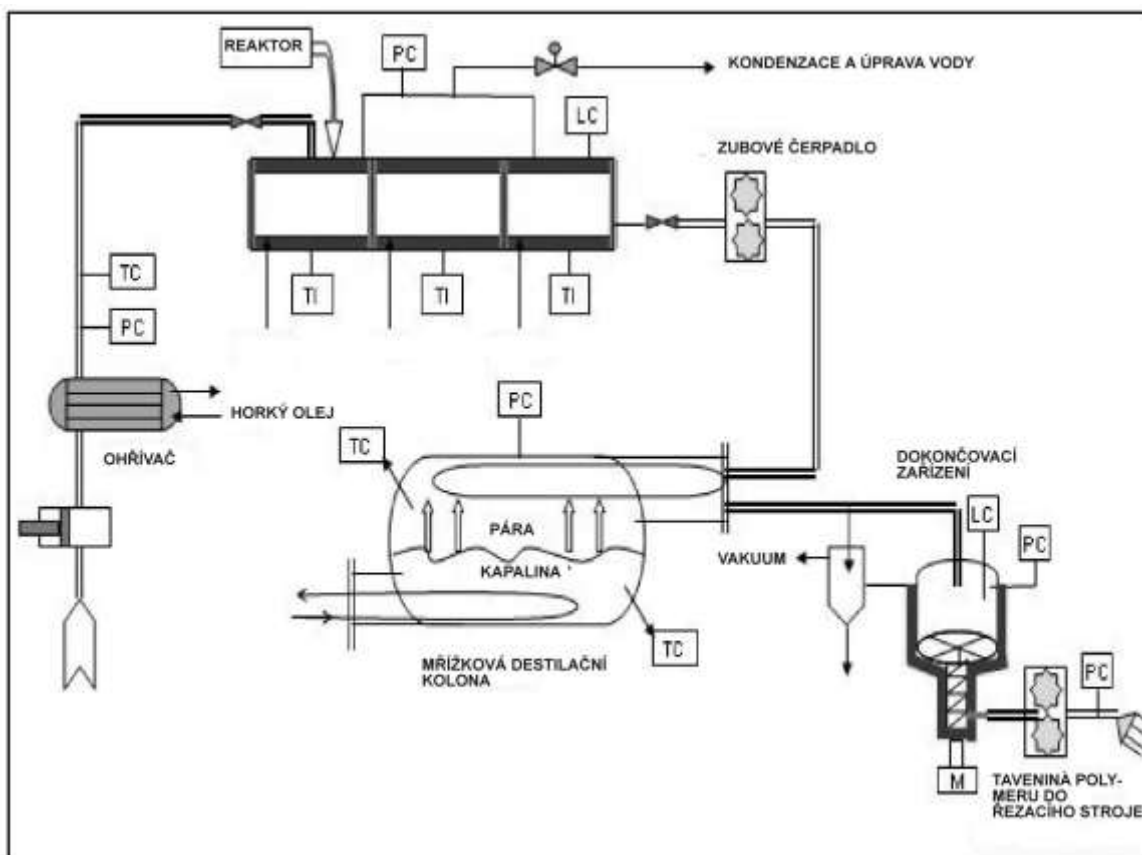
Všechny vodné kondenzáty, vzniklé v různých krocích polymeračního procesu, jsou shromažďovány v nádrži a přepravovány do hlavní sběrné nádrže na odpadní vodu. Odvod plynů z provozních kondenzačních nádrží je napojen na hlavní odvod plynů, který odvádí plyny do ovzduší skrze pračku plynu a je dále vypírán vodou.

Obrázek 9.6 ukazuje zjednodušené blokové schéma zahušťování soli, předcházející polymeraci, která je znázorněna na obrázku 9.7.



(LC = kontrola hladiny, PC = kontrola tlaku, TC = kontrola teploty)

Obrázek 9.6: Blokové schéma procesu zahušťování sole při výrobě PA 66



(LC = kontrola hladiny, PC = kontrola tlaku, TC = kontrola teploty, TI = tepelná izolace)
Obrázek 9.7: Blokové schéma procesu kontinuálního procesu výroby PA 66

9.2.2.3 Diskontinuální polymerace PA 66

Diskontinuální polymerace se provádí v autoklávech, které pracují v fázovém cyklu vzrůstajících hladinách teplot, kde parametry čas a tlak jsou pečlivě upravovány za účelem postupné přeměny monomeru v polymer. Návrh zařízení je realizován za účelem optimalizace sérií různých autoklávů, poskytujících lepší kontinuitu výroby. Malé množství vyrobeného produktu na každou vsázku a vyšší flexibilita procesu činí diskontinuální proces vhodnějším pro výrobu speciálních polyamidů. Diskontinuální polymerace je také vhodná pro výrobu kopolymerů polyamidu 66 a polyamidu 6 použitím částečně kaprolaktamu jako suroviny spolu s nylonovou solí.

Vodný roztok nylonové soli při koncentraci 52 – 53 % je hlavní surovinou pro diskontinuální polymeraci polyamidu 66. Vzhledem k typu procesu a charakteristikám konečného polymeru, jsou před začátkem polymerace zaváděny v kontrolovatelném množství některé jiné chemikálie a aditiva (včetně odpěňovačů, regulátorů molekulové hmotnosti, lubrikantů, matujících činidel, atd.). Podstata a množství některých těchto aditiv závisí na aplikaci konečného polyamidu 66, obzvláště pro regulátory molekulové hmotnosti (monokarboxylové kyseliny), které jsou zodpovědné za stálost konečné viskozity polymeru.

Diskontinuální polymerace je prováděna v autoklávech. Roztok nylonové soli je přepraven ze skladovací nádrže a zpracován při různých teplotách a tlacích. Sekvence provozního cyklu je dána nejprve odpařováním části přebytku vody z roztoku (např. k zahuštění na 70 %). Potom následkem kontinuální dodávky tepla pomalu roste teplota, což zapříčiňuje i růst tlaku. Za těchto podmínek začíná polykondenzace. K tomu, aby reakce pokračovala, je voda

odstraňována z reaktoru ve formě páry vypouštěcím ventilem, který udržuje konstantní tlak. Když teplota dosahuje hodnot okolo 275°C, tlak se pozvolně snižuje na atmosférický tlak. Rychlost snižování tlaku je kritickým parametrem a je plně pod kontrolou daného softwaru.

V tomto stádiu je dosažena požadovaná viskozita polyamidu udržováním polymeru v rovnovážném stavu. Tlak je během dokončování slabě nad atmosférickým tlakem nebo pod vakuem v závislosti na procesu a přítomnosti katalyzátoru. Autokláv je potom natlakován a roztavený produkt je vytlačován skrz zvlákňovací trysku za tvorby vláken, která jsou ihned chlazena ve vodě a krájena na granule.

V moderním zařízení všechny provozní parametry cyklu a celá série výrobních linek jsou pod kontrolou a dohledem DCS (distribučního kontrolního systému).

Granule, oddělené od vody, jsou dočasně uskladněny a v závislosti na typu polymeru dopraveny pneumatickými dopravníky na různé následné úpravy. Ty mohou zahrnovat sušení polyamidu 66 na specifickou hodnotu konečné vlhkosti a následnou polymeraci v tuhém stavu. Poslední proces může být používán pro nárůst průměrné molekulové hmotnosti k výrobě vysoce viskózního polyamidu 66 pro speciální aplikace. Obě tyto operace se mohou provádět diskontinuálním či kontinuálním způsobem, ale pro všechny případy musí být odstraněn kyslík, aby se zamezilo degradaci polymeru. V kontinuálním procesu může tok dusíku, jako nosiče malého množství vzniklé vody, nahradit použití vakua.

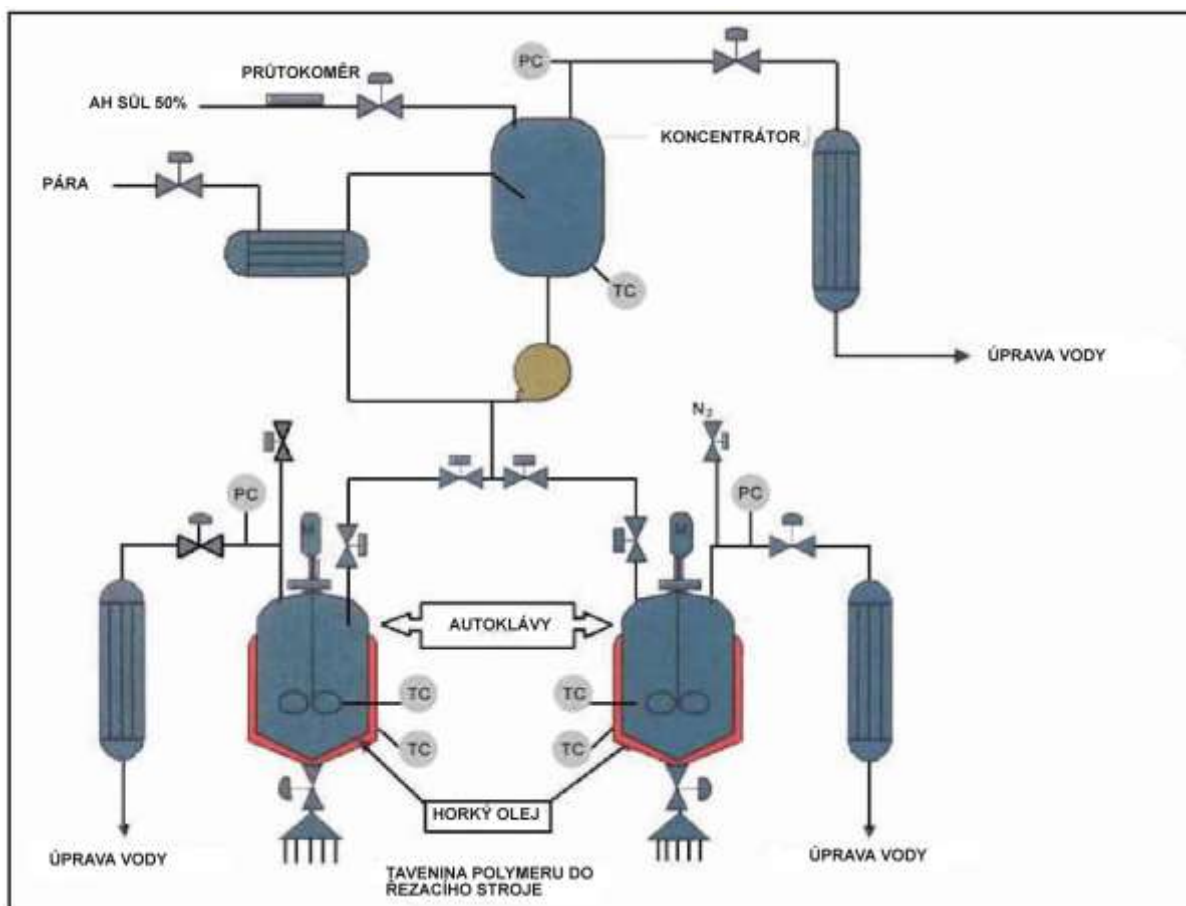
Granule konečného polyamidu 66 různých stupňů jsou dopraveny do skladovacích sil pneumatickými dopravníky.

Veškerá vodní pára, odvedena z autoklávu během polymeračního cyklu, je zkondenzována a shromažďována v pomocné nádrži. Tato voda je posílána do hlavní skladovací nádrže na odpadní vodu k homogenizaci před tím, než je poslána do systému na úpravu odpadních vod.

Plynné emise vznikají během plnění, proplachování dusíkem a snižováním tlaku v autoklávech. Emise, spolu s odvodem plynů ze systému kondenzátu vod a dalších odsávání v některých specifických bodech na pracovištích, jsou společně vypírány v pračce před vypuštěním komínem do ovzduší.

Úroveň znečišťujících látek v prací vodě je udržována na kontrolovatelné koncentraci vyplachováním čisticí části okruhu čerstvou vodou. Čištění vody je napojeno na hlavní okruh odpadních vod.

Obrázek 9.8 ukazuje zjednodušené blokové schéma procesu.



(PC = kontrola tlaku, TC = kontrola teploty)

Obrázek 9.8: Blokové schéma vsádkového procesu výroby PA 66

9.2.3 Techniky zvlákňování

9.2.3.1 Obecné procesy

Nejběžnější použití polyamidů je na výrobu přízí a vláken pro různé aplikace:

- Textilní vlákna, kontinuální vlákna používaná v textilním průmyslu
- Průmyslová vlákna, kontinuální vlákna používaná pro technické aplikace
- Stříže, používané pro podlahové krytiny a oděvy
- Velkoobjemová kontinuální nepřetržitá vlákna (BCF vlákna) pro textilní podlahové krytiny

Hlavní kroky při zvlákňování polyamidů jsou následující:

9.2.3.1.1 Skladování a post-polymerace

Granule polyamidu musí být skladovány v inertní atmosféře, např. v silech pod inertní atmosférou vysoce čistého dusíku. Zatímco polyamid 6 může být použit ve spřádacím procesu ve stavu, v jakém vyšel z polymerace, polyamid 66 je obvykle sušen, zvyšující svou viskozitu

o 10 – 20 % podle požadavků na konečný produkt (vyšší viskozita je požadována pro vyšší pevnost příze).

9.2.3.1.2 Zvlákňování

Polyamidové třísky jsou roztaveny ve speciálním zařízení při 300°C a potom jsou vedeny vyhřátým potrubím do zvlákňovacích hlav, kde z roztavených třísek se vyrábí příze. Každá příze je vyrobena z různého počtu vláken, pocházejících ze stejné zvlákňovací trysky, což dává konečnému výrobku speciální vlastnosti.

Síla příze je obvykle stanovena určena v deniérech (váha 9000 metrů příze v gramech): nízká hodnota deniérů (< 100) obvykle charakterizuje textilní příze, vyšší hodnota deniérů (až do několika tisíců) charakterizuje BCF a technické příze.

9.2.3.1.3 Protahování a převíjení

Po ochlazení klimatizovaným vzduchem prochází různými úpravami za účelem dosažení požadovaných vlastností:

- Profoukáním stlačeným vzduchem k zapletení vlákna každé jednoduché příze
- Dokončení chemikáliemi pro poskytnutí antistatických a antibakteriálních vlastností
- Teplotně-mechanické protahování/strukturování/teplotní fixace k dosažení nezbytných mechanických vlastností.

Příze je normálně navinována na cívky, ale také může být řezána a balena do balíků (hlavní vlákna).

9.2.3.2 Zpracování textilních přízí

Polyamidová vlákna jsou vyráběna tavením a zvlákňováním polymeru, obvykle dodávaným ve formě peletek (třísek).

Polyamidové granule jsou vedeny do mixéru (vytlačovacího lisu), kde jsou roztaveny. V některých procesech tavenina polymeru přichází přímo z polymerace (přímé zvlákňování) nebo v případě polymeru 66 z postpolymerace.

Polyamid je čerpán skrz vyhřáté potrubí na zvlákňující hlavy, kde je tkán tryskami; tok v každé vlasečnici zvlákňujících trysek je regulován měřicími čerpadly. Vlákna jsou ihned chlazená vzduchem a splétána dohromady za účelem výroby jednoho nebo více vláken. Pára, vznikající během chlazení, je shromažďována a odváděna k další úpravě.

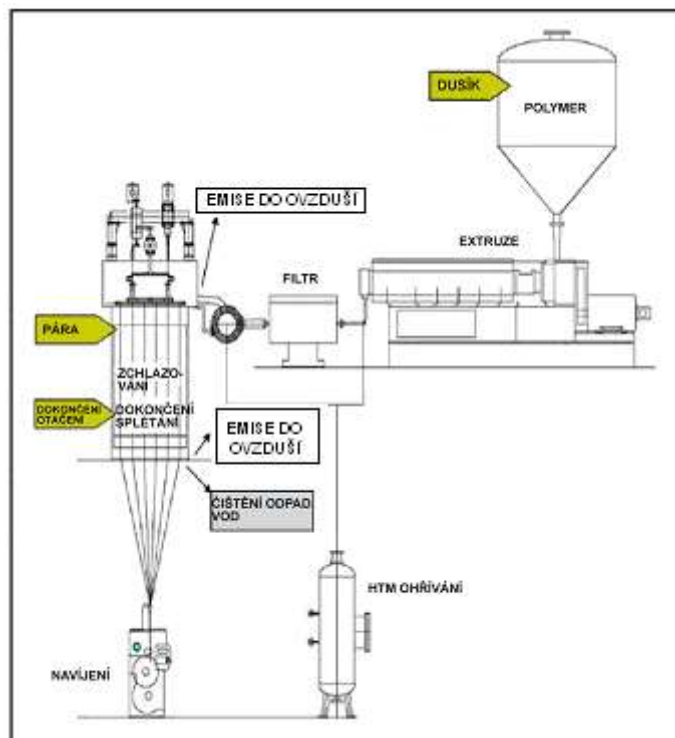
Linie vláken jsou splétány tlakovým vzduchem a potom lubrifikovány speciálními chemikáliemi (konečná úprava vláken), které poskytují vláknu požadované fyzikální vlastnosti. Některé odpadní vody a výpary, produkované v této části výroby, jsou odesílány do zařízení pro k další úpravě.

Nakonec jsou vlákna navíjena vysokou rychlostí (až do 6000 m/min.) na speciálních zařízeních (navíjení), produkující cívky s váhou 10 – 20 kg. Některé speciální technologie (FOY, FDY) vyžadují stádium protahování na vhodných cívkách před navíjením vlákna.

Cívky jsou potom tříděny a baleny do kartonů nebo zabaleny do řad na paletách.

Všechna pracoviště jsou klimatizována.

Obrázek 9.9 ukazuje zjednodušené blokové schéma procesu.



Obrázek 9.9: Blokové schéma zvláknovacího procesu textilních přízí

9.2.3.3 Zpracování technických přízí

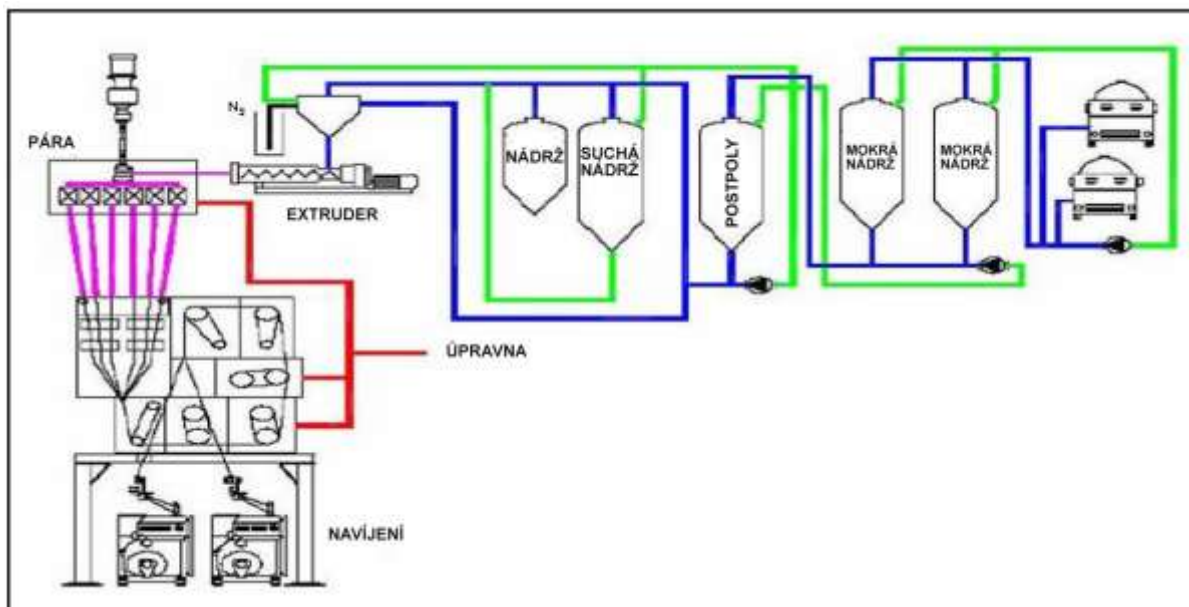
Hlavní rozdíl při výrobě technických přízí je přítomnost vícestupňového protahování před navíjením, což je nezbytné pro získání příze o vyšší houževnatosti. Fáze tavení a spřádání jsou popsány stejným způsobem jako u textilních přízí.

Příze je potom protahována na čtyřech vlnitých mlýnech (godets), kde se tvoří výpary, které musí být odebírány a odeslány do zařízení k další úpravě.

Nakonec jsou vlákna navíjena vysokou rychlostí na speciálních zařízeních (navíjení), produkujících cívky. Cívky jsou potom tříděny a baleny do kartonů nebo zabaleny do řad na paletách.

Všechna pracoviště jsou klimatizována.

Obrázek 9.10 ukazuje zjednodušené blokové schéma procesu.



Obrázek 9.10: Blokové schéma zvlákňovacího procesu technických přízí

9.2.3.4 Zpracování staplových vláken

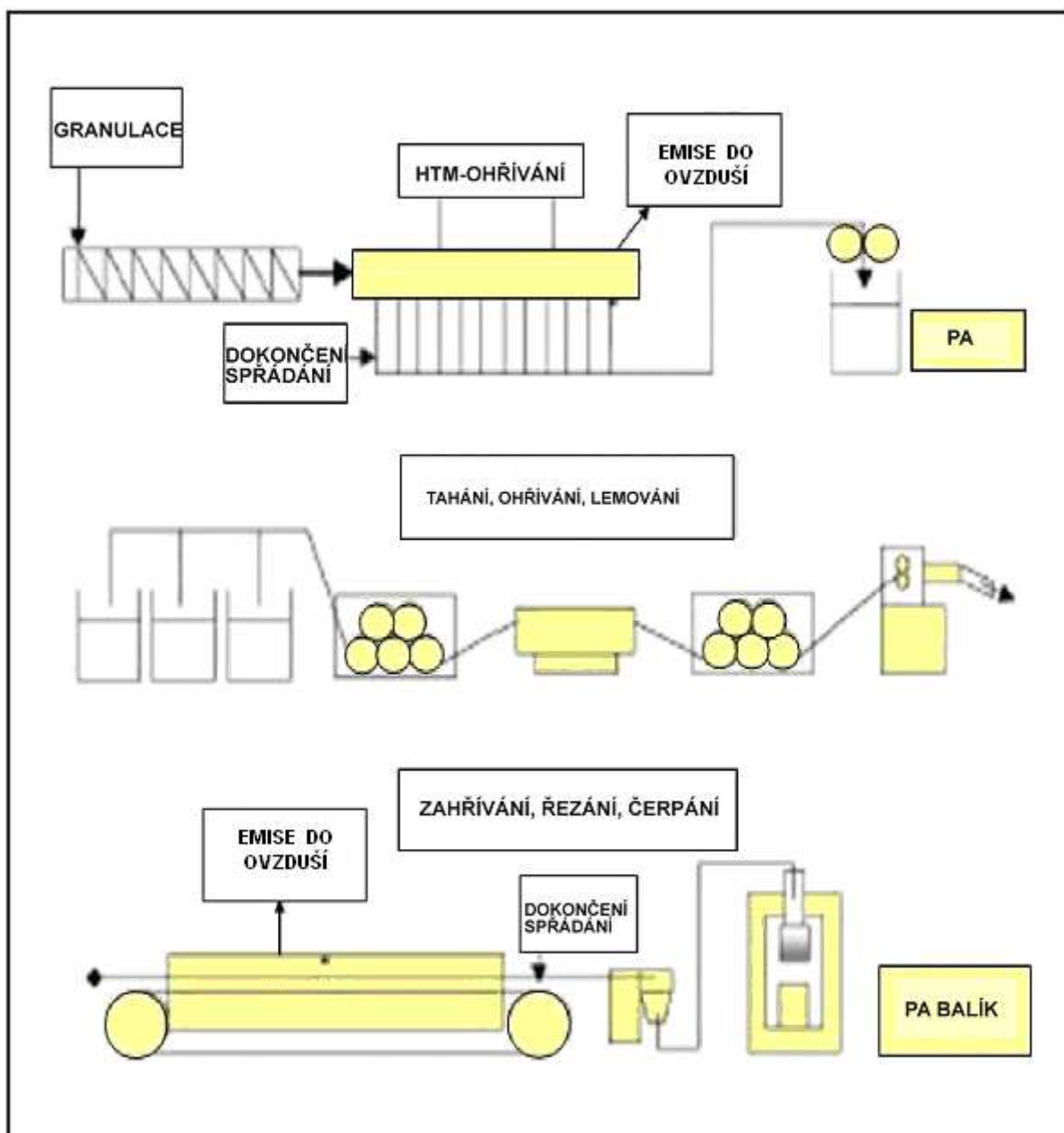
Fáze tavení a spřádání mohou být prakticky popsány stejným způsobem jako textilní příze.

Zvlákňování vlákna je uskutečněno na zvlákňovací stěně, potom jsou vlákna protlačována přes vychylovací válce a slučována do jednoho lanka. Stahující jednotka dopravuje lanko na slunečnicovou jednotku, která vkládá lanko do krabiček.

Poté je lanko mechanicky zohýbáno a ohřáto. Páry, vznikající v ohřivači, jsou shromažďovány a odesílány na adekvátní zařízení k další úpravě.

Nakonec je lanko potřeno olejem a řezáno rotačním řezacím strojem. Nařezaná vlákna padají do sběrného tunelu, odkud jsou buď mechanicky nebo pneumaticky dopravovány do balicího stroje.

Obrázek 9.11 ukazuje zjednodušené blokové schéma procesu.



Obrázek 9.11: Blokové schéma výroby střížných vláken

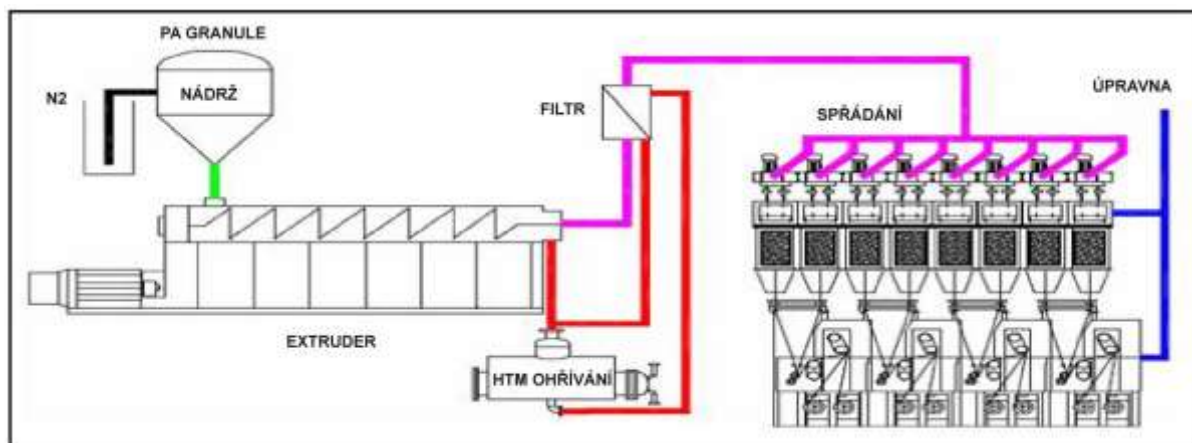
9.2.3.5 Zpracování BCF přízí

Iniciály BCF (velkoobjemové nepřetržité vlákno) označují přízi získanou kontinuálním procesem spřádání, protahování a strukturování pouze v jednom kroku. Konečný produkt je charakterizován objemným vzhledem, ze kterého je odvozeno jméno.

Fáze tavení a spřádání mohou být prakticky popsány stejným způsobem jako textilní příze (kapitola 9.2.3.2).

Nakonec je příze vinuta na vysokorychlostním speciálním zařízení (nabíracím), vyrábějícím cívky. Cívky jsou potom tříděny a baleny do kartonů nebo baleny do řad na paletách.

Všechna pracoviště jsou klimatizována.
Obrázek 9.12 ukazuje zjednodušené blokové schéma procesu.



Obrázek 9.12: Blokové schéma výroby BCF přízí

9.3 Dosahované emise a spotřeby surovin

[4, APME, 2004] [28, Itálie, 2004]

9.3.1 Výroba polyamidů

Emise a spotřeby z výrobních procesů jsou sumarizovány v tabulce 9.3, tabulce 9.5, tabulce 9.6, tabulce 9.7 a tabulce 9.8.

9.3.2 Zvlákňování polyamidů

Emise a spotřeby ze zvlákňování jsou sumarizovány v tabulce 9.4, tabulce 9.9 a tabulce 9.10.

9.3.3 Možné zdroje znečištění při výrobě polyamidů

Diskontinuální procesy mají obvykle větší vliv na životní prostředí, vzhledem k náběhu a ukončení každé jednotlivé výroby.

9.3.3.1 Energie

Procesy vyžadují elektrickou a tepelnou energii, páru a médium pro převod tepla (HTM), stejně jako studenou vodu pro ohřívání, ventilaci a klimatizační systém (HVAC). Instalace kogenerační jednotky může optimalizovat použití energie, ale ovlivňuje množství plynných emisí z výroby.

9.3.3.2 Voda

Pro chlazení jsou obvykle vyžadována velká množství vody. Nejvíce je používána čerstvá voda z řek nebo studní, která je potom vypouštěna při vyšší teplotě; pokud není k dispozici odpovídající množství vody, musí být nainstalován uzavřený cirkulační systém (chladičí věže), které mají za následek vyšší spotřebu energie. Uzavřené cirkulační systémy chlazení jsou často vyžadovány pro snížení přenosu tepla do povrchových vod recipientu.

9.3.3.3 Odpadní voda

Při zpracování PA6 je voda, používaná při polymeraci, většinou recyklována. Pouze malé množství vod je vypouštěno, proto musí být znovu doplněno čerstvou demineralizovanou vodou. Znečišťující látky jsou hlavně kaprolaktam (< 0,1 % obsahu vody), diamin, dikarboxylová kyselina, hydroxid sodný a kyselina chlorovodíková, poslední dvě látky pocházejí z demineralizačního zařízení. Zbytky aditiv se mohou vyskytnout v případě speciálních polymerů. Odpadní voda také vzniká v zařízení, snižující plynné emise, v případě zvláknujících procesů je to hlavní zdroj kontaminované vody.

Při zpracování PA66 vzniká při polymeraci reakční voda a vodný roztok monomeru (okolo 1,2 t/t nylonové soli), které se uvolňují ve formě páry a mohou být přeměněny na některé organické sloučeniny (hlavně hexamethylendiamin a cyklopentanon) a anorganické sloučeniny (hlavně amoniak). V případě speciálních polymerů nebo kopolymeru 66/6 mohou znečišťující látky obsahovat těkavé aditiva. Množství znečišťujících látek závisí na parametrech procesu, ale také na použité technologii a na struktuře závodu. Malá množství odpadních vod mohou vznikat při praní emitovaných plynů. Při periodických čistících operacích zařízení mohou diskontinuálně vznikat další odpadní vody [46, TWG Comments, 2005].

Znečišťující látky jsou vhodné pro odstranění na biologické ČOV, ale tento proces musí být doplněn bionitrifikací a bionitrifikací.

Odpadní voda může být také recyklována po biologické úpravě a membránové filtraci.

Tabulka 9.2 uvádí údaje o odpadní vodě z výroby polyamidů.

	Odpadní voda m ³ /t PA
PA 66	1,5 – 3
PA 6	1 - 3

Tabulka 9.2: Údaje o odpadní vodě při výrobě polyamidu [36, Retzlaff, 1993]

9.3.3.4 Plynné emise

Hlavní emise při výrobě PA6 se vyskytují při řezání: dýmy obsahují kaprolaktam, který lze snadno odstranit v pracích věžích. Dalším emisím do ovzduší lze zabránit hydraulickými spoji. Ve zvláknujících procesech vznikají dýmy na výstupu ze zvláknující trysky a během promíchávání/protahování/strukturování/teplotní fixace: první emise obsahují hlavně kaprolaktam, snadno odstranitelný v pracích věžích, druhé emise obsahují mlhu z lubrikačního oleje, odstranitelného mechanickými filtry, elektrostatickými odlučovači nebo vodními pračkami.

Emise HTM musí být filtrovány obvykle přes aktivní uhlím. Do úvahy je potřeba také vzít dýmy, emitované ze spalování HTM, a páru z kotlů.

Hlavní zdroje emisí do ovzduší při výrobě PA 66 [46, TWG Comments, 2005]:

- Výduchy do ovzduší při kondenzaci
- Dusík používaný pro sušení polyamidu a vytvoření inertní atmosféry v zařízení

- Spalování par, vznikajících v ohříváčích v okruhu diatermického oleje
- Vzduch, používaný k předsušení polyamidu 66, při řezání a pro pneumatickou dopravu granulí do skladovacích sil.

9.3.3.5 Odpad

Úlomky polyamidu 6 jsou obvykle recyklovány; pouze malá množství (zašpiněná) jsou uložena na skládku. Nebezpečné odpady jsou hlavně produkovány během plánované údržby (např. rozpouštědlo použité pro čištění reaktoru před náběhem po dlouhé odstávce). Dalšími odpady jsou pryskyřice z demineralizačního zařízení a kaly z biologické ČOV. Obalové materiály jsou používány v malých množstvích, hlavní surovina (kaprolaktam) a většina třísek polymeru je dopravována cisternami.

9.3.3.6 Hluk

Hlavními zdroji hluku v polymeračních procesech jsou řezání polymerových třísek, dusíkové ventilátory a pneumatické doprava třísek polymeru, stejně jako chladicí věže a elektrárna. Ve zvláknujících procesech je zařízení HVAC hlavní příčinou vnějšího hluku, jiné zdroje hluku (navíjení a vytlačovací stroje) jsou obvykle instalovány v uzavřených budovách.

		PA 6				PA 66			
		Kontinuální proces		Diskontinuální proces		Kontinuální proces		Diskontinuální proces	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Spotřeba									
Celková energie	MJ/tunu	6500	7000	9500	10000	5700	7500	5050	7250
Voda	tuna/tunu	19	25	7	7	130	150	140	160
Kaprolaktam	tuna/tun	1	1	1					
AH sůl	tuna/tun					1,162	1,163	1,165	1,167
Emise									
Kaprolaktamu do ovzduší	g/tunu	6	10	10	20				
VOC do ovzduší	g/tunu					10	30	15	40
HTM	g/tunu	30	35	0	0				
COD před ČOV	g/tunu	4300	5700	5000	6000	4500	6000	5300	7300
Odpad									
Polymerní odpad	kg/tunu	0	0	5	5	0	0,1	0	0,2
Nebezpečný odpad	kg/tunu	0,2	0,5	0	0	0,2	0,5	0,2	0,5
Ostatní odpad	kg/tunu	3	3,5	15	20	3	3,5	15	20
Hluk									
Hluk v zařízení	dB					60	65	60	65
Hluk u hranice závodu	dB		65	50	60	50	55	50	55

Tabulka 9.3: Emise a spotřeba surovin při výrobě polyamidů [28, Itálie, 2004]

		Textilní vlákna				Průmyslová vlákna			
		PA 6		PA 66		PA 6 staplové		PA 6 BCF/technické	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Spotřeba									
Celková energie	MJ/tunu	8000	8500	20000	30000	12000	15000	9400	9700
Voda	tuna/tunu	42	53	13	17	32	40	5	5
Kaprolaktam	tuna/tun	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
AH sůl	tuna/tun	13	15	9	10	17	19	10	11
Emise									
Kaprolaktamu do ovzduší	g/tunu	30	35	0	0	35	50	10	20
VOC do ovzduší	g/tunu	600	750	100	300	300	500	200	350
HTM	g/tunu	30	35	25	35	30	35	0	0
COD před ČOV	g/tunu	2000	2600	2500	3700	5500	6800	5000	6000
Odpad									
Polymerní odpad	kg/tunu	0	0	0	0	0	0	5	5
Nebezpečný odpad	kg/tunu	6,0	7,0	0,0	0,5	5,0	6,5	0,0	0,0
Ostatní odpad	kg/tunu	26	32	15	20	6,5	9,5	15	20
Hluk									
Hluk u hranice závodu	dB		65		65		65	50	60

Tabulka 9.4: Emise a spotřeba surovin při zpracování polyamidů [28, Itálie, 2004]

	Jednotka	Rozsah	Poznámka
Spotřeba			
Celková energie	MJ/t	6500-7000	
Voda	m ³ /t	11,6-25	Hlavně pro chlazení
Kaprolaktam	t/t	1-1,15	Nízké hodnoty díky přímé regeneraci
Emise do vody			
COD	g/t	4300-9982	Vysoké hodnoty díky snižování emisí VOC
Kaprolaktam	g/t	6-10	Nízké hodnoty odpovídají vysokým hodnotám COD
Emise do ovzduší			
HTM	g/t	30-35	Vypočteno z bilance hmoty
Vznik odpadu			
Polymerní odpad	kg/t	0	Recyklován v procesu
Ostatní odpad	kg/t	3,0-3,5	
Nebezpečný odpad	kg/t	0,2-0,55	Z údržby
Hluk	dB	59,9-65	Mimo závod

Tabulka 9.5: Emise a spotřeba surovin při výrobě PA6 kontinuálním způsobem [4, APME, 2004]

	Jednotka	Rozsah	Poznámka
Spotřeba			
Celková energie	MJ/t	4500-13500	Rozmezí vzhledem k specializovaným produktům a reaktorům
Voda	m ³ /t	2,6-32,4	Hlavně pro chlazení
Kaprolaktam	t/t	1-1,13	Nízké hodnoty díky přímé regeneraci
Emise do vody			
COD	g/t	483-7600	Vysoké hodnoty díky snižování emisí VOC
Kaprolaktam	g/t	0,068-49,8	Nízké hodnoty odpovídají vysokým hodnotám COD
Emise do ovzduší			
VOC	g/t	0,23-95,6	Nízké hodnoty odpovídají vysokým hodnotám COD
Prach a aerosoly	g/t		Částečně uvažovány v VOC
HTM	g/t	0	Měřeno
Vznik odpadu			
Polymerní odpad	kg/t	5-6	K recyklování
Ostatní odpad	kg/t	7-34,7	
Nebezpečný odpad	kg/t	0-1,2	Z údržby
Hluk	dB	50-70	Mimo závod

Tabulka 9.6: Emise a spotřeba surovin při výrobě PA6 vsádkovým způsobem [4, APME, 2004]

	Jednotka	Rozsah	Poznámka
Spotřeba			
Celková energie	MJ/t	5300-6600	
Voda	m ³ /t	1,3-2,9	Hlavně pro chlazení
Nylonová AH sůl	t/t	1,16	
Emise do vody			
COD	g/t	8000-11000	
Emise do ovzduší			
VOC	g/t	200-412	
HTM	g/t		Včetně VOC
Vznik odpadu			
Polymerní odpad	kg/t	0	
Ostatní odpad	kg/t	3,0	
Hluk	dB	59,9-65	Mimo závod

Tabulka 9.7: Emise a spotřeba surovin při výrobě PA66 kontinuálním způsobem [4, APME, 2004]

	Jednotka	Rozsah	Poznámka
Spotřeba			
Celková energie	MJ/t	3300-7700	Rozmezí díky specializovaným produktům a reaktorům
Voda	m ³ /t	2,1-46	Hlavně pro chlazení
Nylonová AH sůl	t/t	1,16-1,18	
Emise do vody			
COD	g/t	3045-14100	Vysoké hodnoty díky snižování emisí VOC
Emise do ovzduší			
VOC	g/t	15-70	
Prach a aerosoly	g/t	0,16-2	
HTM	g/t	0-2	
Vznik odpadu			
Polymerní odpad	kg/t	0-0,55	Ke skládkování
Ostatní odpad	kg/t	1,8-7,3	
Nebezpečný odpad	kg/t	0,03-1,2	Z údržby
Hluk	dB	44-55	Mimo závod

Tabulka 9.8: Emise a spotřeba surovin při výrobě PA 66 vsádkovým způsobem [4, APME, 2004]

	Jednotka	Rozsah	Poznámka
Spotřeba			
Celková energie	MJ/t	8000-40000	Díky speciálním produktům a technologiím
Voda	m ³ /t	2,4-53	
Konečný výrobek	Kg/t	5-22,4	Díky speciálním produktům a technologiím
Polymer	t/t	0,95-1,07	Díky speciálním produktům a technologiím
Emise do vody			
COD	g/t	500-6800	
Kaprolaktam	g/t	25-117	Nízké hodnoty odpovídají vysokým hodnotám COD
Emise do ovzduší			
VOC	g/t	< 1707	V závislosti na dokončení vlákna
Prach a aerosoly	g/t	70-515	Překrývání s VOC
HTM	g/t	30-200	Překrývání s VOC
Vznik odpadu			
Polymerní odpad	kg/t	0-60	K recyklování
Ostatní odpad	kg/t	4-32	
Nebezpečný odpad	kg/t	0-10	
Hluk	dB	50-70	Mimo závod

Tabulka 9.8: Emise a spotřeba surovin při výrobě textilní přize [4, APME, 2004]

	Jednotka	Rozsah	Poznámka
Spotřeba			
Celková energie	MJ/t	3200-15000	Vzhledem k speciálním produktům a technologiím
Voda	m ³ /t	0,15-40	Díky speciálním produktům a technologiím
Konečný výrobek	kg/t	5-35	Díky speciálním produktům a technologiím
Polymer	t/t	1-1,067	V závislosti na dokončování, sbírání a technologii vlákna
Emise do vody			
COD	g/t	< 7126	
Kaprolaktam	g/t	10-200	Nízké hodnoty odpovídají vysokým hodnotám COD
Emise do ovzduší			
VOC	g/t	< 3100	V závislosti na dokončení vlákna
Prach a aerosoly	g/t	24-3950	Překrývání s VOC
HTM	g/t	0-100	Překrývání s VOC
Vznik odpadu			
Polymerní odpad	kg/t	0-67,3	K recyklování
Ostatní odpad	kg/t	6-43	
Nebezpečný odpad	kg/t	0-10	
Hluk	dB	40-72	Mimo závod

Tabulka 9.10: Emise a spotřeba surovin při výrobě přize BCF PA a střižové přize [4, APME, 2004]

10 POLYETHYLEN TEREFTALÁTOVÁ VLÁKNA (PET)

[20, CIRFS,2003]

10.1 Obecné informace

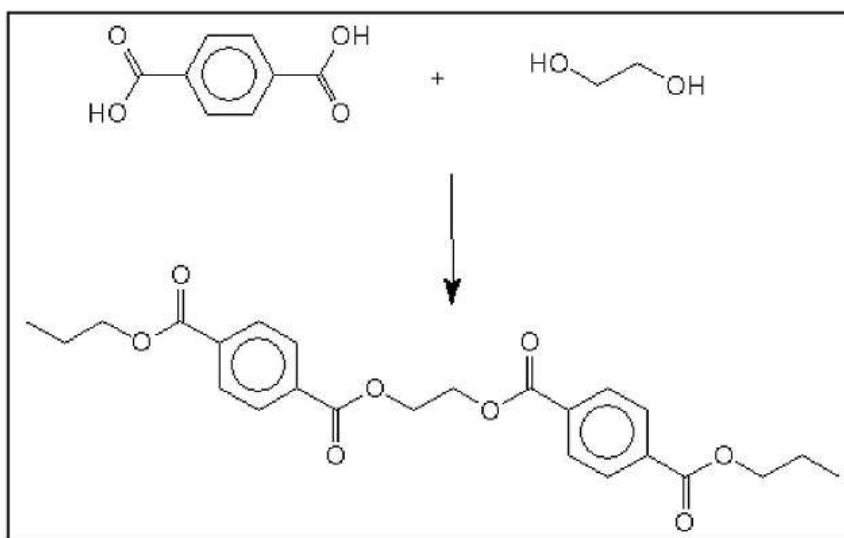
Polyesterová vlákna byla vyvinuta a patentována ve čtyřicátých letech a na trh uvedena v padesátých letech. V roce 2000 byly nejvíce člověkem vyráběnými vlákny s celkovým množstvím nad 16 miliónů tun za rok. Dalších sedm miliónů tun je vyrobeno ve formě obalů (lahví) a filmů.

Průměrný růst koncového užití vláken v posledních deseti letech byl 6,5%, zejména v Evropě, USA a Japonsku. V Evropě byla rychlost růstu v letech 2001 a 2002 kolem 1,0% s celkovou výrobou 3234 kt v roce 2002. Tabulka 10.1 uvádí evropskou produkci v letech 2000 – 2002.

Rok	2000	2001	2002
Vyrobené množství	3100 kt	3182 kt	3234 kt

Tabulka 10.1: Výroba PET v Evropě v letech 2000-2002

Polyesterová vlákna popsaná v této kapitole jsou založena kyselině tereftalové a různých glykolech jako například butandiol, propylenglykol, nejběžnější je však ethylenglykol (EG) jak je uvedeno na obrázku 10.1. Polyestery, založené na jiných kyselinách jako např. naftalen dikarboxylová kyselina (PEN vlákna) a kyselina mléčná, jsou jinými výrobky.



Obrázek 10.1: Základní reakce ethylenglykolu s kyselinou tereftalovou

Celkový vývoj výroby polyesterových vláken během posledních 25 let je charakterizován následujícími tendencemi:

- Posunem růstu z rozvinutých zemí (Evropa, USA, Japonsko) směrem k novým ekonomickým oblastem v Asii a Jižní Americe
- Převáděním technologií inženýrských společností, často napojených na výrobce vláken, tímž směrem

- Nahrazením scénáře růstu ve vyvinutých zemích speciálním scénářem, který má za následek mnoho nových specifikací vláken a nových koncových průmyslových užití
- Pokračujícím scénářem růstu v nových výše uvedených ekonomikách se zaměřením na velkoobjemovou výrobu

Výroba polyesterových vláken v Evropě je vysoce specializovaná a založena na výrobě v malých objemech. Investice do technologie, racionalizace, bezpečnost a ochrana životního prostředí se též zaměřuje na existující zařízení.

Tato kapitola se zaměřuje na nepolymerní modifikace při výrobě polyethylen tereftalátů. To znamená, že speciální výrobky, založené na dvousložkových systémech (kombinace s různými polymery) a aditiva do polymerů (např. proti žmolkování, antistatické, zpomalující hoření, antibakteriální a odolnost vůči teple), nejsou specificky popsány.

10.2 Používané výroby a techniky při výrobě polyethylen tereftalátových vláken (PET)

V této kapitole jsou popsány postupy následujících výrob:

Techniky výroby surového polymeru:

- Kontinuální polykondenzace založená na kyselině dimethyltereftalové (DMT)
- Kontinuální polykondenzace založená na kyselině tereftalové (TPA)
- Polykondenzace vsádkovým způsobem založená na DMT

Techniky pro zvýšení molekulové hmotnosti surového polymeru:

- Kontinuální post kondenzace v pevném stavu
- Polykondenzace vsádkovým způsobem v pevném stavu

Transformace surového polymeru na místě:

- Výroba zvlákňovacích třísek
- Výroba střížných vláken
- Výroba vláknitých přízí.

10.2.1 Kontinuální polykondenzace založená na dimethylesteru kyseliny tereftalové (DMT)

Při počáteční reakci výroby založené na DMT se vyměňuje methylesterová skupina DMT za glykolovou skupinu za současného uvolnění methanolu. Tato výměnná reakce začíná při teplotách okolo 160°C. Obvykle je poměr EG/DMT 3,8/1. Reakce probíhá za účasti manganového katalyzátoru, který je pak součástí výrobku [27, TWGComments,2004].

Z chemického hlediska je zapotřebí více než dvě molekuly EG na jednu molekulu DMT. Pokud obě dimethylesterové skupiny nepodlehnu výměně, nebude se tvořit vysokomolekulární PET. Nezareagované methylesterové skupiny působí jako terminátor

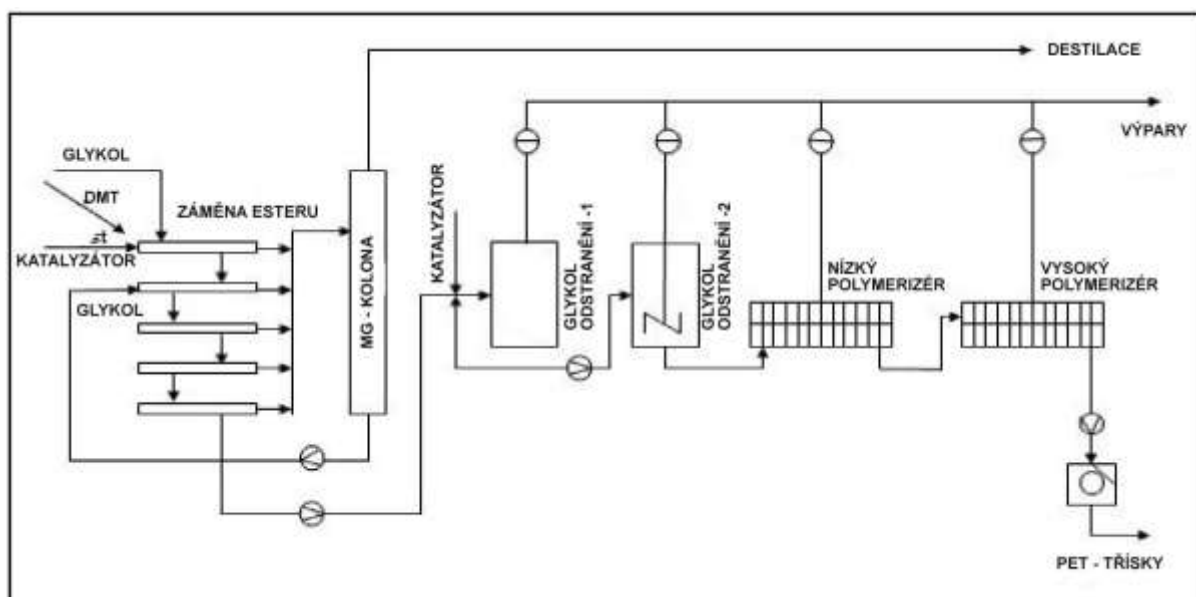
polymerního řetězce a omezují růst řetězce. EG ester kyseliny tereftalové, vyrobený výměnou esterů, je bis(2-hydroxyethyl) tereftalát (BHET).

Pokud je dosaženo odpovídajícího výtěžku meziprojektu, nadbytečný EG se odstraní destilací při atmosférickém tlaku a teplotě mezi 235 až 250°C. Jako stabilizátor výroby se přidává do tohoto stupně sloučenina fosforu, např. kyselina polyfosforečná. Před další polymerací musí být deaktivován manganový katalyzátor. Kromě toho, že mangan ukončí katalýzu polymerace PET, může způsobit vznik nežádoucích vedlejších reakcí, které zvýší žluté zbarvení finálního PET, a má za následek špatnou tepelnou stabilitu.

Polymer se vyrobí polykondenzací (PC), při které se odstraní nadbytečný EG. Teplota se pohybuje mezi 285 – 300°C při vakuu 1 – 2 torr absolutního tlaku. Obvykle antimon ve formě oxidu antimonitého, triglykolátu, triacetátu nebo dalších sloučenin (rovněž bez antimonu) je přidáván, aby katalyzoval polykondenzační reakci. Nadbytečný EG se odstraní vakuem, což má za následek zvýšení molekulové hmotnosti.

Molekulová hmotnost polymeru se obvykle měří viskozitou roztoku (SV) nebo vnitřní viskozitou (IV). Vnitřní viskozita typického amorfního polymeru je 0,64 (ekvivalentní SV 835). Roztavený polymer je extrudován, ochlazen a nařezán na třísky, které jsou dopraveny do sil před dalším zpracováním.

Obrázek 10.2 ukazuje zjednodušené blokové schéma výroby.



Obrázek 10.2: Blokové schéma procesu PET DMT

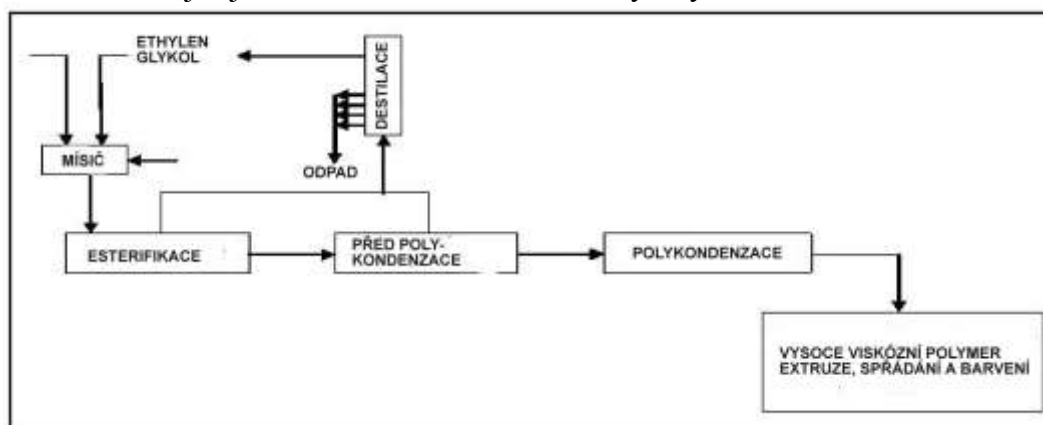
10.2.2 Kontinuální polykondenzace založená na kyselině tereftalové (TPA)

Polyesterové vlákna jsou vyráběny specifickým postupem, která spojuje polymeraci, spřádání a barvení. Postup je kontinuální a používá jako suroviny kyselinu tereftalovou a ethylénglykol k výrobě polyesterové příze. Výrobou vzniká vysoce viskózní polymer, která probíhá v následujících krocích:

- Smíchání TPA a EG
- Předpolykondenzace
- Polykondenzace
- Extruze, sprádání a barvení polyesterové příze

Také výroba PET pro obaly na potraviny je založena na stejném principu (s adicí diethylenglykolu a kyseliny izoftalové jako vstupních surovin).

Obrázek 10.3 ukazuje zjednodušené blokové schéma výroby.



Obrázek 10.3: Blokové schéma procesu PET TPA

10.2.3 Kontinuální post kondenzace v pevném stavu

10.2.3.1 Popis výroby

Amorfní nízkoviskózní třísky nejprve krystalizují na stupeň krystalizace přibližně 40%, čímž se sníží jejich tendence nalepovat se. Kromě krystalizace se snižuje rovněž obsah vody a acetaldehydu. Pro krystalizaci je možné několik konfigurací:

- Pulzní lože
- Fluidní lože
- Protiproudý míchaný trubkový reaktor

Teplota se pohybuje u všech konfigurací mezi 120 – 170°C. K ohřevu výrobku se používá plynná fáze (dusík nebo vzduch), která rovněž odstraní vodu, acetaldehyd a pevné částice polymeru.

V dalším stupni se výrobek ohřeje na požadovanou teplotu pro polymeraci v pevné fázi (např. 215 – 240°C), obvykle mohutným protiproudým tokem dusíku (fluidní lože nebo bez fluidního lože), čímž se zahájí polymerace.

Třísky se pak pohybují pomalu dolů reakční zónou směrem k výstupu z reaktoru. Protiproudý tok dusíku odstraňuje reakční zplodiny – vodu a glykol z třísek, čímž se udržuje hnací síla reakce. Reaktor pracuje jako reaktor s pístovým tokem, stěny reaktoru jsou tepelně izolovány (topný olej), aby se získala úzká distribuční křivka doby zdržení třísek a homogenní distribuční křivka teplot napříč reaktorem. Na výstupu z reaktoru jsou třísky kontrolovány. Teplota se upravuje tak, aby kontrolovala viskozitu (stupeň polymerace) koncového výrobku

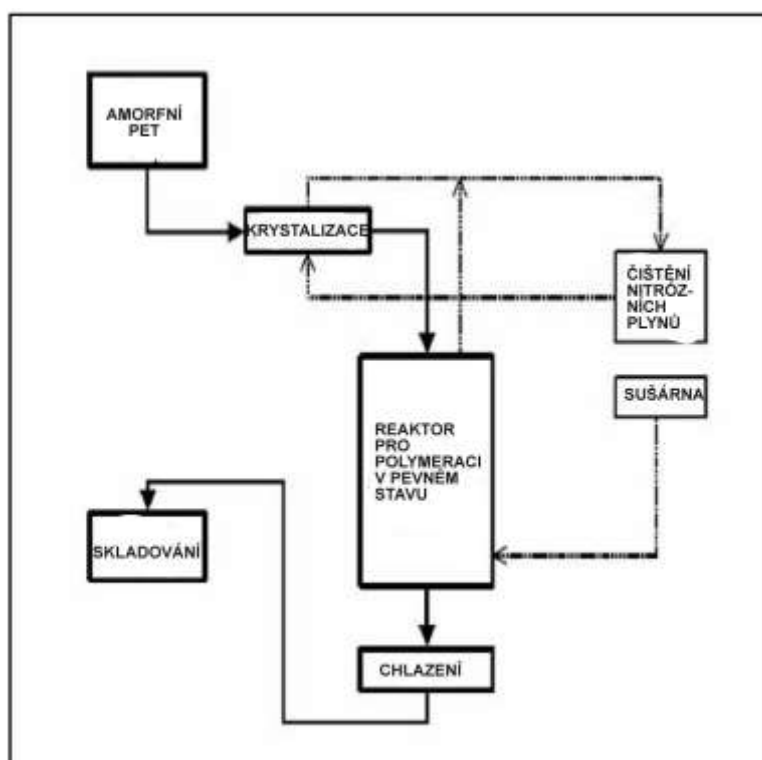
při daném výstupu. Pro výrobu PET na potravinářské obaly není aktivně izolovaná stěna reaktoru nezbytná, homogenní teplota je udržována díky krystalizačnímu procesu [46, TWG Comments, 2005].

Dusík, který je používán v reaktoru a ohřivací zóně, je recyklován. Před vstupem do dolní části reaktoru prochází dusík čistícím zařízením, kde se odstraní pevné částice polymeru, oligomery, VOC, kyslík a voda, protože by mohly ovlivnit chod reaktoru výrobu. Čištění plynu se skládá z následujících kroků:

- (elektrostatická) filtrace
- katalytická oxidace
- katalytická hydrogenace
- sušení

Když třísky opouštějí polymerizační reaktor v pevné fázi (SSP), ochlazují se a jsou skladovány v sílech. Výrobek je obvykle skladován pod dusíkem nebo sušeným vzduchem, protože třísky PET jsou velmi hyroskopické a v přítomnosti malého množství vody by mohly snížit stupeň polymerace, zvláště během dalšího zpracování při vyšších teplotách.

Obrázek 10.4 znázorňuje blokové schéma výroby.



Obrázek 10.4: Blokové schéma kontinuální polymerace v pevném stavu

10.2.3.2 Technické parametry

Výrobek	Vysoce viskózní třísky PET
Typ reaktoru	Vertikální trubkový reaktor
Objem reaktoru	Různý
Reakční teplota	215 – 240°C
Reakční tlak	Atmosférický, mírný přetlak
Kapacita reaktoru	20 – 400 t/den

Tabulka 10.2: Technické parametry pro kontinuální kondenzaci v pevném stavu

10.2.4 Polykondenzace vsádkovým způsobem v pevném stavu

10.2.4.1 Popis výroby

Třísky PET o nízké viskozitě se vkládají do reaktoru, který začíná rotovat a je ohříván na 120 – 170°C a ponechán při této teplotě tak dlouho, aby se třísky staly semikrystalické a suché. Pokud se třísky stanou semikrystalickými, jejich tendence k nalepování při teplotách nad přeměnou na sklo (TG) se značně sníží. Alternativou je krystalizace třísek před dávkováním do rotujícího reaktoru.

Pokud stupeň krystalizace dosáhne požadované hodnoty, teplota se začne postupně zvyšovat a nastartuje polymerační reakci. Reaktor je vyhříván cirkulujícím topným olejem. Pro ohřev topného oleje se používá několik metod, např. ústřední topení (na plyn nebo olej) nebo v reaktoru (pára a/nebo elektrická energie).

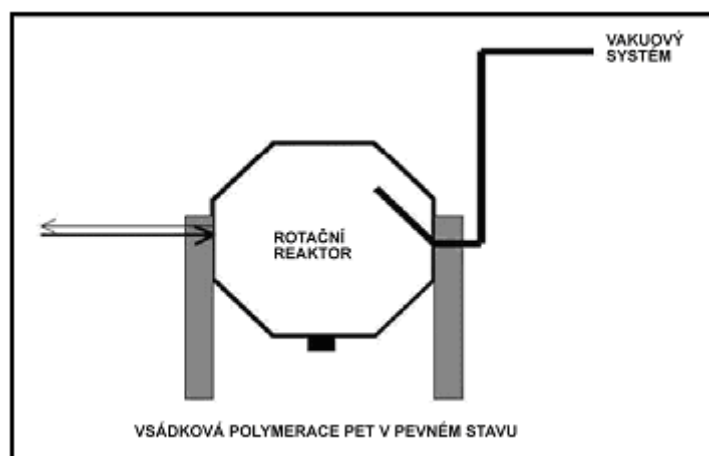
Teplota výrobku a stěn reaktoru musí být udržována na zhruba 20°C nad bodem tání polyesteru, aby se zabránilo nalepování. Zplodiny reakce – voda a glykol – jsou kontinuálně odstraňovány z reaktoru, aby se udržela v chodu polykondenzace. Proto je reaktor vybaven vakuovým systémem, který sníží tlak v reaktoru pod 5 mbar. Používané vakuové systémy jsou založeny buď na sérii parních trysek (volba: s vodní pumpou) nebo na suchých vakuových pumpách.

Kromě vakua se v některých případech používá dusík nastříkovaný do reaktoru, aby se dále snížil parciální tlak reakčních zplodin. Určitý podíl acetaldehydu se uvolní z třísek během krystalizace a polymerace v pevném stavu.

Pokud stupeň polymerace dosáhne požadované hodnoty, reaktor je ochlazen a natlakován dusíkem. Výrobek se dopraví např. do sila.

Výrobek je obvykle skladován v dusíkové atmosféře nebo pod suchým vzduchem, protože třísky PET jsou velmi hyroskopické a v přítomnosti malého množství vody by mohly snížit stupeň polymerace, zvláště během dalšího zpracování při vyšších teplotách (hydrolyza).

Obrázek 10.5 znázorňuje zjednodušené blokové schéma výroby



Obrázek 10.5: Schématické znázornění vsádkového procesu v pevném stavu

10.2.4.2 Technické parametry

Výrobek	Vysoce viskózní třísky PET
Typ reaktoru	Vertikální trubkový reaktor
Objem reaktoru	5 – 20 m ³
Reakční teplota	215 – 240°C
Reakční tlak	
Kapacita reaktoru	1 – 40 t/den

Tabulka 10.3: Technické parametry pro vsádkovou kondenzaci v pevném stavu

10.2.5 Polykondenzace vsádkovým způsobem založená na DMT

Syntéza PET postupem DMT-BPU (vsádková polykondenzační jednotka) je dvoustupňovou reakcí:

- výměna esteru
- polykondenzace

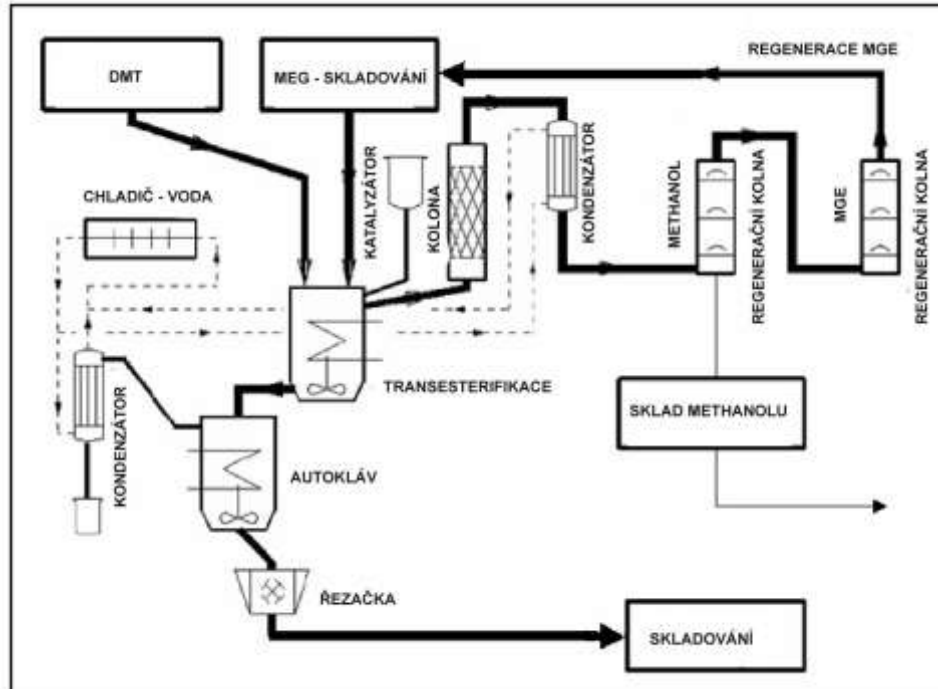
K zahájení výměny esterů jsou ze zásobníků dávkovány DMT a nadbytek EG přímo do reakční nádoby. Po přidání katalyzátoru EI a zvýšením teploty na 150 až 200°C se zahájí reakce nahrazováním methylových skupin ethylenglykolem (EG). Vytvořený methanol je zkondenzován a uskladněn v zásobnících a je recyklován (potrubí/silniční doprava/železniční doprava) k výrobcí DMT – k čištění. Nadbytek EG se odpaří při teplotách 200 – 260°C, je zkondenzován a regenerován mimo hlavní proces v destilační koloně a skladován v zásobnících.

Po dosažení koncové teploty výměny esteru, která závisí na typu PET (technický PET, textilní PET), se přidává katalyzátor pro polykondenzační proces.

Produkt po výměně esteru je dopraven do autoklávu k dalšímu zpracování. V autoklávu probíhá další polykondenzace zvýšením teploty: obvyklá teplota 260-310°C a snížením tlaku pod 5 mbar použitím parních trysek nebo vodních pump. Odstraněný MEG je odpařován, zkondenzován a separátně recyklován do hlavního procesu do destilační kolony a skladován v zásobnících pro další zpracování.

Polykondenzace je dokončena, pokud je dosaženo vnitřní viskozity, která závisí na typu výrobku. PET je vytlačen dusíkem, ochlazen (normální/neionizovanou), řezán, sušen a proséván. Nařezané třísky PET jsou pak skladovány v zásobnících pro další zpracování.

Obrázek 10.6 znázorňuje zjednodušené blokové schéma výroby.

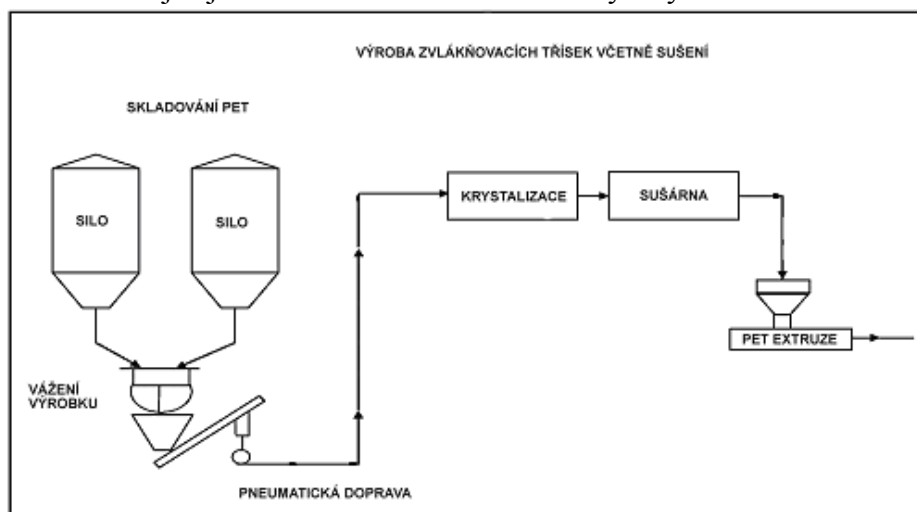


Obrázek 10.6: Blokové schéma procesu DMT-BPU

10.2.6 Výroba zvláknovacích třísek

Suroviny pro výrobu polyesteru jsou skladovány v silech. Materiál je odvážen a pneumaticky dopraven do dávkovacích zásobníků polyesterových sušáren. Před sušením polyester krystalizuje při teplotách mezi 150 až 200°C v proudu horkého suchého vzduchu.

Obrázek 10.7 znázorňuje zjednodušené blokové schéma výroby.



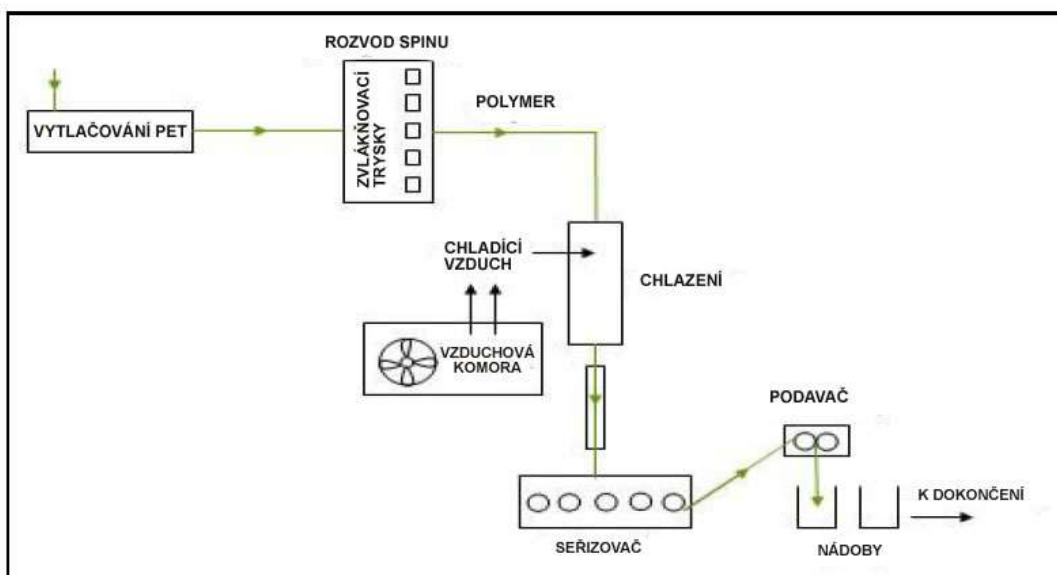
Obrázek 10.7: Blokové schéma výroby zvláknovacích třísek

10.2.7 Výroba střížných vláken

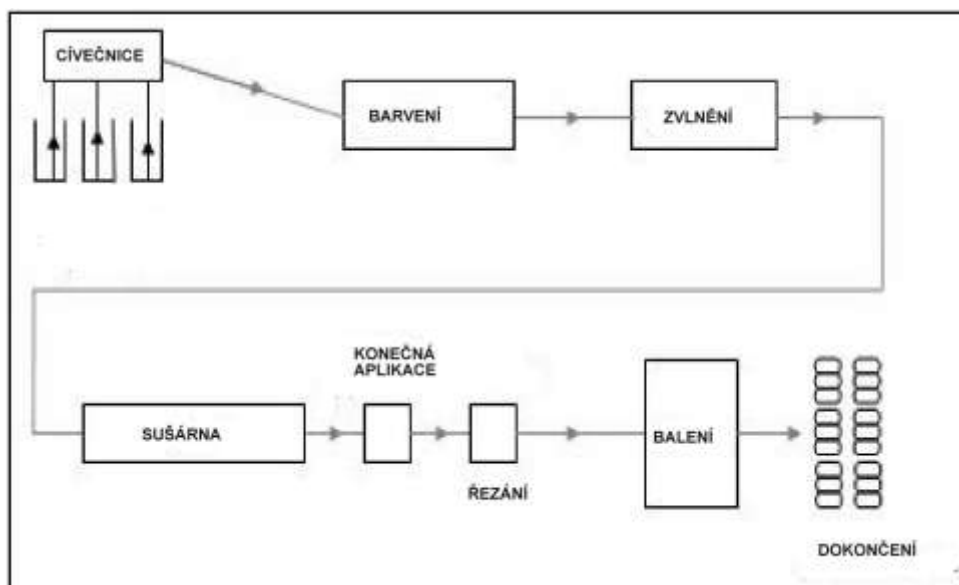
Suchý polyesterový polymer je dopraven do extrudérů, kde je roztaven, pumpován do zvláknovacích balíků. Zvláknovací balíky obsahují zvláknovací trysky s velkým počtem jemných otvorů, skrz které proudí roztavený polymer a vytváří nitky. Jakékoliv znečištění polymeru je odstraněno filtrací před vstupem do zvláknovacích trysek. Různé tvary zvláknovacích trysek dovolují tvorbu rozličných průměrů, včetně oválného, dutého a trojúhelníkového.

Horké nitky jsou ochlazeny proudícím vzduchem a jsou spojeny táhnoucí se vazbou, která je uložena v kanystru. Tloušťku vlákna ovlivňuje rychlost nastavení váhové jednotky. Dokončení zvláknování se používá s cílem dalšího zpracování.

Obrázek 10.8 a 10.9 znázorňuje zjednodušené blokové schéma výroby.



Obrázek 10.8: Blokové schéma zvláknování střížných vláken



Obrázek 10.9: Blokové schéma dokončení střížných vláken

10.2.8 Výroba vláknitých přízí

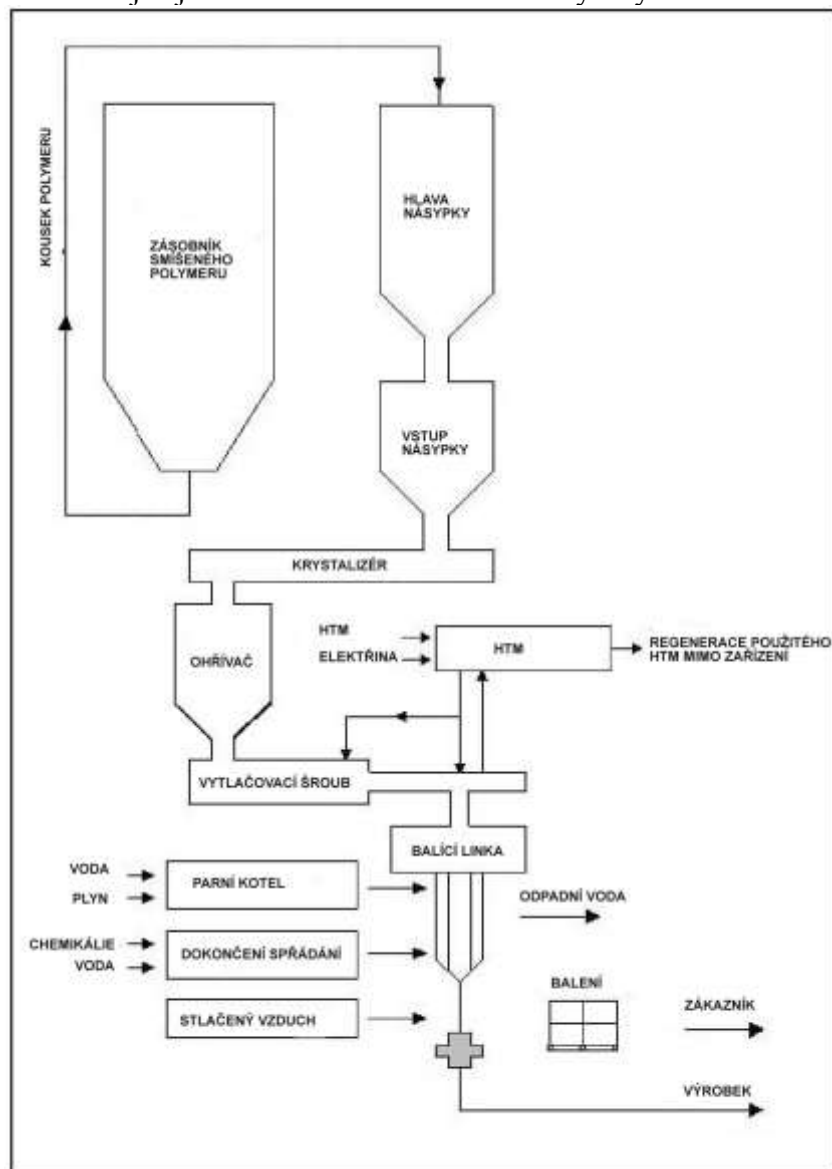
Vláknitá příze se vyrábí z třísek PET, které jsou smíchány, aby se zajistila homogenita (před krystalizací), a sušeny před tavením. V extrudéru jsou třísky polymeru roztaveny a poté zavedeny do speciálního rozvodného potrubí.

Odtud roztavený polymer prochází zvláknovacími tryskami a vyrábí se vlákna. Vlákna se upraví pomocnými prostředky, aby se dosáhlo jejich vynikajících mechanických vlastností. Poté jsou baleny do balíků nazvaných „sýry“.

Monitorování počítačem a kontrolní systémy se sleduje výroba a kvalita ve všech krocích. Tyto systémy jsou propojeny s roboty, které provádí manipulaci, balení a skladování.

Testování je závěrečnou fází výroby, které zajistí kvalitu před balením a odesláním k zákazníkovi.

Obrázek 10.10 znázorňuje zjednodušené blokové schéma výroby.



Obrázek 10.10: Blokové schéma výroby vláknitých přízí

10.3 Dosahované emise a spotřeby surovin

10.3.1 Kontinuální polykondenzace založená na výrobach DMT, TPA a výrobě DMT-BPU v lázni

	Výroba DMT	Výroba TPA	Výroba DMT-BPU
Údaje o spotřebě			
Celková energie (MJ/t)	2513-7410	2087-4500 (18500 ¹)	5100-11942
Voda (m ³ /t)	0,1-2,15	0,4-10	7,5-122
DMT/TPA (t/t)	1,02	0,825-0,87	1,01-1,04
EG (t/t)	0,35-0,38	0,32-0,355	0,338-0,380
Katalyzátor (g/t)	589-1150	270-615	332-13213
P-stabilizátor (g/t)	70-140	0-10	40-150
Emise do ovzduší			
Methanol (g/t)	Až 73		50,7-300
Acetaldehyd (g/t)	Až 60	Až 60	28,5-1750
EG (g/t)	Až 10	Až 10	8,8-73
HTM (g/t)	50-90		80-110
VOC (g/t)	Až 800 70 -120 použitím tepelné oxidace	Až 1200 5 použitím katalytické oxidace (pouze bodové zdroje)	32,5-2160
Vznik odpadu			
Polymerní odpad (g/t)	400-5556	140-18000	Až 6000
Nebezpečný odpad (g/t)	Až 0,45	Až 0,45	Až 800
Jiný odpad (g/t)	10700-16000	2000-3130	12400-25000
Odpadní voda			
COD (g/t)	8000-16000	2000-16000	3000-5210
Hluk na okraji pozemku (dB)	Až 66	Až 68	Až 66
¹ vysoce viskózní PET pro potravinářské obaly			

Tabulka 10.4: Emise a spotřeby surovin ve výrobě PET

- Spotřeba energie závisí na kapacitě zařízení, konstrukci reaktoru a koncentraci katalyzátoru. Vyšší spotřeby katalyzátoru snižují spotřebu energie.
- Vyšší hodnoty emisí methanolu, acetaldehydu a VOC jsou ze zařízení, které nejsou opatřeny koncovými technologiemi
- Emise VOC závisí na viskozitě koncových produktů
- Hodnoty COD se vždy vztahují k odpadním vodám, vstupujícím do čistírny odpadních vod

Německo uvádí, že zařízení recykluje většinu vod po biologickém zpracování a membránové filtraci [27, TWG Comments,2004].

10.3.2 Post kondenzační výroby

	Kontinuální post kondenzace	Vsádková post kondenzace
Spotřební údaje		
Celková energie (MJ/t)	903-949	2130-2379
Voda (m ³ /t)	0,2-15	0,9-1
Emise do ovzduší		
Acetaldehyd (g/t)		Až 64
HTM (g/t)		Až 56
VOC (g/t)		Až 120
Vznik odpadu		
Polymerní odpad (g/t)	Až 667	0-1430
Nebezpečný odpad (g/t)	0	Až 120
Jiný odpad (g/t)	0	0
Odpadní voda		
COD (g/t)	Až 663	Až 1300

Tabulka 10.5: Emise a spotřeby surovin ve výrobě post kondenzací

- VOC je součtem acetaldehydu a HTM
- Hodnoty COD se vždy vztahují k odpadním vodám, vstupujícím do čistírny odpadních vod

10.3.3 Výroba PET

	Zvláknovací třísky	Střižná vlákna	Vláknité příze
Údaje o spotřebě			
Celková energie (MJ/t)	154-843	4400-8600	Až 27400
Voda (m ³ /t)	0,1-8,5	1,14-15	0,5-35,2
Dokončování (t/t)		3,0-18	Až 18
EG (t/t)			
Katalyzátor (g/t)			
P-stabilizátor (g/t)			
Emise do ovzduší			
Methanol (g/t)	Až 50	Až 3	
Acetaldehyd (g/t)	Až 30	Až 49	Až 75
EG (g/t)	Až 8		
HTM (g/t)		Až 7	Až 45,3
VOC (g/t)		Až 59	Až 10300
Vznik odpadu			
Polymerní odpad (g/t)	5,0-50	Až 7700	Až 100000
Nebezpečný odpad (g/t)		Až 4795	
Jiný odpad (g/t)	2,0-5,0	Až 15711	940-17074
Odpadní voda			
COD (g/t)		Až 14841	Až 4157
Hluk na okraji pozemku (dB)			
		Až 66	Až 60

Tabulka 10.6: Emise a spotřeby surovin ve výrobě PET

- VOC jsou včetně acetaldehydu a HTM
- Hodnoty COD se vždy vztahují k odpadním vodám, vstupujícím do čistírny odpadních vod

11 VÝROBA VISKÓZOVÝCH VLÁKEN

11.1 Obecné informace

Viskózová vlákna jsou vyráběna z regenerované celulózy. Rozpouštění celulózy (buničiny), název viskózové vlákno pochází z viskózního charakteru roztoku celulózy) bylo úspěchem průmyslové revoluce v 19. století, která odstartovala objev syntetických vláken ve 20. století.

Mnoho dalších rozpouštěcích a regeneračních procesů, jako je výroba mědnatého vlákna, která byla prvním počinem při výrobě umělých vláken, bylo poprvé připravena v 50. letech 19. století nebo výroba derivátů celulózy (jako je acetát) soupeřila s výrobou viskózových vláken, které se však ukázaly být vynikajícím výrobkem. Období rychlého nárůstu výrobků na bázi polymerů celulózy skončilo po 2. světové válce příchodem syntetických výrobků. V posledním desetiletí se výroba ustálila na hodnotě přibližně 2,7 milionů tun ve světě (600 000 tun v Evropě).

Viskózová vlákna jsou nejvíce dodávána na trhy konečné spotřeby (textilní výrobky a netkané materiály), kde se využívá hydrofilních vlastností materiálu (absorpce vlhkosti), například při přímém kontaktu s kůží nebo sliznicemi. V současné době (2005) tvoří 85 % z celkové výroby viskózních vláken výroba stříže a 15 % viskózového hedvábí.

Je nutné zmínit i to, že podstatné množství regenerované celulózy je ve formě fólií (celofán), používáno při balení párků a obecně jako obalové fólie.

V poslední době v Evropě probíhá konkurenční boj mezi použitím viskózového hedvábí a levnějších typů vláken založených na polyesterech a polyamidech, kdežto viskózová stříž a viskózový (pneumatikový) kord si drží silnou pozici.

11.2 Používané procesy a techniky při výrobě viskózových vláken

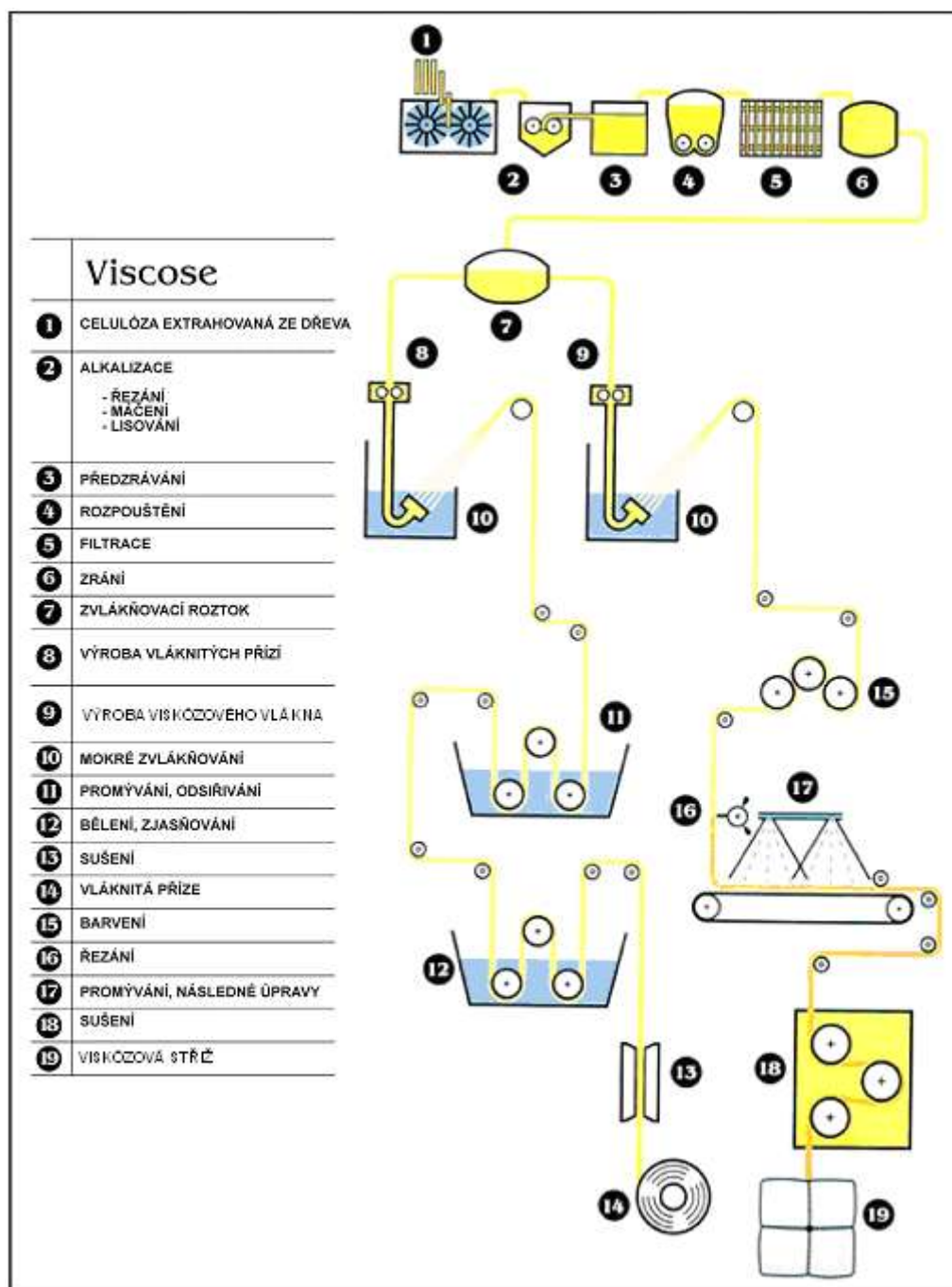
11.2.1 Procesy a produkty

Při výrobě viskózových vláken se celulóza rozpouští a následně regeneruje za přesně daných podmínek. Nejdůležitějším procesem je tzv. viskózní proces, kdy alkylcelulóza reaguje se sirouhlikiem (CS_2) a vzniklý xanthogenát se rozpouští přidáním roztoku hydroxidu sodného. Viskózní oranžově hnědý roztok, nazývaný viskóza, se nechává zrát, je odplyněn a poté protlačen přes zvláknovací trysky do kyselé zvláknovací lázně. Zde se celulóza sráží a uvolňuje se sirouhlik a sirovodík. Poté je vzniklé vlákno dlouženo, oplachováno a podrobno dalšímu zpracování.

Na tomto místě je nutné rozlišit viskózovou stříž a přízi z nekonečných vláken (hedvábí). Za zvláknovací lázní jsou vlákna řezána na krátké kusy, která jsou asi 4 cm dlouhá, jsou spřádána do textilní příze nebo jsou z nich vyráběny netkané produkty. Na rozdíl k tomu hedvábí je spřádáno jako nekonečné vlákno, které může být užíváno okamžitě. Výrobky z viskózy pro textilní použití s určitými vylepšenými vlastnostmi jsou nazývány modálními vlákny.

Od roku 1998 je v Rakousku používán výrobní proces Lyocell. Speciálním znakem procesu je rozpouštění buničiny v roztoku organického rozpouštědla (NMMO = N-methyl-morfolin-N-

oxid) namísto CS_2/NaOH , čímž dochází k eliminaci páchnoucích a škodlivých emisí sloučenin síry. Vlastnosti výrobku, který je vyroben Lyocellovým procesem, jsou jiné než u standardního viskózního vlákna, a proto nelze tento proces považovat za kompatibilní alternativu k viskóznímu procesu.



Obrázek 11.1: Diagram výroby viskózních vláken [35, Chemiefaser]

Obrázek 11.1 ukazuje schématický náčrt výroby stříže i příže z nekonečných vláken.

11.2.2 Výroba viskóзовé stříže

Popis výroby pochází z referenčního zařízení, které je součástí chemického podniku. TFC bělená buničina je vyráběna sulfitovým způsobem a je ihned vedena do výroby viskózy. Papírny (které nejsou součástí výroby celulózy), spalovny odpadu a menší chemické společnosti jsou situovány na jednom místě.

Integrace také znamená, že biologické čistírny odpadních vod nakládají se všemi odpadními vodami z jednoho místa stejně jako s městskými odpadními vodami. Nakládání s vypouštěnými plyny bývá při výrobě viskóзовých vláken spojeno s výrobou kyseliny sírové. Plyny, které obsahují síru, mohou být také využity jako spalovací vzduch v různých spalovacích zařízeních, pokud zároveň dochází k odsíření spalin. Rozvodné sítě pro páru a procesní vodu jsou velmi dokonalé.

11.2.2.1 Alkalizace a zrání

Celulóza, např. lisovaná suchá celulóza nebo celulóza s obsahem 48 – 50 % sušiny, je smíchána s temperovaným roztokem hydroxidu sodného v několika drtičích pomocí speciálních turbinových míchadel. Alkalicelulóza vzniká reakcí celulózy s hydroxidem sodným, čímž se dosáhne zkrácení délky řetězce polymeru celulózy. Nečistoty, tzv. hemicelulózy, a jejich rozkladné produkty, jsou rozpuštěny ve vodném roztoku hydroxidu sodného.

Z drtičů je kaše čerpána do lisů, kde je alkalická celulóza (AC) lisována na 50 % obsah sušiny. Po rozvláknění je suspenze přiváděna do předzrávacího systému. Zde dochází k vytvoření průměrného stupně polymerace. Tento proces předzrávání může být urychlen přidáním katalyzátoru, např. chloridu kobaltnatého.

Část odstraněného roztoku hydroxidu sodného je zbavena vláken a zkoncentrována. Zkoncentrování je vylepšeno dialýzou, čímž se dosáhne čistého roztoku. Odpadní roztok z dialyzačního procesu je zlikvidován odpařováním a spálením. Vzniklý popel lze použít při neutralizaci odpadních vod.

Zbytek odstraněného rozpouštěcího roztoku hydroxidu sodného lze znovu použít po přidavku vody, roztok hydroxidu o vyšší koncentraci (asi 50 % NaOH), a je-li to nutné i po přidání katalyzátoru, pro urychlení molekulárního rozkladu celulózy.

11.2.2.2 Dialýza

Roztok, vystupující z lisu (lisový louh), je regenerován filtrací. Část z něj je ihned použita jako rozpouštěcí roztok. Zbytek je podroben dialýze pro odstranění NaOH.

Výhodou regenerace jsou nižší koncentrace hemicelulózy v roztoku, a tím i v AC celulóze a ve viskóze. Odpadní roztok z dialyzačního procesu, obsahující množství organických látek, je zahuštěn odpařováním a spálen.. Zatížení odpadních vod, které by musely být čištěny na čistírnách odpadních vod, se tím výrazně sníží.

11.2.2.3 Sulfidace

Sulfidační proces vyžaduje speciální bezpečnostní opatření, protože jsou používány škodlivé látky. Vzhledem k různým koncentracím látek je nutné zvažovat i nebezpečí exploze. Třebaže se sulfidační stroje mohou konstrukčně lišit, jsou to obvykle systémy jsou to agregáty s vnitřním vakuem. AC celulóza je přiváděna dopravním pásem a prochází zařízením k přesnému odvážení. Protože reakce celulózy se sirouhlíkem je exotermní reakcí, provádí se chlazení.

Sulfidace se skládá z následujících kroků:

- evakuace
- dávkování CS₂
- míchání a reakce – AC celulóza je přeměněna na sodný xanthogenát celulózy exotermickou reakcí
- vyprázdnění – xanthogenát celulózy se vede ze sulfidačního stroje do rozpouštěčů, kde je rozpuštěn v hydroxidu sodném

Pro roztok požadován vhodný stupeň substituce, což je tzv. γ -hodnota (množství molů CS₂/100 molů jednotek glukózy). Koncentrace hydroxidu sodného určuje obsah alkalické viskózy. Různým stupněm substituce, různým obsahem alkálie a průměrnou délkou řetězce lze dosáhnout různé kvality viskóзовého vlákna.

Během sulfidace jsou xanthogenát i viskóza čerpány přes homogenizéry. Po rozpuštění je viskóza filtrována a poté je vedena do dozrávací jednotky.

11.2.2.4 Zrání

Zvlákňovací vlastnosti viskózy mohou být upraveny během zrání. Reakce závisí na teplotě, čase a složení viskózy. Reakce je sledována stanovením indexu Hotteroth ($^{\circ}H$) nebo γ -hodnoty. Zrání se skládá z filtrace, vlastního zracího procesu, odplynění a další filtrace.

Temperovaná a zfiltrovaná viskóza je vedena do zracích nádrží. Poté je viskóza odplyněna ve vakuových odplyňovačích. Částičky, které znečistily viskózu během předchozích operací, jsou odstraněny druhou filtrací. Jako filtrační materiál se obvykle používá kovová slinutá rouna.

Kondenzát vystupující z vakuové kolony je zachycen a je zneškodňován v centrální čistírně odpadních vod.

11.2.2.5 Zvlákňování

Před zvlákňováním je možno pomocí pístového dávkovacího čerpadla přidat barviva, matová činidla (TiO₂) a/nebo modifikátory. Zvlákňovací trysky jsou kovové s daným počtem otvorů. Počet, délka a průměr určují požadovaný titr vlákna. Viskóza je vytlačována zvlákňovacími tryskami do zvlákňovací lázně, která obsahuje kyselinu sírovou a síran zinečnatý a která rozloží xanthogenát. Kvůli vedlejším reakcím se vedle emisí CS₂ rovněž tvoří H₂S. Oba sulfidy jsou obsaženy v odpadním plynu, který je nasáván do regenerační jednotky. Sprádací stroje jsou kvůli omezení emisí uzavřeny posuvnými okny.

Celulózové vlákno je dále plastifikováno v plastifikační lázni a odtahováno jako kabel. Zatímco je vedeno na řezací věž, je protahováno. Kabel je nasáván do injektoru s kyselou vodou a řezán na požadovanou délku pomocí rotujících samoostřících nožů. Nařezaná vlákna jsou poté přenášena kyselou vodou k dalšímu zpracování.

11.2.2.6 Další zpracování

Další zpracování se skládá z úpravy kyselou vodou, odsíření, bělení a konečné úpravy. Výstupy z těchto tří kroků jsou obvykle spojeny, konečné úpravy jsou odděleny kvůli výrobě vláken o různé kvalitě.

Mezi jednotlivými kroky jsou shluky vláken promývány a lisovány, aby se zabránilo znečištění chemickým přenosem.

Dalším zpracováním jsou:

- úprava kyselé vody – sirouhlík a sirovodík jsou odstraněny odplyněním, proto je tato jednotka připojena k odsávání regenerační jednotky
- odsířování – vlákna jsou upravována alkalickým roztokem sulfidu sodného, aby se odstranila zbytková síra nebo její sloučeniny
- bělení – pokud je to nutné, jsou shluky vláken běleny zředěným roztokem chlornanu sodného ve dvoustupňovém procesu
- dokončení – pro optimální vlastnosti shluků vláken, je většina vláken upravována adhezivy a dalšími činidly, obvykle mastnými kyselinami nebo jejich deriváty, které se používají ve skrápěcích nádržích. Bez dalšího promývání jsou pak shluky vláken lisovány a vedeny na sušící jednotku

11.2.2.7 Sušení a balení

Vlákno je narovnáno za mokra na čechracím stroji, je rozděleno hřebovým válcem a poté znovu utvářeno. Sušení se provádí v bubnových sušících. Mezi sušárnami je vlákno poté vyrovnáváno. Po sušení je vlákno zvlhčováno, aby se dosáhlo běžné vlhkosti 11 %. Některé druhy vláken vyžadují ještě další rozvolnění. Vlákno je automaticky lisováno, baleno, je kontrolována hmotnost a vlhkost, a poté je transportováno do skladu.

11.2.3 Výroba přízí - hedvábí

Až do procesu zvlákňování je výroba velmi podobná jako při výrobě stříže (viz. obrázek 11.1).

Jako surovina je používána dlouhovláknová celulóza. Nejprve reaguje s roztokem zředěného hydroxidu sodného (asi 15 %). Poté je roztok odstraněn lisováním (lisový louh) a vrácen zpět do procesu spolu s čerstvým roztokem NaOH. Vzniklá alkalická celulóza je dále rozvlákňována a reakcí se sirouhlíkem vznikne xanthogenát. Po přidání vodného roztoku hydroxidu sodného vznikne viskóza, která dále zraje a je odplyněna ve vakuových odplyňovačích, předtím než dojde k zvlákňování.

Podle kvality vláken mají zvlákňovací trysky různý počet otvorů, od 30 až do více než 2 000. Zvlákňovací lázni je kyselina sírová, která obsahuje vysoké koncentrace síranu sodného a síranu zinečnatého.

Jsou používány různé metody zvlákňování:

- odstředivkové dopřádání – viskóza je vtlačována přímo do zvlákňovací lázně. To je možné u nití o velikosti od 67 do 1330 dtex*
- nepřetržité zvlákňování – viskóza je vtlačována přes zvlákňovací trysky do zvlákňovacích trubic, kde tekoucí zvlákňovací lázeň zachytí koagulující vlákno, což je opět možné pro nitě o velikosti od 67 do 1330 dtex
- cívkové zvlákňování – proces je podobný nepřetržitému zvlákňování, ale vlákno je plně koagulováno vložení do druhé zvlákňovací lázně, kde se dokončí koagulace. Technika je možná u nití o velikosti od 1220 do 2440 dtex.

* Poznámka: 1 dtex = 1 g/10 000 m vlákna

Po zvlákňování jsou vlákna promývána, dokončena, sušena a převíjena.

V současné době se užívá jak celkové, tak i postupné promývání.

11.2.4 Vlákna Lyocell

Nejdůležitější částí procesu Lyocell je přímé rozpouštění celulózy v NMMO (N-methyl-morfolin-N-oxid). Rozpouštědlo, které je 100 % biodegradabilní, je schopné rozpustit celulózu fyzikálně bez jakýchkoliv chemických úprav.

Proto je nasekaná celulóza míchána s NMMO. Voda je ze směsi odstraněna za vzniku roztoku, který je později filtrován a přes zvlákňovací trysky zaveden do vodného roztoku NMMO.

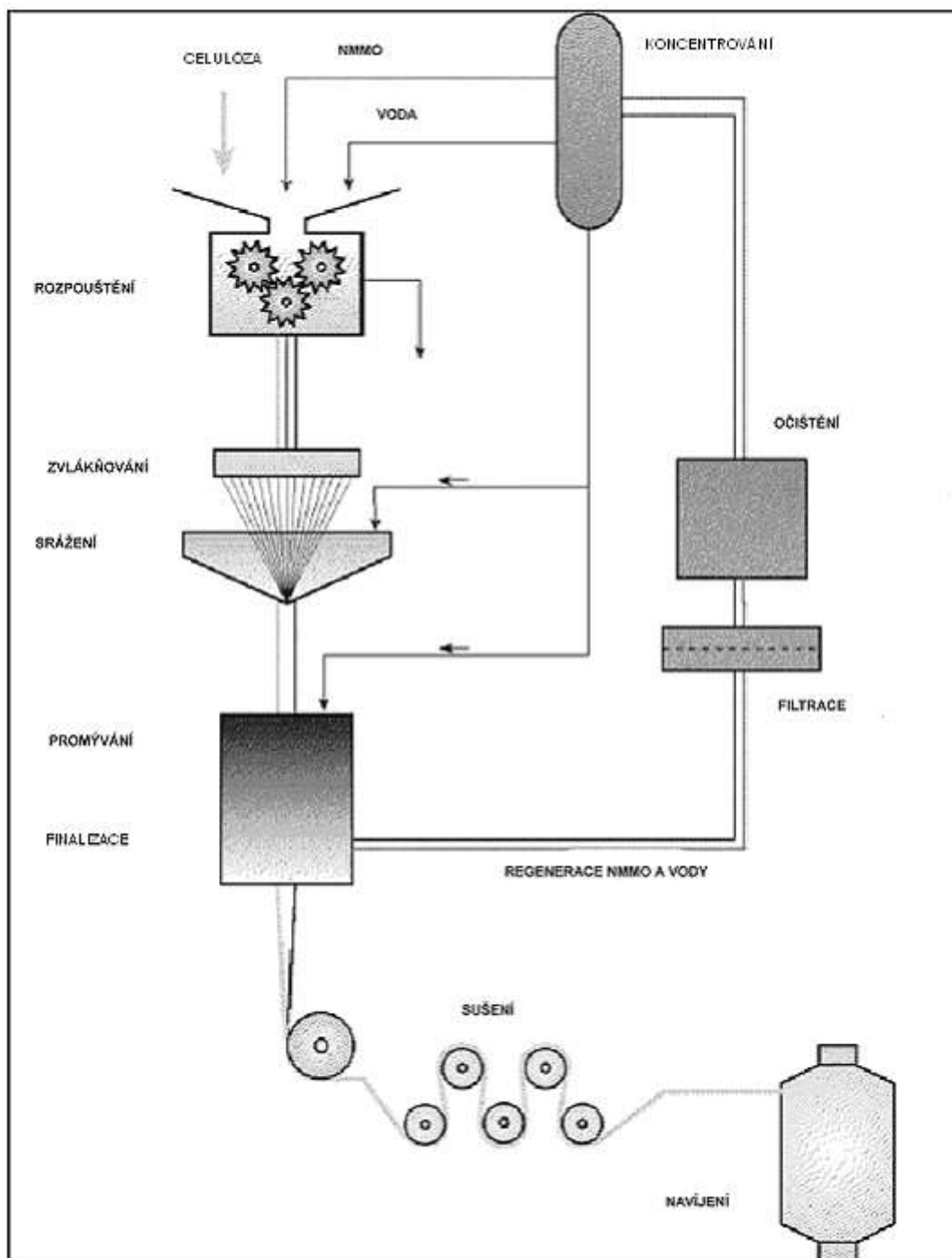
Vlhká vlákna jsou řezána a stříž prochází řadou dalších operací. Po odstranění zbytkového NMMO, dojde ke konečnému odstředění a poté je vlákno sušeno a baleno.

Během čistícího procesu může být víc než 99,6 % rozpouštědla recyklováno. Také voda, která se získá během odpařování, je recyklována.

Postup vede k nízké spotřebě vody a celkově k nízkým emisím do životního prostředí.

Obecně proces probíhá v následujících krocích:

- rozpouštění
- zvlákňování
- srážení
- promývání
- dokončování - avivování
- sušení



Obrázek 11.2: Diagram procesu Lyocell
[15, Ullmann, 2001]

Obrázek 11.2 ukazuje zjednodušený diagram procesu Lyocell.

11.3 Současné emisní a spotřební hodnoty

Výroba viskózy má za následek velké množství odpadních vod, pokud jde o objem a složení. Hlavními zdroji jsou:

- spotřebovaný louh při alkalizaci celulózy a tlakové filtraci

- údržba filtračních jednotek
- spotřebovaný roztok kyseliny ze zvlákňování lázně
- roztoky neutrálních a slabě alkalických lázní/z máčení
- podtlakové jednotky (vývěvy s kontaktními kondenzátory, čerpadla s hydrostatickým uzávěrem)
- praní odpadního plynu.

Celkový objem odpadních vod závisí na vzniku podtlaku (vývěva spotřebovává více vody než čerpadlo s hydrostatickým uzávěrem s uzavřenými smyčkami vody), zvlákňování a další úpravě.

Hodnoty emisí a spotřeb při výrobě viskózního vlákna byly navrženy dokumenty CIFRS (37, CIFRS, 2004) a členskými státy (30, UBA, 2004). Tabulka 11.1 shrnuje údaje pro výrobu stříže, tabulka 11.2 pro výrobu hedvábí.

	Jednotka	(37, CIRFS, 2004)	(30, UBA, 2004)	Poznámka
Spotřeba na tunu				
Energie	GJ	26,1 – 33,2	28,7	
Procesní voda	t	35 – 130		Nízké hodnoty souvisí s uzavřeným systémem, závisí na místních vodních podmínkách
Chladicí voda	t	189 – 260		Závisí na technologii kondenzace v zvláknovací lázni a místních vodních podmínkách
Celulóza	t	1,035 – 1,065		Závisí na vlastnostech celulózy, hodnoty jsou odvozeny od upravené celulózy
CS ₂	kg	80 – 100	91	Závisí na technologii regenerace a technologii promývání
H ₂ SO ₄	t	0,6 – 1,03		Vysoké hodnoty souvisejí s nižšími hodnotami spotřeby energie ve zvláknovací lázni a na regeneraci plastifikační lázně, závisí také na specifikaci vlákna
NaOH	t	0,5 – 0,7	0,56	Včetně nakládání s odpadními plyny a odpadními vodami
Zn	kg	2 – 10	20	Závisí na vlastnostech vlákna a konečném použití výrobku
Dokončení	kg	3 – 5,3		Závisí na vlastnostech vlákna a konečném použití výrobku
NaOCl	kg	0 - 50		Závisí na vlastnostech vlákna a konečném použití výrobku, resp. na použití alternativních bělicích činidel
Emise na tunu produktu				
S do vzduchu	kg	12,5 - 30	17,04 CS ₂ 0,21 H ₂ S	Závisí na spotřebě sirouhlíku
SO ₄ ²⁻ do vody	kg	230 - 495		Závisí na spotřebě kyseliny sírové a na vlastnostech vlákna
Zn do vody	g	30 - 160	15 - 40	Závisí na spotřebě zinku a technologii regenerace zvláknovací lázně
AOX	g	10 – 20		
COD	kg	3,8 - 8	3,3	
Nebezpečný odpad	kg	0,2 – 2,0	3	Z pomocných a údržbových operací
Hluk na hranici pozemku	dBA	55 - 70		Závisí na místní situaci

Tabulka 11.1: Emisní a spotřební údaje pro výrobu stříže

	Jednotka	Výroba vlákn s integrovaným promýváním	Výroba vlákn s dávkovaným promýváním	Poznámka
Spotřeba na tunu				
Energie	GJ	83-125	70-82	
Voda	t	152-500	120-140	Zahrnuje chladicí a procesní vody
Celulóza	t	1,0-1,1	1-1,2	Závisí na vlastnostech celulózy
CS ₂	kg	290-300	90-100	Závisí na technologii regenerace a technologii promývání
H ₂ SO ₄	t	0,9-1,6	0,9-1	
NaOH	t	0,7-1,0	0,7-1	Včetně nakládání s odpadními plyny a odpadními vodami
Zn	kg	10-18	8-13	Závisí na vlastnostech vlákn a konečném použití výrobku
Konečná úprava vlákn	kg	3-24	8-18	Závisí na vlastnostech vlákn a konečném použití výrobku
NaOCl	kg	0-0,2	0	Závisí na vlastnostech vlákn a konečném použití výrobku, resp. na použití alternativních bělicích činidel
Emise na tunu produktu				
S do vzduchu	kg	170-210	40-60	
Odpadní voda	t	35 -130	60	
SO ₄ ²⁻ do vody	kg	250-1000	200-350	Závisí na spotřebě kyseliny sírové a na vlastnostech vlákn
Zn do vody	g	500-3000	100-300	Závisí úpravě odpadní vody a technologii regenerace vířivé lázně
AOX	g	7 – 50	5	
COD	kg	6-28	5-6	
Nebezpečný odpad	kg	0,2-5	1-5	Z pomocných operací a při údržbě
Hluk na hranici pozemku	dBA	45-70		Závisí na místní situaci

Tabulka 11.2: Údaje o emisích a spotřebách pro viskózného hedvábí [37, CIRFS, 2004]

12 VÝROBY, KTERÉ LZE POVAŽOVAT ZA BAT PŘI VÝROBĚ POLYMERŮ

Tato kapitola uvádí seznam technik obecně považovaných za to, že mají předpoklad dosáhnout vysoké úrovně ochrany životního prostředí v průmyslu v souladu s cílem tohoto dokumentu.

Řídicí systémy, výrobně integrované techniky a koncová zařízení jsou zahrnuta v této kapitole, avšak určitý průnik existuje mezi nimi, pokud se hledá optimální výsledek.

Prevence, kontrola, minimalizace a recyklační postupy jsou považovány za opětovné využití materiálů a energie.

Techniky lze představit jednotlivě nebo v kombinaci s cílem dosažení cílů IPPC. Dodatek IV Směrnice uvádí seznam obecných doporučení, které je třeba vzít do úvahy při stanovení BAT a technik v této kapitole a které budou odrážet jedno nebo více těchto doporučení. Pokud to je možné, bude používána standardní struktura pro každou techniku tak, aby umožnila porovnání technik a objektivní ocenění oproti definici BAT, danou Směrnicí.

Obsah této kapitoly není vyčerpávajícím seznamem technik a dalších postupů, které mohou existovat nebo být vyvinuty a které mohou být stejně platné v rozmezí BAT.

K charakterizaci každé techniky byla obecně použita standardní struktura, jak je uvedeno v Tabulce 12.1.

Typ uvažované informace	Typ popsané informace
Popis Dosažený příspěvek pro životní prostředí	Technický popis techniky Hlavní environmentální dopad, adresovaný technice (proces nebo snižování), zahrnuje dosažené emisní limity a účinnost procesu. Environmentální příspěvek je porovnání s ostatními technikami.
Příčné vlivy	Vedlejší vlivy a nevýhody způsobené zavedením techniky. Podrobnosti o environmentálních problémech ve srovnání s ostatními technikami.
Provozní údaje	Údaje o emisích/odpadech a spotřebách surovin, vody a energií. Jakákoliv další užitečná informace, jak provozovat, udržovat a kontrolovat techniku, včetně bezpečnostních aspektů, provozních omezení techniky, výstupní kvality, apod.
Aplikace	Zvažování faktorů při použití a náhradě techniky (např. prostorová dostupnost, specifika provozu)
Ekonomika	Informace o nákladech (investice a provoz) a možných úsporách (např. snížení spotřeby surovin, nákladů na odpady) vztažené ke kapacitě techniky
Implementace	Důvody pro implementaci techniky (např. jiná legislativa, zlepšení kvality výroby)
Příklady zařízení	Odkaz na zařízení, kde je uváděná technika používána
Odkaz na literaturu	Detailnější odkaz na literaturu o používané technice

Tabulka 12.1: Informace o technologii popsané v této kapitole

12.1 Obecné techniky

12.1.1 Nástroje environmentálního řízení

Popis

Nejlepšího environmentálního účinku je dosaženo instalací zařízení nejlepší techniky a jeho provozem nejúčinnějším a nejefektivnějším způsobem. Toto je uvedeno ve Směrnici IPPC pomocí definice „techniky“ jako „používaná technologie a způsob, jakým je zařízení projektováno, postaveno, udržováno, provozováno a zlikvidováno“.

Pro IPPC zařízení je Ekologický manažerský systém (EMS) nástrojem, který provozovatelé mohou použít, aby představili systematickým a zřetelným způsobem návrh zařízení, jeho konstrukci, údržbu, provoz a likvidaci. EMS zahrnuje rovněž organizační strukturu, odpovědnosti, postupy, procesy a zdroje pro vývoj, implementaci, udržování, aktualizaci a sledování environmentální politiky. Ekologické Manažerské Systémy jsou nejefektivnější a nejúčinnější, pokud tvoří nedílnou část celkového řízení a provozu zařízení.

V Evropské Unii se mnoho organizací dobrovolně rozhodlo implementovat ekologické manažerské systémy založené na EN ISO 14001 nebo na evropském ekologickém manažerském a auditorském systému EMAS. EMAS zahrnuje požadavky manažerského systému EN ISO 14001, ale dodatečně zdůrazňuje právní shodu, environmentální působení a účast zaměstnanců; požaduje rovněž externí ověření manažerského systému a platnosti veřejného environmentálního prohlášení (v EN ISO 14001 vlastní prohlášení je alternativní k externímu ověření).

Zatímco oba standardizované systémy (EN ISO 14001:1996 a EMAS) a nestandardizované systémy („vyrobené na objednávku“) v principu berou organizaci jako celek, tento dokument má užší přístup, nezahrnuje veškeré činnosti organizace např. s ohledem na jejich výrobky a služby, vzhledem ke skutečnosti, že celek, spadající pod Směrnici IPPC, je zařízení (definované článkem 2).

Ekologický manažerský systém (EMS) pro zařízení IPPC může obsahovat následující prvky:

- (a) definici environmentální politiky
- (b) plánování a stanovení úkolů a cílů
- (c) implementaci a uvádění postupů do provozu
- (d) kontrolu a korekci působení
- (e) přehled řízení
- (f) příprava pravidelného environmentálního prohlášení
- (g) ověření certifikační organizací nebo externím EMS auditorem
- (h) návrh úvah postupu při likvidaci zařízení po skončení jeho životnosti
- (i) vývoj čistších technologií
- (j) porovnání postupů a výrobků s úspěšnou konkurencí (benchmarking)

Popis těchto prvků je popsán detailněji dále. Pro přesnější informace o prvcích (a) až (g), které jsou obsaženy v EMAS, se doporučuje čtenáři odkaz na literaturu dále uvedenou.

(a) definice environmentální politiky

Vrcholový management je zodpovědný za environmentální politiku pro zařízení a zajištění, že:

- je přijatelná vzhledem ke své povaze, rozsahu a environmentálním dopadům
- zahrnuje závazky k prevenci a kontrole znečišťování životního prostředí
- zahrnuje závazek splnit odpovídající požadavky legislativy a předpisů, týkajících se životního prostředí, a dalších požadavků předepsaných dané organizaci
- poskytuje systém pro vydávání a aktualizaci environmentálních úkolů a cílů
- je zdokumentována a jsou s ní seznámeni zaměstnanci
- je přijatelná pro veřejnost a další zainteresované organizace

(b) plánování, např.:

- postupy pro identifikaci environmentálních aspektů zařízení za účelem stanovení těch činností, které mají nebo musí významné dopady na životní prostředí a udržovat tyto informace aktuální
- postupy pro identifikaci přístupu k legislativním a dalším požadavkům, které musí organizace splnit a které se vztahují k environmentálním aspektům jejich činností

- stanovení a ověření zdokumentovaných environmentálních cílů a úkolů, berouce do úvahy právní a další požadavky a pohled zúčastněných stran
- stanovení a pravidelná aktualizace environmentálního manažerského programu včetně určení odpovědnosti za splnění úkolů a cílů pro každou relevantní funkci a hladinu, jakož i prostředky a časový harmonogram, pro jeho dosažení

(c) implementace a uvádění postupů do provozu

Je důležité mít místní systémy, které zajistí, že postupy budou známy, pochopeny a jsou v souladu, takže účinné environmentální řízení zahrnuje:

(i) strukturu a zodpovědnost

- definování, zdokumentování a komunikační vazby, odpovědnosti a oprávnění, které zahrnují jmenování jednoho specifického představitele managementu
- poskytnutí základních zdrojů pro implementaci a kontrolu environmentálního systému řízení včetně lidských zdrojů a speciálních dovedností, technologií a finančních zdrojů.

(ii) výcvik, povědomí a kompetence

- identifikace požadavků na výcvik, aby se zajistilo, že personál, jehož práce může významně ovlivnit dopady na životní prostředí, má odpovídající výcvik

(iii) komunikace

- stanovení a udržování postupů pro vnitřní komunikaci mezi různými úrovněmi a funkcemi v zařízení, jakož i postup, které podporují dialog s vnějšími zainteresovanými subjekty, a postupy pro získání, zdokumentování a tam, kde je pro to důvod, navázání odpovídající komunikace s vnějšími zainteresovanými subjekty.

(iv) účast zaměstnanců

- zapojení zaměstnanců do nastaveného procesu pro dosažení vysoké úrovně environmentálního výkonu použitím vhodných forem účasti jako je systém návrhů nebo kolektivní práce na projektech nebo komise pro životní prostředí.

(v) dokumentace

- stanovení a udržování aktuálních informací, v listinné nebo elektronické podobě, které popisují klíčové prvky manažerského systému a jejich interakce a nasměrování k odpovídající dokumentaci

(vi) účinná kontrola procesu

- adekvátní kontrola procesů při všech stavech provozu, tj. příprava, najíždění, běžný provoz, odstávka a provoz za mimořádných podmínek
- identifikace klíčových parametrů výkonu a metod pro měření a kontrolu těchto parametrů (např. průtok, tlak, teplota, složení a množství)
- zdokumentování a analýza mimořádných provozních podmínek pro identifikaci zdrojů příčin a následně jejich vyhledání, aby se zajistilo, že se události nebudou znova opakovat (toto lze usnadnit „kulturou bez výčitek“, ve které je identifikace příčin důležitější než prisouzení výčitek jednotlivcům)

(vii) program údržby

- stanovení strukturovaného programu pro údržbu, založeného na technických popisech zařízení, normách, atd., jakož i programu odstraňování jakýchkoliv poruch a následků

- podpora programu údržby vhodnými systémy záznamů a diagnostickým testováním
- jasné přisouzení odpovědnosti za plánování a provádění údržby

(viii) nouzová připravenost a odezva

- stanovení a udržování postupů k identifikaci potenciálu pro odezvu na nehody a nouzové situace a pro prevenci a omezení dopadů na životní prostředí, které mohou být s nimi spojeny

(d) kontrola a opravná akce:

(i) monitorování a měření

- stanovení a udržování zdokumentovaných postupů pro monitorování a měření na pravidelném základě klíčových parametrů provozu a aktivit, které mohou mít významný dopad na životní prostředí, včetně záznamu informací pro sledování výkonu, odpovídajících provozních kontrol a souladu s environmentálními úkoly a cíly zařízení (*viz též referenční dokument Monitorování emisí*)
- stanovení a udržování zdokumentovaných postupů pro periodické vyhodnocení souladu s příslušnou environmentální legislativou a vyhláškami

(ii) opravná a preventivní akce

- stanovení a udržování postupů pro definici odpovědnosti a pravomoci pro zacházení a zkoumání nesouladu s povolenými podmínkami, dalšími právními požadavky, jakož i s úkoly a cíly, přijetím akce k omezení jakýchkoliv způsobených dopadů a pro zahájení a dokončení opravné a preventivní akce, které jsou vhodné pro daný rozsah problému se zvažovaným dopadem na životní prostředí.

(iii) záznamy

- stanovení a udržování postupů pro identifikaci, uchování a uložení čitelné, identifikovatelné a sledovatelné environmentální záznamy, včetně záznamů o výcviku a výsledcích auditů a prověrek.

(iv) audit

- stanovení a udržování (a) programů a postupů pro periodické environmentální manažerské auditů, které zahrnují diskusi se zaměstnanci, kontrolu provozních podmínek a zařízení a prohlídku záznamů a dokumentace, které vyústí v písemnou zprávu, které mohou být prováděny částečně nebo úplně zaměstnanci (vnitřní audit) nebo externími organizacemi (externí audit), kteří stanoví cíl auditu, frekvenci a metodologii, jakož i odpovědnosti a požadavky na provádění auditu a hlášení výsledků, aby se ověřilo, zda environmentální manažerský systém je v souladu s plánovaným uspořádáním a zda byl implementován a zda je udržován.
- dokončení auditu nebo jeho cyklu, pokud možno v intervalech ne delších než tři roky v závislosti na povaze, rozsahu a komplexnosti činností, významnosti spojené s environmentálními dopady, důležitostí a naléhavostí problémů nalezených předchozím auditem a historií environmentálních problémů - komplexnější činnosti s významnějšími environmentálními dopady jsou častěji auditovány.

- zajištění vhodných místních mechanismů pro záruku, že výsledky auditu jsou sledovány

(v) periodické vyhodnocení souladu s legislativou

- přehled souladu s aplikovanou environmentální legislativou a podmínkami environmentálních povolenek vydané pro zařízení
- dokumentace vyhodnocení

(e) ověření managementem, např.

- ověření, prováděné vrcholovým managementem v intervalech, který stanoví environmentální manažerský systém, aby zajistil jeho pokračující vhodnost, adekvátnost a účinnost
- zajištění, že nezbytné informace jsou shromažďovány, aby dovolily managementu provádět toto vyhodnocení
- dokumentace ověření

(f) příprava pravidelného environmentálního prohlášení

- příprava environmentálního prohlášení, které věnuje zvláštní pozornost získaným výsledkům ve srovnání s jeho environmentálními úkoly a cíly. Provádí se pravidelně – počínaje jednou za rok, pak méně často v závislosti na významu emisí, produkci odpadů, apod. Je považováno za informaci, potřebnou pro zainteresované subjekty, a je veřejně dostupné (např. elektronická publikace, knihovny, apod.)

Po vydání prohlášení provozovatel může použít relevantní existující ukazatele účinnosti a zajišťuje, že byly vybrány, aby:

- daly přesné ocenění provozu zařízení
- byly pochopitelné a jednoznačné
- dovolily z roku na rok srovnání odhadu vývoje environmentální účinnosti zařízení
- dovolily vhodné porovnání s daným sektorem, národním a místním označením
- dovolily porovnání s příslušnými právními požadavky

(g) ocenění certifikační organizací nebo externím EMS auditorem

- manažerský systém, provedený audit a environmentální prohlášení, pokud bylo prověřeno a ohodnoceno akreditovanou certifikační organizací nebo externím EMS auditorem, může zvýšit důvěryhodnost systému

(h) návrh úvah postupu při likvidaci zařízení po skončení jeho životnosti

- bere do úvahy environmentální dopad z eventuálního ukončení provozu zařízení již ve stádiu návrhu nového zařízení a předem činí likvidaci jednodušší, čistější a lacinější
- likvidace zařízení může mít environmentální rizika pro kontaminaci půdy (a spodních vod) a vyprodukuje velké množství pevných odpadů. Preventivní techniky jsou specifické pro daný proces, ale obecně mohou zahrnovat:

- rušení struktur uložených pod zemí
- začlenění prvků, které usnadní demontáž
- volba úložišť, které by mohly být snadno dekontaminovány
- použití konfigurace zařízení, které minimalizuje zachycené chemikálie a usnadňuje jejich vypouštění nebo vyplachování
- navrh pružných jednotek, které umožňují postupné uzavírání

vi. používání biodegradabilních a recyklovatelných materiálů tam, kde je to možné

(i) vývoj čistších technologií

- ochrana životního prostředí může být významným rysem jakéhokoliv návrhu provozních činností, prováděných provozovatelem, jelikož techniky, včleněny do návrhu v raném stádiu projektu, jsou jak účinnější, tak levnější. Vývoj čistších technologií může například probíhat při výzkumu a vývoji nebo v rámci studií. Úprava může být prováděna současně tam, kde je to vhodné, spolu s uvedením do provozu jinými provozovateli nebo výzkumnými institucemi v odpovídajícím oboru.

(j) benchmarking, např.

- provádění systematického a pravidelného porovnání s příslušným oborem, národními a místními oceněními, včetně energetické účinnosti a činnostmi pro úspory energií, volby vstupních surovin, emisí do ovzduší a vod (např. použitím Evropského Registru znečišťujících látek, EPER), spotřeby vody a tvorby odpadů.

Standardizované a nestandardizované EMS

EMS může mít formu standardizovaného nebo nestandardizovaného („vyrobeného na objednávku“) systému. Implementace a náležitost k mezinárodně uznávanému systému, jako je EN ISO 14001:1996, může dát větší důvěryhodnost k systému zvláště, pokud subjekt provádí vnější verifikaci. EMAS poskytuje dodatečnou důvěryhodnost následkem komunikace s veřejností pomocí veřejného prohlášení a mechanismu, který zaručuje soulad s danými právními předpisy. Avšak nestandardizované systémy mohou být v principu stejně účinné za předpokladu, že jsou správně navrženy a dodržovány.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Zavedení a náležitost k EMS zaměřuje pozornost provozovatele na environmentální výkon zařízení. Zvláště údržba a soulad se správnými výrobními postupy za normálních a mimořádných situací a provázané odpovědnosti by měly zajistit, že zařízení dodrží přidělené limity a že jsou vždy splněny environmentální úkoly a cíle.

Environmentální manažerské systémy obvykle zajišťují kontinuální zlepšování environmentální účinnosti zařízení. Čím slabší je výchozí pozice, tím lze očekávat významná vylepšení již v krátké době. Pokud zařízení již mělo dobrou celkovou environmentální účinnost, systém pomáhá provozovateli udržovat vysokou úroveň účinnosti.

Příčné vlivy

Environmentální manažerské techniky jsou navrženy tak, aby demonstrovaly celkový dopad na životní prostředí, což je v souladu s integrovaným přístupem Směrnice IPPC.

Provozní údaje

Nejsou uváděny specifické informace.

Aplikovatelnost

Prvky, výše popsané, lze aplikovat na všechna zařízení IPPC. Účel (např. podrobnost) a povaha EMS (standardizovaný nebo nestandardizovaný) jsou obecně vztahovány k povaze, velikosti a komplexnosti zařízení a rozmezí dopadů na životní prostředí.

Ekonomika

Je velice obtížné přesně stanovit náklady a ekonomický přínos zavedení kvalitního EMS. Řada studií na toto téma je uvedena v dalším textu, avšak jsou to pouze příklady a jejich výsledky nejsou zcela vypovídající. Pravděpodobně nejsou reprezentativní pro celý sektor v rámci EU a takto by s nimi mělo být pozorně zacházeno.

Švédská studie, provedená v roce 1999, zjistila celkem 360 ISO-certifikovaných a EMAS-registrovaných společností ve Švédsku. Na základě oslovení 50% výše uvedených organizací lze mimo jiné konstatovat:

- náklady na zavedení a provozování EMS jsou vysoké, ale ne nezdůvodnitelné, zejména v případě malých společností. Očekává se, že se náklady v budoucnu sníží.
- vyšší stupeň koordinace a integrace EMS s ostatními manažerskými systémy se zdá být možnou cestou ke snížení nákladů
- polovina ze všech environmentálních úkolů a cílů udává návratnost během jednoho roku na úsporách a/nebo zvýšeném výnosu
- největší objem úspor se získal na snížené spotřebě energií, zpracování odpadů a vstupních surovin
- většina ze společností si myslí, že jejich pozice na trhu byla zvýrazněna díky EMS.

V některých členských státech se snížily poplatky, pokud bylo zařízení certifikováno.

Řada studií² ukazuje, že existuje inverzní vztah mezi velikostí společnosti a náklady na zavedení EMS. Podobný inverzní vztah existuje pro návratnou periodu investovaného kapitálu. Oba prvky zahrnují v sobě méně přijatelný vztah náklady – výnosy pro zavedení EMS vzhledem k větším společnostem.

Podle švýcarské studie průměrné náklady na zavedení a provozování ISO 14001 se mohou měnit:

- pro společnost o 1-49 zaměstnancích: 44000 Euro na zavedení EMS a 11000 Euro na jeden rok jeho provozování
- pro společnost o více jak 250 zaměstnancích: 252000 Euro na zavedení EMS a 106000 Euro na jeden rok jeho provozování

Tyto průměrné představy nezbytně nepředstavují skutečné náklady pro danou průmyslovou oblast, protože náklady jsou rovněž silně závislé na řadě významných položek (znečišťující látky, spotřeba energie,..) a na komplexnosti studovaného případu.

² E.g. Dyllick and Hamschmidt (2000,73), uvedených v Klemisch H. a R.Holger, Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung, KNI Papers 01/02. January 2002, p.15. Clausen J., M.Keil and M.Jungwirth.. The State of EMAS in EU. Eco-Management as Tool for Sustainable Development – Literature Study, Institute for Ecological Economy Research (Berlin) and Ecologic – Institute for International and European Environmental Policy (Berlin).2002,p.15.

Nedávná německá studie (Schaltegger, Stefan a Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen – der aktuelle Stand der Praxis*, February 2002, p.106) udává následující náklady na EMAS v různých odvětvích.

Náklady na zavedení (Euro):

minimálně	18750
maximálně	75000
průměr	50000

Náklady na ověřování (Euro):

minimálně	5000
maximálně	12500
průměr	6000

Studie německého Institute for Entrepreneurs (Unternehmerinstitut/ Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefragung – Öko – Audit in der mittelständischen Praxis – Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn) podává informaci o průměrných úsporách, dosažených EMAS za rok a průměrnou roční návratností. Např. náklady na implementaci ve výši 80000 Euro ušetří 50000 Euro za rok, což odpovídá návratnosti asi jeden a půl roku.

Prvotní náklady, vztahující se k verifikaci systému, mohou být odhadnuty z příručky vydané Mezinárodním akreditačním fórem (www.iaf.nu).

Důvody pro implementaci

Environmentální systémy řízení mohou poskytovat výhody, například:

- Lepší porozumění environmentálních aspektů společnosti
- Zlepšení podkladů pro rozhodování
- Lepší motivace personálu
- Další příležitosti pro snížení provozních nákladů a zlepšení kvality produktu
- Zlepšení environmentálního stavu
- Lepší image společnosti
- Nárůst atraktivity pro zaměstnance, zákazníky a investory
- Nárůst důvěry orgánů státní správy
- Lepší vztah s mimovládními organizacemi

Příklady závodů

Výše popsané znaky od (a) do (e) jsou prvky EN ISO 14001:1996 a European Community Eco-Management a Audit Scheme (EMAS), kdežto znaky (f) a (g) jsou specifické pro EMAS. Tyto dva standardizované systémy jsou aplikovatelné v mnoha IPPC zařízeních. Například 357 organizací v rámci chemického průmyslu EU (NACE kód 24) bylo registrováno EMAS v červnu 2002, většina z nich provozuje IPPC zařízení.

Environmentální agentura Anglie a Walesu provedla v roce 2001 ve Velké Británii průzkum mezi IPC (předchůdce IPPC) zařízeními. Ukázalo se, že 32% respondentů mělo certifikaci ISO 14001 (což odpovídá celkem 21% všech IPC zařízení) a 7% bylo mělo certifikaci EMAS. Všechny cementárny ve Velké Británii (okolo 20) jsou certifikovány ISO 14001 a většina je

registrována EMAS. V Irsku, kde je zavedení EMS vyžadováno v IPC povolení, má odhadem 100 až přibližně 500 povolených zařízení zavedeno EMS podle ISO 14001, ostatních 400 zařízení zvolilo nestandardizovaný EMS.

Referenční literatura

(Nařízení (EC) No 761/2001 Evropského parlamentu a rady povolující dobrovolnou účast organizací ve Společenství environmentálních systémů řízení (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, <http://www.iso.ch/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>;

(EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)

12.1.2 Návrh zařízení

Popis

Provozní nádoby jsou vybaveny odvodem plynů, aby se zabránilo natlakování nádoby. Tyto odvody jsou též používány ke snížení tlaku a proplachování zařízení během stavů nouze a především pro údržbu. Obvykle jsou odvody plynů spojeny se zařízením na kontrolu emisí do ovzduší, vyjma hlavních odvodů, které vzhledem k velkým průtokům prochází koncovým čistícím zařízeními.

Aby se zabránilo únikům z hlavních odvodů plynů, jsou používány pojistné membrány spolu s bezpečnostními ventily. Tlak mezi pojistnou deskou a bezpečnostním ventilem je monitorován kvůli detekci jakýchkoliv úniků. Jestliže je bezpečnostní ventil napojen na spalovací pec, pojistné průtržné desky nejsou nutné.

Technické příspěvky k prevenci a minimalizaci fugitivních emisí látek, znečišťujících ovzduší, zahrnují:

- použití ventilů se spodním nebo dvojitým těsněním nebo stejně účinné zařízení. Dále ventily jsou speciálně vyžadovány pro vysoce toxické látky.
- magneticky řízené nebo zapouzdřené pumpy s dvojitým těsněním s kapalnou bariérou
- magneticky řízené nebo zapouzdřené kompresory nebo vakuové pumpy s dvojitým těsněním s kapalnou bariérou
- magneticky řízené nebo zapouzdřená míchadla s dvojitým těsněním s kapalnou bariérou
- minimalizaci počtu přírub (napojení)
- účinná plynová těsnění
- uzavřené systémy odběrů vzorků
- odvádění kontaminovaných tekutých odpadů v uzavřených systémech
- sběr odfuků plynu

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Prevence a redukce emisí VOC.

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné pro všechny procesy.

Ekonomika

Závisí na situaci, implementace může vést k různým nákladům. Údaje jsou založeny na odhadu klíčových nákladů výrobce polyethylenu.

	Mechanické těsnění	Magneticky řízené	Předem připravené	Dvojitě těsnění + kapalná bariéra
Pumpy	100	120-170	130-170	130-250
Kompresory	100	N/A	N/A	120
Míchadla	100	120-150	120-150	130-250

Tabulka 12.2: Náklady na návrh zařízení

V závislosti na konkrétní situaci implementace může vést k různým nákladům. Údaje jsou založeny na odhadu výrobce polyethylenu.

	Jednoduché zařízení		Adaptace stávajícího zařízení	
	Návrh čerpadla bez BAT	Návrh čerpadla dle BAT	Snadné nahrazení	Obtížné nahrazení
Náklady na nákup pumpy	100	140	140	140
Náklady na instalaci	160	160	100	200
Základní a detailní návrh	40	50	40	100
Demontáž stávající pumpy	0	0	20	60
Celkem	246	246	300	500
Poměr nákladů	1,0	1,17	1,00	1,67

Poznámka: Poměr nákladů je vztažen na porovnání nákladů mezi první kolonkou a odpovídající kolonkou

Tabulka 12.3: Náklady na implementaci nové pumpy

Důvody pro implementaci

Environmentální a bezpečnostní důvody.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[1, APME,2002, 2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.3 Fugitivní odhad ztráty a měření

Popis

Dobry fugitivni odhad měření a opravný program vyžaduje přesný výpočet složek a vytvoření databáze. V databázi jsou složky klasifikovány jako např. typ, servis a provozní podmínky pro identifikaci prvků s nejvyšším potenciálem k fugitivním ztrátám a k usnadnění aplikace faktorů průmyslových standardních úniků. Zkušenost ukázala, že odhad odvozený od těchto standardních faktorů, může vést k přecenění celkových fugitivních emisí ze zařízení. Přesnější odhad se získá, pokud dostupné složky jsou získány certifikovanou technikou (např. USEPA 21), která identifikuje zdroje jako „únik“ nebo „bez úniku“ podle předem stanovené hladiny. Procento uniklé versus neuniklé složky jsou aplikovány k vylepšení celkového hodnocení fugitivních odhadů ztráty.

Přesné výsledky lze rovněž získat, pokud se použijí specifické korelace, které byly získány z řady srovnatelných zařízení.

Další informace lze nalézt v LVOC BREF, kapitola 5.3.1.3.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Popsanými prostředky je optimalizována údržba nebo program oprav zařízení, což vede k redukcí emisí VOC.

Příčné vlivy

Nejsou příčné vlivy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné pro všechny procesy.

Ekonomika

Náklady na program měření fugitivních emisí je odhadován na 20000 až 30000 EUR. Program je založen na ročním měření, týkajícího se 25% všech přírub + přírub opravených v předešlém roce. (Náklady by se mohly záviset na typu výroby a počtu instalovaných přírub).

Důvody pro implementaci

Implementace je zdůvodněna environmentálními, jakož i ekonomickými důvody, aby se snížily emise monomerů a/nebo rozpouštědel.

Příklady zařízení

Příkladem evropských závodů pro specifické korelace množství VCM a EDC fugitivních emisí a emisí z uzavřeného plynojemu je SolVin v Jemeppe, Belgie.

Literatura

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002] [9, ECVM, 2004, 10, ECVM, 2001].

12.1.4 Monitoring a údržba zařízení

Popis

Databáze složek a servisu poskytuje základ pro rutinní monitoring a program údržby (M&M) nebo detekci úniku a program oprav (LDAR). Rychlost uniklých složek je ověřována obvykle analyzátozem organických látek. Uniklé složky jsou identifikovány kvůli opravě a budoucímu monitoringu. Časem je možné sestavit seznam priorit a persistentních kritických složek, dovolující zaměření údržbových prací a/nebo vylepšení projektu.

Další informace lze naléznout v LVOC BREF a MON BREF.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Optimalizací údržby a monitoringem jsou snižovány emise VOC.

Příčné vlivy

Nejsou příčné vlivy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné pro všechny procesy.

Ekonomika

Náklady na aplikování LDAR jsou:

- 4,5 EUR/(měření) bod v prvním roce (náklady na zmapování emisních bodů, vytvoření LDAR programu, měření emisí, ohlášení emisí před a po opravách, měření podruhé (po provedených opravách).
- 2,5 EUR/(měření) bod v následujících letech

Důvody pro implementaci

Implementace je zdůvodněna environmentálními, jakož i ekonomickými důvody, aby se snížily emise monomerů a/nebo rozpouštědel.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné podrobnosti.

Literatura

[2, APME, 2002, 3, APME,2002]

12.1.5 Snížení emisí tuhých znečišťujících látek

Popis

Vzduch, používaný pro pneumatickou dopravu pelet a v odprašovacích jednotkách, obsahuje prach a částice. Hustota polymeru ovlivňuje tvorbu prachu a částic. Obecně vyšší hustota polymeru povede k větší tvorbě prachu, zatímco nižší hustota polymeru zvyšuje schopnost vytvářet částice. Prach je potencionálně emitován, pokud jsou částice obsaženy ve výrobku nebo odpadním polymeru. Následující techniky a dobrá provozní praxe, které snižují emise prachu a které jsou považovány za BAT:

- hustá doprava je účinnější pro prevenci emisí prachu než řídká doprava
- co největší možné snížení rychlosti v řídké dopravě
- snížení tvorby prachu v dopravních cestách pomocí povrchu a vlastního uspořádání dopravních cest
- použití cyklónů a/nebo filtrů v odprašovacích jednotkách. Použití textilních filtrů je účinnější zejména pro jemný prach
- použití mokrých praček

Další informace lze nalézt v CWW BREF (viz kapitola 3.5.3.2).

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí tuhých znečišťujících látek.

Příčné vlivy

Požadavek na energii způsobenou tlakovým rozdílem.

Provozní údaje

Pro hustší dopravu jsou investiční náklady o 15% vyšší než pro řídkou dopravu. Spotřeba energie je vyšší pro řídkou dopravu vzhledem k vyššímu tlakovému spádu/ vyšší rychlosti. Aplikace husté nebo řídké dopravy závisí na výrobku. Řídká doprava se nedoporučuje na výrobky citlivé na tření a hustá doprava není vhodná pro výrobky, které jsou náchylné ke tvorbě sraženin.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální a právní.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné podrobnosti.

Literatura

[2, APME, 2002, 3, APME,2002]

12.1.6 Minimalizace odstávek zařízení a opětovného najíždění

Popis

Zlepšenou provozní stabilitou (pomocí počítačovým monitoringem a kontrolními systémy) a spolehlivostí zařízení se minimalizuje potřeba odstávek a opětovného najíždění na minimum. Nouzovým odstávkám lze časem zabránit identifikací odchylek, které mají za následek řízené odstavení provozu.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Minimalizací odstávek, včetně nouzových odstávek, a opětovného najíždění jsou sníženy emise tuhých znečišťujících látek a VOC.

Příčné vlivy

Nejsou příčné vlivy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné pro všechny procesy.

Obecně aplikovatelné

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Implementace je zdůvodněna environmentálními, jakož i ekonomickými důvody, aby se snížily emise monomerů a/nebo rozpouštědel.

Příklady zařízení

Literatura

[2, APME, 2002, 3, APME,2002]

12.1.7 Ochranné systémy

Popis

Emise, uvolňované během najíždění, odstávek a nouzových zastavení výroby jsou zachycovány v ochranném systému, který zabrání jejich úniku do životního prostředí. Zachycený materiál, kterým mohou být nezreagovaný monomer, rozpouštědla, polymery, atd., jsou recyklovány nebo, tam kde je to možné použity jako palivo, např. v případě polymerů nedefinovatelné kvality.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Ochranou před emisemi z reaktoru je zabráněno úniku tuhých znečišťujících látek a uhlovodíků do životního prostředí.

Příčné vlivy

Ochranný materiál lze zpátky recyklovat do výroby a/nebo použít jako palivo.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné pro všechny procesy s výjimkou vysokotlaké výroby polyethylenu.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Implementace je zdůvodněna environmentálními, jakož i ekonomickými důvody, aby se snížily emise monomerů a/nebo rozpouštědel.

Příklady zařízení

Literatura

[2, APME, 2002, 3, APME,2002]

12.1.8 Prevence vzniku odpadních vod

Popis

Systémy technologických a odpadních vod v zařízení jsou vyrobeny antikoročních materiálů a navrženy tak, aby zabránily únikům a snížily na minimum riziko úniku z podzemního potrubí. Pro usnadnění kontroly a oprav na nových a modifikovaných zařízeních jsou instalovány průtokové vodní sběrné systémy:

- nadzemní potrubí a pumpy
- potrubí, umístěná v kanálech, které umožní kontrolu a opravu

Opatření proti znečištění vody zahrnují oddělené průtokové sběrné systémy pro:

- kontaminovanou technologickou vodu
- potencionálně kontaminovanou vodu z úniku a jiných zdrojů, včetně chladicí vody, povrchové vody, apod.
- nekontaminovanou vodu

Další informace lze nalézt v LVOC BREF a CWW BREF.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Zlepšení řízení a kontroly odpadních vod.

Příčné vlivy

Nejsou příčné vlivy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné pro všechny procesy, vyrábějící polymery, avšak výměna odděleného sběrného systému ve starém zařízení může být komplexní.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální a ekonomické.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[11, EVCM, 2002, 13 International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002, 27, TWG Comments, 2004]

12.1.9 Následné zpracování znečištěného vzduchu z dokončovací části a výdechů z reaktoru

Popis

Termické a katalytické spalování jsou techniky k odstranění VOC ze znečištěného vzduchu, pocházejícího z dokončovací části a výdechů z reaktoru. Další možností je zavedení proudu vzduchu do pece, pokud existuje tato možnost.

Potřeba zpracovat odpadní plyny z dokončovací části závisí na obsahu VOC ve výrobku, pocházející z vytlačování. Tabulka 12.4 ukazuje přehled různých koncových technik pro odstranění VOC:

Technika	Účinnost odstranění	Spotřeba energie	Emise CO ₂
Redukce emisí ve zdroji	100%	0	0
Shromažďování a spalování v peci jako palivo	90-95%	šetří	0
Shromažďování a katalytické nebo termické spalování	95-99%	vyšší	vyšší
Shromažďování a spalování na fléře	70-90%	vyšší	vyšší

Tabulka 12.4: Účinnost a příčné vlivy technik odstranění VOC

Další informace lze nalézt v CWW BREF, LVOC BREF a ESM BREF.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Redukce emisí VOC.

Příčné vlivy

Použití termického nebo katalytického spalování zvýší spotřebu energií a emisí CO₂.

Provozní údaje

Jestliže kalorická hodnota plynu je vyšší než 11 MJ/Nm³, je účinnost fléry 98 – 99%.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Nepoužívají se, pokud jsou přítomny chlorované sloučeniny. Chlorované sloučeniny jsou již odstraněny z odpadních plynů stripováním nebo kondenzačními technikami během.

Termická oxidace se používá ke snížení emisí VOC téměř ze všech zdrojů, včetně výduchů z reaktoru, destilačních výduchů, provozu s rozpouštědly a operací prováděných v pecích, sušičkách a vypalovacích pecích. Může se použít i pro malé změny průtoku, avšak při velkých změnách je nutno použít hořák (fléru). Spotřeba paliva může být vysoká, pokud se spaluje odpadní plyn s nízkým obsahem, takže termické jednotky jsou vhodnější pro malé provozy s průměrným až vysokým obsahem VOC.

Katalytická oxidace je používána ke snížení emisí z různých stacionárních zdrojů. Hlavním zdrojem emisí VOC je odpařování rozpouštědla a katalytická oxidace je v širokém měřítku používána v mnoha průmyslových odvětvích.

Ekonomika

Pro zařízení na výrobu polyolefinů jsou investiční náklady na termickou oxidaci, včetně sběrného systému, asi 3 až 6 miliónů EUR na jednu linku (100 až 200 kt/rok PE). Pokud je dostupné zařízení náklady se pohybují 1 až 2 milióny EUR.

Důvody pro implementaci

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[3, APME, 2002, 8, European Commision, 2003, 19, ESIG, 2003]

12.1.10 Systém spalování (fléra)

Popis

Hlavním zdrojem diskontinuálních emisí při výrobě polymerů je reaktorový systém. Diskontinuální emise z reaktorového systému se vyskytují při najíždění (např. proplachování), odstavování a nouzové odstávce.

K odstranění diskontinuálních emisí se používá systém spalování (fléra). Systémy spalování se vyznačují vysokou účinností, typem hořáků a nástřikem páry, což vede ke snížení tvorby kouře a následných emisí.

Odpadní proud, který je veden na fléru, může obsahovat:

- plynné uhlovodíky vznikající při najíždění a odstávce
- proud ethylenu
- páry uhlovodíků z přechodové proplachovací sekce

Uhlovodíky, které jsou zavedeny na fléru, jsou minimalizovány následujícími prostředky:

Proud z vyplachování plynných uhlovodíků během najíždění a odstávky:

- snížení pro vyčištění uhlovodíků použitím dusíku, aby se odstranil kyslík před najetím jednotky

Proud ethylenu:

- recyklace lehkých uhlovodíků do výroby
- použití proplachovacího ethylenu jako paliva
- instalace separátní destilační čistící jednotky pro odstranění inertů a vyšších uhlovodíků

Posledně jmenovaná technika nemůže vyvolat kompletní spálení, ale může zredukovat emise.

Páry uhlovodíků z přechodové proplachovací sekce:

- uhlovodíky mohou být většinou odstraněny v uzavřeném systému čištění dusíkem/kondenzačním systémem.

Další zdroj informací lze naléznout v CWW BREF.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Pomocí spalování (fléry) je zabráněno úniku tuhých znečišťujících látek a uhlovodíků z reaktoru do životního prostředí.

Příčné vlivy

Spalování má za následek zvýšení emisí CO₂. Hluk, pocházející z fléry, je rovněž důležitým aspektem.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné pro všechny procesy s výjimkou vysokotlaké výroby polyethylenu a výroby PVC s plyny obsahujícími chlor. Fléry jsou vhodnější pro spalování menšího množství odpadních plynů.

Ekonomika

Celkové náklady podle řady polymeračních jednotek se pohybuje mezi 3 až 5 milióny EUR.

Důvody pro implementaci

Nejsou dostupné.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[2, APME, 2002, 3, APME,2002]

12.1.11 Použití elektrické energie a páry z kogeneračních jednotek

Popis

Typická kogenerační jednotka se skládá z motoru, parní turbíny nebo spalovací turbíny, které řídí generátor elektrického proudu. Tepelný výměník na odpadní teplo využívá odpadní teplo z motoru a/nebo spaliny k výrobě horké vody nebo páry. Kogenerace vyrábí určité množství elektrické energie a tepla se spotřebou paliva menší o 10% až 30%, než když se vyrábí elektřina a teplo zvlášť.

Kogenerace je obvykle instalována, pokud zařízení používá vyrobenou páru, nebo kde je k dispozici dodávána pára. Vyrobená elektřina je buď použita v zařízení nebo prodána [27, TWGComments,2004].

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Celková účinnost využití paliva je až 90%.

Příčné vlivy

Použitím kogenerace se sníží nejen náklady na energii, ale rovněž se snižují emise škodlivin při výrobě energií.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Použití kogeneračních systémů není použitelné jen pro velké odběratele energií, jak je uvedeno v tabulce 12.5.

Pokud je to požadováno, musí být možné zdroje v blízkosti zařízení.

Jednotka	Elektrická energie	Výroba elektřiny	Účinnost (%)	
			Výroba tepla	Celková kogenerace
Malé plynové motory	10 – 500 kW	20 – 32	50	74 – 82
Velké plynové motory	500 – 3000 kW	26 – 36	50	76 – 86
Dieselovy agregáty	10 – 3000 kW	23 – 38	50	73 – 88
Malé plynové turbíny	800 – 10000 kW	24 – 31	50	74 – 81
Velké plynové turbíny	10 – 20 MW	26 – 31	50	78 – 81
Parní turbíny	10 – 100 MW	17 – 34	-	-

Tabulka 12.5: Energetická účinnost kogeneračních systémů o různé velikosti

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Ekonomické a environmentální.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[1, APME, 2002, 3, APME, 2002, 7, California Energy Commision, 1982]

12.1.12 Využití tepla exotermních reakcí pro výrobu nízkotlaké páry

Popis

Uvolněné reakční teplo lze použít pro výrobu nízkotlaké páry pro účely předehřevu (např. trubkové procesy), jiné využití v zařízení nebo jako dodávku externímu uživateli.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení spotřeby energie.

Příčné vlivy

Nejsou známy příčné vlivy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Tuto techniku lze aplikovat v různých procesech, ale hlavně je používána na integrovaných místech, kde je vyrobená pára dostupná zákazníkům.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Ekonomické a environmentální.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

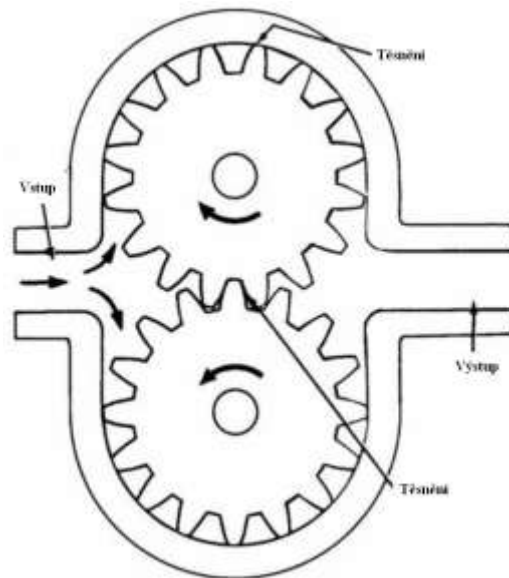
Literatura

[2,APME, 2002]

12.1.13 Použití zubového čerpadla namísto nebo v kombinaci s protlačovacím lisem

Popis

Zubová čerpadla, schématicky znázorněná na obr. 12.1, jsou energeticky účinnější při výrobě pelet než protlačovací lisy. Požadavek na roztavení polymerů a účinnou disperzi aditiv v roztaveném polymeru může však omezit použití zubových čerpadel.



Obrázek 12.1: Schématické znázornění zubového čerpadla

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Zubová čerpadla mají menší spotřebu energie než protlačovací lis.

Příčné vlivy

Nejsou známy příčné vlivy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Tuto techniku lze použít tam, kde jsou již polymery roztaveny. Peletizace polymeru je občas prováděna po smíšení.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Ekonomické.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[2, APME, 2002]

12.1.14 Směšovací extruze

Popis

Menší spotřebou energie se vyznačuje směšovací extruze. Online směšování je dávana přednost před offline směšováním, protože v případě offline extruze je požadováno další tavení, volba rovněž závisí na požadavcích trhu.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení spotřeby energie.

Příčné vlivy

Nejsou známy příčné vlivy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Obecně použitelné. Peletizace PVC se provádí po smíšení.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Další informace nebyly zaslány.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002]

12.1.15 Opětovné využití nebezpečných odpadů

Popis

Vhodná celková opatření pomáhají k předcházení nebo snížení množství odpadů ze zařízení na výrobu polymerů, která obsahují odpadní rozpouštědlo, odpadní olej, polymerní vosky, čisticí činidla a zbytky katalyzátorů.

Odpadní rozpouštědla a oleje lze použít jako nástřík do krakovací jednotky nebo jako palivo. V některých případech koncentrované polymerní vosky lze prodat jako vedlejší výrobek. Použití čistících činidel může být minimalizováno regenerací a prodlouženou životností. Obecně nová generace katalyzátorů má dostatečně vysokou účinnost, takže zbytky katalyzátorů, které mohou zůstat v polymeru, jsou minimální.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Minimalizace odpadů a využití energie.

Příčné vlivy

Nejsou známy příčné vlivy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Závisí na typu odpadu vzniklého procesem. Směrnice o spalování odpadů stanovuje požadavky na spalování a monitoring, které mohou být složité ve stávajících zařízeních.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Další informace nebyly zaslány.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[2,APME, 2002, 3,APME, 2002]

12.1.16 Proplachovací systémy

Popis

Technologie proplachování je součástí dopravy materiálu a čistící technologie. Při proplachování je obsah potrubí vytěsněn uzavřenou těsnící ucpávkou (prasátko), čímž se téměř veškerý obsah vytěsní z potrubí. Proplachování je nejčastěji řízeno plynnou hnačí látkou (např. stlačený vzduch). Hlavními součástmi průmyslové proplachovací jednotky jsou:

- prasátko
- potrubí k prasátku s ventily
- vložení prasátka a vyložení prasátka
- dodávka hnací látky
- kontrolní systém

Proplachování lze aplikovat v různých umístěních, např.

- mezi nádobami ve výrobním zařízení
- výrobní zařízení – zásobní nádrž
- zásobní nádrž – plnicí zařízení

Získaný příspěvek pro životní prostředí

- podstatně menší spotřeba čistících činidel
- nižší množství proplachovací vody
- snížení ztrát výrobku

Příčné vlivy

Nejsou známy příčné vlivy.

Provozní údaje

Závisí na konkrétním zařízení.

Aplikovatelnost

Široký rozsah aplikací, zvláště atraktivní je pro dlouhá potrubí, zařízení s více výrobky a pro vsádkové operace.

Ekonomika

Konvenční systém	100 m potrubí, průměr 3 palce		EUR
	EUR	Proplachovací systém	
	Investiční náklady (10 let životnosti)		
Materiál trubky		Materiál trubky	
Konstrukce		Konstrukce	
Ventily, příruby		Ventily, příruby, tlaková nádoba	
Celkem	65000	Celkem	105000
	Provozní náklady		
Čistící prostředek			
Jedno vyplachování		3 prasátka, jedno 250 Euro	
Odpad výrobku		údržba	
Uložení odpadu a čistícího činidla		bez proplachování	
Celkem	14000		3250

Tabulka 12.6: Porovnání nákladů na konvenční a proplachovací systémy potrubí

Důvody pro implementaci

- možná automatizace, úspora času při ručním vyprazdňování
- nižší náklady

Příklady zařízení

Zařízení DSM na výrobu nenasycených polyesterů, Schoonebeek, NL

Literatura

[12, Hiltcher, 2003]

12.1.17 Úprava odpadních vod

Popis

Dostatečně velká vyrovnávací nádrž na vstupu do čistírny odpadních vod zaručuje stabilní provoz čističky tím, že poskytuje konstantní vstupní průtok.

Vyrovnání působí rovněž jako rezervoár (zásobní nádrž) pro odpadní vody, které nesplňují maximální koncentrační limity před vypuštěním. Tyto odpadní vody jsou vedeny zpátky do vyrovnávací nádrže pro opětovnou úpravu.

Složení odpadních vod lze též ustálit, pokud je reaktor pro vsádkovou výrobu (např. PVC) správně vyčištěn s cílem snížení množství odpadních vod.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Konstantní kvalita odpadních vod vedoucí ke konstantnímu provozu čistírny odpadních vod.

Příčné vlivy

Nejsou známy příčné vlivy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Lze aplikovat na všechny výroby PVC, ESBR a výroby, které produkují odpadní vody.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální, zdravotní a bezpečnostní důvody.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[11, EVCM, 2002, 13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002, 27, TWG Comments, 2004]

12.1.18 Biologické čištění odpadních vod

Popis

Existují různé techniky úpravy odpadní vody: biologická úprava, denitrifikace, odstranění fosforu, sedimentace, flotace, atd. V závislosti na druhu odpadní vody, jejím složení a provozu zařízení je většina technik vybrána k úpravě odpadní vody.

Hlavní částí čistírny odpadních vod je aerobní úprava aktivovaným biologickým kalem. Zařízením může být určený závod v místě výroby polymeru nebo externí městská čistírna odpadních vod. Hlavní zařízení čistírny odpadních vod obsahují:

- vyrovnávací nádrže, pokud již nejsou instalovány v předchozích zařízeních
- směšovací stanice, kde jsou přidávána a smíchána neutralizační a flokulační činidla (obvykle vápenné mléko a/nebo minerální kyseliny, síran železnatý). Je třeba zabránit úniku pachových látek, zachycený vzduch je odváděn k dalšímu zpracování.
- primární čičič, ve kterém se odstraní vločky. Je třeba zabránit úniku pachových látek, zachycený vzduch je odváděn k dalšímu zpracování.
- systém s aktivovaným kalem, např.:
 - aerační bazén s přívodem kalu s eventuální úpravou odpadního vzduchu
 - uzavřené reakční zásobníky (např. biologická věž) s plynovým potrubím spojená se zařízením na úpravu odpadních plynů
 - nitrificační/denitrifikační stupeň (volitelný) a odstranění fosforečnanů
- volitelný střední čičič, kde se provozuje druhý stupeň aerobního biologického stupně s recyklací kalu
- konečný čičič s recyklací kalu a odvodem kalu k další úpravě (pískový filtr, zařízení MF nebo UF)
- volitelné další zpracování k odstranění zbytkového COD, např. úprava pomocí UV nebo stripovací kolonou
- volitelné další zpracování za konečným čičičem, např. flotace vzduchem
- volitelné zpracování kalu, např.:
 - vyhnívací nádrže
 - zahušťovače kalu
 - odvodnění kalu
 - spalování kalu

- a nebo další ekvivalentní technologie úpravy odpadní vody.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Příčné vlivy

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Provozní údaje

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Aplikovatelnost

Lze aplikovat na všechny výroby, které produkují odpadní vody.

Ekonomika

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Důvody pro implementaci

Environmentální důvody.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[8, European Commision 2003, 36, Retzlaff, 1993]

12.2 PE techniky

12.2.1 Vratné kompresory

Popis

Ztráty těsněním ve vícestupňových kompresorech, používaných v jednotkách na výrobu vysokotlaké polyethylenu, nastávají během sání v nízkotlakém stupni. Plynné emise jsou vedeny na fléru, pokud to systém umožňuje.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Minimalizace emisí VOC z kompresorů.

Příčné vlivy

- Snížení nákladů na monomer (recyklace)
- Snížení spotřeby energie (regenerační techniky)
- Spalování má za následek vyšší emise CO₂.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelný pro vysokotlaké LDPE procesy.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Tato technika snižuje emise ze zařízení (recyklace spotřeby monomerů).

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[31, UBA, 2004]

12.2.2 Zachycování odplynů z vytlačovacích lisů

Popis

Odplyny z extruze při výrobě LDPE jsou bohaté na monomery. Odsáváním výparů při extruzi se sníží obsah monomerů. Odplyny jsou shromažďovány a zpracovány v termickém oxidačním zařízení.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí VOC z extruze.

Příčné vlivy

Výrobou nízkotlaké páry se sníží energetická spotřeba zařízení.

Provozní údaje

Účinnost redukce je > 90%.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální a právní důvody.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[31, UBA, 2004]

12.2.3 Emise z dokončování a skladování produktu

Čerstvě peletizovaný materiál, pocházející z extruze a peletizace, ještě obsahuje zbytkové monomery, komonomery a/nebo rozpouštědla. Proto snížení emisí těchto sloučenin může probíhat během peletizace, třídění a sušení a v prvním stupni skladování pelet v tzv. směšovacích silech. Pelety vstupují do těchto sil při relativně vysoké teplotě (40 až 60°C), což podporuje vznik emisí uhlovodíků. Tyto emise lze snížit minimalizací množství uhlovodíků v polymerech, vstupujících do sekce extruze/ skladování, odtěkání pod vakuem během extruze polymeru a následným vyčištěním odpadního vzduchu ze směšovacích sil.

Ke snížení emisí VOC při výrobě polyetylenových granulátů lze vzít do úvahy následující techniky a faktory:

12.2.3.1 Snížení obsahu uhlovodíku v polyethylenu při extruzi

Popis

V závislosti na typu výroby polyethylenu lze identifikovat několik způsobů ke snížení zbytkového obsahu uhlovodíků:

- vysokotlaký způsob výroby polyethylenu - provoz v nízkotlaké separační nádobě (LPS) při minimálním tlaku snížením rozdílů tlaků v tzv. nízkotlaké recyklační sekci mezi LPS a sáním pomocného kompresoru, což udržuje stabilní tok polymeru do extrudéru.

- výroby v plynné fázi a v suspenzi (HDPE a LLDPE) - aplikací uzavřených systémů s proplachováním dusíkem lze odstranit monomery a/nebo rozpouštědla z částic polymeru. Odstraněný polymer lze shromažďovat a poté odstranit v termickém oxidačním zařízení
- výroba LLDPE v roztoku - odtěkání z polymeru při nízkém tlaku a/nebo pod vakuem.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí VOC z výrobních sil.

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Viz výše.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Další informace nebyly zaslány.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[2,APME, 2002]

12.2.3.2 Optimalizace stripování při výrobě v suspenzi (PP,HDPE)

Popis

Deaktivace a stripování se provádí v míchaném vyvíječi páry, čímž se zlepši homogenita a doba kontaktu s párou.

V následné kondenzaci je stripovaný monomer regenerován a po vyčištění recyklován zpátky do výroby. Než byly instalovány v recyklačních jednotkách vyvíječe páry, byly odpadní plyny spalovány na fléře.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

- Snížení obsahu monomeru ve výrobku
- Recyklace monomeru zpět do výroby, snížení emisí CO₂

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

- Obsah monomeru ve výrobku je snížen o 75%
- Asi 10 kg monomeru na tunu výrobku je recyklováno zpátky do výroby

Aplikovatelnost

Obecně lze aplikovat na všechny výroby, používající stripování.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[31, UBA, 2004]

12.2.3.3 Kondenzace rozpouštědla

Popis

Rozpouštědlo, odpařované v sušárně s fluidním ložem, nebo pocházející z odstředivky při výrobě HDPE v suspenzi, je zkondenzováno a recyklováno zpátky do výroby.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí uhlovodíků.

Příčné vlivy

Nebyly identifikovány.

Provozní údaje

Nejsou k dispozici.

Aplikovatelnost

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Příklady zařízení

Mnoho zařízení.

Literatura

[2, APME, 2002]

12.2.3.4 Výběr rozpouštědla a komonomeru při výrobě PE

Popis

Rozpouštědlo se používá jako nosič katalyzátoru nebo pro dávkování iniciátorů nebo jako reakční ředidlo pro procesy v suspenzi nebo roztoku, zatímco komonomer je používán pro seřízení hustoty polymery ve finálním produktu. Obecně platí, že těkavější uhlovodíková rozpouštědla a komonomer lze snadněji oddělit z polymeru. Je zde však několik praktických omezení:

- volba komonomeru - volba komonomeru je určena konečným produktem, požadovanými vlastnostmi a cílovou hodnotou výrobku.
- volba rozpouštědla pro výrobu LLDPE v roztoku - výroba v roztoku je používána k dosažení vyššího stupně LLDPE skrz použití 1-hexénu nebo 1-oktenu jako komonomeru. Tyto komonomery jsou kompatibilní s uhlovodíkovými rozpouštědly v rozsahu C₆ až C₉, používaných v reaktorech. Komonomery s nižším bodem varu a/nebo rozpouštědla jsou v principu možné, ale mohly by vyžadovat vyšší provozní tlak v reaktoru, a tudíž více energie, aby zabránily fázovému rozdělování a udržely jednofázové podmínky.
- volba rozpouštědla pro výrobu LLDPE v plynné fázi - použití 1-butenu jako komonomeru má za následek velmi nízkou zbytkovou hladinu uhlovodíku v polymeru, dávkovaného na extruzi. Avšak použití 1-hexénu jako komonomeru (k vylepšení kvality výrobku) a/nebo použití zahušťujících rozpouštědel (pro zlepšení produktivity zařízení a spotřeby energie) bude zvyšovat zbytkový obsah uhlovodíku.
- volba rozpouštědla pro výrobu HDPE v suspenzi - obecně těkavější rozpouštědlo pro suspenzi je snáz odstranitelné, avšak výše vroucí rozpouštědla vyžadují komplexnější systém zahušťování/rekuperace. Kromě toho konstrukce zařízení (provozní jednotky a provozní tlak) může omezit použití rozpouštědel s nízkým bodem varu v rozsahu C₄ až C₆.

- volba rozpouštědla pro vysokotlakou výrobu polyethylenu - rozpouštědla jsou používána jako nosič iniciátorů, aby se usnadnil stabilní nástřik používaného iniciátoru. Obecně lze použít dva typy rozpouštědel při výrobě vysokotlakého polyethylenu, zejména nízkovroucí uhlovodíková rozpouštědla v rozsahu C₇ až C₉ a vysokovroucí rozpouštědla v rozsahu C₁₀ až C₁₂. Nízkovroucí rozpouštědla usnadňují odstranění uhlovodíku z výrobku, ale vedou k vyšším úrovním nárůstu v recyklačních systémech ethylenu. Vysokovroucí rozpouštědlo je mnohem obtížněji odstranitelné z polymeru, ale snadněji kondenzuje v recyklačních proudech a to povede k nižším hladinám v recyklačních systémech.. Čistý vliv na hladinu zbytkového rozpouštědla by mohl být neutrální. Dobrou zkušeností při výrobě polyethylenu vysokotlakým způsobem se ukázala minimalizace použití uhlovodíkových rozpouštědel, které udržují stabilní nástřik do reaktoru. Operace ve větším měřítku pomáhají snížit spotřebu rozpouštědla, a tím zbytkovou hladinu rozpouštědla v polymeru.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Nízkovroucí rozpouštědla a činidla pro suspenzi lze snadněji odstranit s menší spotřebou energie z výrobku, což vede ke snížení emisí VOC při skladování.

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Viz výše. Pro některé speciální výrobky, jako je PP pro filmy kondenzátorů, jsou používány méně těkavá rozpouštědla, aby zajistila požadovanou kvalitu produktu.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Další informace nebyly zaslány.

Příklady zařízení

Nebyly předloženy žádné další podrobnosti.

Literatura

[2, APME, 2002]

12.2.3.5 Odtěkání během extruzních kroků při výrobě LDPE a LLDPE

Popis

Tato technika, nazývaná též odplynění při extruzi, je používána k odstranění uhlovodíků ve výše uvedených procesech, ve kterých je výrobek podroben extruzi, počínaje roztavenou formou, např. roztok LLDPE a vysokotlaký LDPE. Tato technika vyžaduje rozsáhlý extrudér, jelikož polymer musí být komprimován, odsáván pod vakuem a potom opět komprimován pro finální peletizaci. Výpary uhlovodíků jsou vedeny do systému vakuu/práčka. Látky, které nezkondenzují, převážně ethylen jsou vedeny na fléru, kvůli riziku nežádoucí kontaminace s kyslíkem.

Za účelem udržení dostupnosti nebo kvality výrobku musí obdobné vytlačovací lisы bez odtěkání zabránit vniknutí kyslíku a zablokování odplynění. Pro zajištění provozu vytlačovacích lis s odtěkáním je nutno zpracovat správný návrh vytlačovacího lisu.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

- Snížení emisí VOC při skladování. Např. obsah VOC v roztoku LLDPE 10-15% rozpouštědla je snížen na 500 ppm při extruzi s odtěkáním.
- Nižší spotřeba zdrojů (monomer, katalyzátor, palivo, elektřiny).

Příčné vlivy

- Odtěkání během extruze dovoluje odvedení plynů ze sil bez jejich následného zpracování
- Odtěkání během extruze zabraňuje použití dodatečného paliva pro zpracování odpadních plynů s nízkým obsahem
- Dobu odvětrání v silech lze snížit o 20 až 30% oproti normálnímu času, resp. v určitých případech lze odvětrání zcela zabránit
- Zvýší se bezpečnost zařízení následných za extruzí
- Komonomery a rozpouštědla jsou shromažďována v podtlakovém systému a jsou obvykle dopraveny do spalovny nebo do vysoké pece (rozdíl v teplotě)
- Bez ohledu na odplynění ethylen je další potenciální výhodou vytlačovacího lisu efektivní snížení koncentrace vysoce vroucích uhlovodíků. Odplyněné polymery produkují například méně emisí během zpracování na konvertorech.

Vlastnosti výrobku může ovlivnit tvorba gelu, která se zvýší pronikáním kyslíku a tvorbou příčně orientovaného polymeru ve vakuovém systému.

Provozní údaje

Referenční jednotka používá dvě linky vyrábějící LDPE (homopolymery, jakož i kyselinu methakrylovou). Obě linky byly doplněny na počátku devadesátých let a v roce 1996 extruzí s odtěkáním. Odtěkané složky byly zpracovány na místě British Petroleum.

Čas odvětrání v silech se snížil pod 50%.

Na rozdíl od odplynění ethyleny hlavní výhodou odplynění při extruzi je účinné snížení vyšších těkavých uhlovodíků. Takovéto odplyněné polymery mají značně nižší emise během dalšího zpracování.

Další zařízení udává obsah monomerů v kopolymeru EVA (příklad daný pro 28% stupeň VA) s a bez zařízení na odtěkání (viz tabulka 12.7):

	Ethylen (ppm)	Vinyl acetát (ppm)
Se zařízením na odtěkání	150	1500
Bez zařízení na odtěkání	1700	6200

Tabulka 12.7: Obsah monomeru v kopolymeru EVA s a bez použití zařízení na odtěkání

Jestliže provozní nebo jiné problémy vyžadují odstranění vakua, může to vést k přechodnému nárůstu emisních hladin.

Aktuálně uváděné maximální kapacity vytlačovacího lisu s odtěkáním je 250 kt/rok.

Aplikovatelnost

- Aplikovatelné pro LDPE, ale též pro LLDPE.
- Pokud je to nezbytné, vhodné i pro HDPE.

Ekonomika

Srovnání variabilních provozních nákladů pro vytlačovací lis s odplyněním versus úprava čistého vzduchu přes regenerativní termickou oxidační jednotku je uvedeno v tabulce 12.8. Kalkulace je založena na ceně elektrické energie 0,05 EUR/kWh a ceně paliva 0,0162 EUR kWh.

Provozní náklady v EUR/ tuna výrobku	A	B
Elektrická energie – extrudér	3	3,9
Elektrická energie – odvětrání sila	0,5	0,0
Elektrická energie – spalovací zařízení	0,2	0,0
Palivo pro spalování	0,3	0,0
Rutinní údržba	0,4	0,5
Celkové náklady	4,4	4,5
A Extrudér bez odtěkání		
B Extrudér s odtěkáním		

Tabulka 12.8: Provozní náklady na tunu homopolymeru (2 MFI) s (B) a bez (A) extruze s odtěkáním

Porovnání nákladů, založených na variabilních provozních nákladech pro LDPE homopolymer ukazuje, že extruze s odtěkáním a úprava čistým vzduchem přes regenerativní termickou oxidační jednotku vede k podobným provozním nákladům.

Příklad pro provozní náklady s a bez extruze s odplyněním pro kopolymer udává tabulka 12.9.:

Provozní náklady v EUR/ tuna výrobku	A	B
Elektrická energie – extrudér	3	3,65
Elektrická energie – odvětrání síla	0,5	0,70
Elektrická energie – spalovací zařízení	0,2	0,00
Palivo pro spalování	0,3	0,00
Elektrická energie – vakuové pumpy	0,00	0,23
Ztráta ethylenu	0,15	0,00
Ztráta vinyl acetátu	0,32	0,00
Rutinní údržba	0,15	0,31
Celkové náklady	6,64	4,89
A Extrudér bez odtěkání		
B Extrudér s odtěkáním		

Tabulka 12.9: Provozní náklady na tunu kopolymeru s (B) a bez (A) extruze s odtěkáním

Porovnání nákladů je založeno na vyhodnocení, provedeném v roce 2000, pro retrofit existujícího zařízení LDPE/EVA. Různé technologie v zařízení mohou vést k různým nákladům.

Porovnávaný běžný vytlačovací lis s délkou 12 D (D = průměr spirály) potřebuje na rozdíl od vytlačovacího lisu s odplyněním dalších 8 D délky k vestavbě odplyňovací sekce.

Pro modifikaci polymeru chemickou reakcí může extrudér s odtěkáním poskytnout kapacitu na míchání, aby se dispergovaly aditiva, a odstranění nežádoucích vedlejších produktů, které vzniknou reakcí. Běžný extrudér by vyžadoval druhý krok, což by zvýšilo náklady asi o 0,40 EUR/ kg.

Důvody pro implementaci

Ekonomické a environmentální důvody jsou:

- Účinná redukce zbytkového monomeru, komonomerů a rozpouštědel ve výrobku
- Výrazně nižší emise během dalšího zpracování

Příklady zařízení

BP v Kolíně nad Rýnem, Německo

AT-Plastics v Edmontonu, Kanada

Sabic at Geleen, Holandsko

Dow at Terneuzen, Holandsko

Dow at Leuna, Německo

V současné době 13 společností provozuje 30 extrudérů s odtěkáním v zařízeních LDPE. Většina těchto extrudérů jsou jednoduché šroubovitě extrudéry s kapacitou až 35 t/ hod.

Literatura

[2, APME, 2002, Pfleiderer, 2004, 27, TWGComments, 2004] [46, TWG Comments, 2005]

12.2.3.6 Termická oxidace pro úpravu vzduchu ze sil

Popis

Při výrobě LDPE polymer stále ještě obsahuje rozpuštěný monomer. Odplynění sil je často používáno ke shromažďování monomerů a následnému odstranění v termické nebo katalytické oxidační jednotce.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí monomeru ze sil.

Příčné vlivy

Snížení spotřeby energie využitím energie.

Provozní údaje

Snížení emisí monomeru o 10%.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné pro vysokotlakou výrobu LDPE.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Legislativní a environmentální důvody.

Příklady zařízení

Borealis, Schwechat, AT.

Literatura

[31, UBA, 2004]

12.2.4 Zvýšení koncentrace polymeru v reakčním systému na nejvyšší možnou míru

Popis

Zvýšením koncentrace polymeru v reaktoru je optimalizována celková energetická účinnost výrobního procesu.

- vysokotlaká výroba polyethylenu

Vyšším tlakem lze dosáhnout maximálního přestupu tepla, avšak vlastnosti výrobku a koncentrace polymeru v reaktoru jsou na sobě nezávislé. Požadované kvality výrobku se tudíž dosáhne při co možná maximální konverzi ethylenu.

- výroba v roztoku

Maximální koncentrace polymeru při výrobě v roztoku je funkcí maximální teplotní kapacity katalytického systému, kapacity odvodu tepla a maximálně dosažitelné provozní viskosity.

- výroba v plynné fázi

Obecně nejsou žádná omezení, týkající se fluidních a homogenních teplotních podmínek, udržovaných v reakčním systému.

Energie na recyklaci se sníží zlepšením odvodu tepla přidáním kondenzovatelného rozpouštědla a/nebo komonomeru do reakčního systému (tzv. „kondenzační způsob“)

- výroba HDPE v suspenzi

Maximální viskozita suspenze omezuje maximální koncentraci pevného polymeru uhlovodíkovém rozpouštědle. Suspenze musí být udržována ve stavu pro dopravu. V závislosti na distribuci částic to znamená, že obvyklá koncentrace pevných látek musí být udržována mezi 30 – 35 hm. %.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Zvyšuje energetickou účinnost.

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Další informace nebyly zaslány.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Ekonomické a environmentální důvody.

Příklady zařízení

Další informace nebyly zaslány.

Literatura

[2,APME, 2002]

12.2.5 Dodávka výrobku v původním tvaru částic

Popis

Obecně se aplikuje pro výrobky v plynné fázi nebo v suspenzi, ale byla nalezena omezená aplikace vzhledem k nízké objemové hustotě, která zvyšuje náklady na skladování a dopravu, průmyslovou hygienu a bezpečnostní opatření (možná exploze prachu). Na druhé straně velkoobjemová dodávka výrobku minimalizuje obalový materiál.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Není třeba obalového materiálu.

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Použitelné pro výroby v suspenzi a v plynné fázi.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Další informace nebyly zaslány.

Příklady zařízení

Další informace nebyly zaslány.

Literatura

[2,APME, 2002, 3,APME, 2002]

12.2.6 Uzavřené chladicí systémy

Popis

Zařízení na výrobu polyethylenu mají malou spotřebu vody. Voda se používá na výrobu páry (vysokotlaká výroba), v chladicích věžích a na chlazení systému na výrobu pelet. Pro snížení spotřeby vody jsou zařízení vybavena uzavřeným chladicím okruhem. Některá zařízení, situovaná na pobřeží nebo v deltě řek, mají chlazení průtoková.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení spotřeby vody.

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Ekonomické a environmentální důvody.

Příklady zařízení

Další informace nebyly zaslány.

Literatura

[2,APME, 2002, 3,APME, 2002]

12.3 PS techniky

Techniky, uvedené v tabulkách 12.11 až 12.12, byly ohodnoceny podle schématu uvedeném v tabulce 12.10 [3,APME, 2002].

Ocenění	Ocenění účinnosti, %	Provozní náklady/rok, EUR/tuna VOC	Pořizovací náklady, EUR/tuna VOC
Nízké	< 30	< 1000	< 22000
Střední	30 – 70	1000 – 5000	22000 – 100000
Vysoké	> 70	> 5000	> 100000

Tabulka 12.10: Schéma ocenění technik snižování emisí při výrobě PS

12.3.1 GPPS

Emise	Vhodná technika	Náklady	Účinnost	Poznámka
Plynné				
Skladování	Minimalizace hladiny změn	L	M	Pouze pro integrovaná místa
	Vyvažování plynových linek	M	M	Pro přilehlé zásobníky
	Pohyblivá víka	H	H	Pouze pro velké zásobníky
	Instalované kondenzátory	H	H	
	Instalace odvodů plynů pro čištění	H	H	
Provozní zařízení	Zachycování odfuků	H	H	
Pevné částice	Peletizace	H	M	Závisí na typu a velikosti
	Filtry	H	M	
	Hydrocyklóny	H	M	
Peletizér	Sběr a úprava	H	M	
Kapalné				
Vyplachování	Použití jako topný olej nebo do spalovny	M	H	
Odpadní vody	Biologická úprava*	L	H	
Pevné odpady**				
Nebezpečný a komunální odpad	Minimalizace množstvím dobrým tříděním	L	M	
	Odvoz k externímu odběrateli	M	H	
Techniky řízení		M	H	

Tabulka 12.11: Techniky používané při výrobě GPPS

12.3.2 HIPS

Emise	Vhodná technika	Náklady	Účinnost	Poznámka
		Plynné		
Skladování	Minimalizace hladiny změn	L	M	Pouze pro integrovaná místa Pro přilehlé zásobníky Pouze pro velké zásobníky
	Vyvažování plynových linek	M	M	
	Pohyblivá víka	H	H	
	Instalované kondenzátory	H	H	
	Instalace výduchů pro čištění	H	H	
Systém rozpouštění	Cyklón k separaci dopravovaného vzduchu	M	M	Vysoké náklady pro retrofit
	Systém pumpování o vysoké koncentraci	H	H	
	Kontinuální systém rozpouštění	L	M	
	Vyvažování plynových linek	M	M	
	Instalace výduchů pro čištění	H	M	
Provozní zařízení	Kondenzátory	H	H	Závisí na typu a velikosti
	Zachycování odfuků	H	H	
Pevné částice	Peletizace	H	M	Závisí na typu a velikosti
	Filtry	H	M	
	Hydrocyklóny	H	M	
Peletizér	Sběr a úprava	H	M	
		Kapalné		
Vyplachování	Použití jako topný olej nebo do spalovny	M	H	
Odpadní vody	Biologická úprava*	L	H	
		Pevné odpady**		
Nebezpečný& komunální odpad	Minimalizace množství dobrým tříděním	L	M	
	Odvoz k externímu odběrateli	M	H	
Techniky řízení		M	H	

* existující zařízení

**pouze nevýznamná množství

Tabulka 12.12: Techniky používané při výrobě HIPS

12.3.3 EPS

Emise	Vhodná technika	Náklady	Účinnost	Poznámka
		Plynné		
Skladování	Minimalizace hladiny změn	L	M	Pouze pro integrovaná místa
	Vyvažování linek s plynem	M	M	Pro přilehlé zásobníky
	Pohyblivá víka	H	H	Pouze pro velké zásobníky
	Instalované kondenzátory	H	H	
	Instalace výdechů pro čištění	H	H	
Plnění organického reaktoru	Potrubí pro výpary	L	H	[46, TWGComments, 2005]
	Instalace výdechů pro čištění mimo zařízení (regenerativní teplotní oxidisér)	M	H	
Emise pentanu po polymerizaci	System adsorpce/desorpce/fléra	H	H	Dodatečná účinnost zvyšuje náklady až exponenciálně
		Kapalné		
Vyplachování	Použití jako topný olej nebo do spalovny	M	H	
Odpadní vody	Úprava*	L	H	
		Pevné odpady**		
Nebezpečný& komunální odpad	Minimalizace množství dobrým tříděním	L	M	
	Odvoz k externímu odběrateli	M	H	
Techniky řízení		M	H	

Tabulka 12.13: Techniky používané při výrobě EPPS

12.4 PVC techniky

12.4 PVC techniky

12.4.1 Prevence emisí ze skladovacích zařízení

Popis

Suroviny pro VCM jsou obvykle dodávány potrubím z blízkého výrobního zařízení do skladovacích zásobníků VCM. Tyto zásobníky musí být konstruovány a udržovány tak, aby se zabránilo únikům a následnému znečištění půdy a vodstva. VCM je alternativně skladován:

- v podchlazených zásobnících při atmosférickém tlaku nebo
- v tlakových zásobnících při teplotě okolí

Odpadní plyny se vyskytují pouze, když je zaveden nadbytek inertního plynu (obvykle dusík) nebo při přivádění odpařeného VCM, pocházejícího ze stáčení. Emisím lze zabránit, pokud se zásobníky opatří:

- vymrazovacími refluxními kondenzátory nebo
- propojením do systému regenerace VCM nebo vhodného čistícího zařízení

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Zabránění emisím VCM při skladování..

Příčné vlivy

Příčné vlivy nebyly identifikovány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Použitelné pro všechny výroby PVC.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální důvody.

Příklady zařízení

Zařízení splňující dobrovolné závazky ECVCM.

Literatura

[11, EVCVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.2 Prevence emisí ze stáčecích zařízení VCM

Popis

Emise VCM během stáčení mohou pocházet z rozpojování potrubních spojení, pokud VCM mezi spoji před rozpojením není odsát. Je třeba přijmout opatření pro vypláchnutí spojů (inertním plynem) do regenerace VCM nebo ke spalování.

Zařízení pro stáčení pouze z autocisteren, železničních cisteren nebo lodí jsou vybaveny zařízením na zpětné odsávání par, které zabraňují únikům plynné fáze z mobilních zásobníků a udržují plněný i vyprazdňovaný zásobník VCM v (tlakové) rovnováze.

Musí být přijata opatření, aby zabránila jakémukoliv zvýšení obsahu kyslíku, aby se zabránilo tvorbě vinyl polyperoxidů během skladování .

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Zabránění emisím VCM při vyskladňování.

Příčné vlivy

Příčné vlivy nebyly identifikovány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Použitelné pro všechny výroby PVC.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální důvody.

Příklady zařízení

Zařízení splňující dobrovolné závazky ECVm.

Literatura

[11, ECVm, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.3 Prevence emisí z polymerace

Popis

Jakýkoliv zbytkový VCM, který zůstane v reaktoru před jeho otevřením, by mohl být bez dodatečných opatření emitován do životního prostředí, ať už to je mezi každou druhou nebo každou padesátou várkou. Proto před otevřením reaktoru se provede jeho odplynění a propláchnutí parou.

Konečná úroveň emisí je určena kombinací četností otevírání a účinností proplachování parou. Postupy pro účinné snížení zbytkového VCM z reaktorů jsou následující:

- snížením četnosti otevírání reaktoru
- odtlakování reaktoru odplyněním VCM do regenerace
- vypouštěním kapalného obsahu do uzavřených nádob
- vyplachováním a čištěním reaktoru vodou
- odvodem této vody do stripovacího systému
- propařováním a/nebo proplachováním reaktoru inertním plynem k odstranění zbytků VCM, dopravou plynů do regenerace VCM. Lze rovněž vzít v úvahu použití odsávání..

Během odplynování je třeba věnovat zvláštní péči omezování pění a zastavení pění na výstupu z autoklávu. Toto je prováděno pečlivým řízením rychlosti otevírání ventilu, což je kontrolováno počítačem. Během odplynování je tvorba pěny též omezována přidávkem chemických činidel pro potlačení tvorby pěny. V zařízeních E-PVC musí být instalovány systémy pro zachycení obsahu jakéhokoliv latexu, opouštějícího reaktor při odvodu. Latex je buď zaveden do latexového stripovacího systému nebo do systému odpadních vod.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Zabránění emisím VCM z reaktoru.

Příčné vlivy

Příčné vlivy nebyly identifikovány [27, TWGComments, 2004].

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Použitelné pro všechny výroby PVC.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Hygienické a environmentální důvody.

Příklady zařízení

Zařízení splňující dobrovolný závazek ECVM.

Literatura

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.4 Odplynění

Popis

Nízký obsah VCM v suspenzi nebo latexu se získá stripováním parou při vhodné kombinaci teploty, tlaku, doby zdržení a maximalizací poměru povrchu volného latexu k celkovému objemu latexu.

Maximální doba zdržení a použitá teplota, které lze použít, jsou určeny tepelnou degradací PVC a náklonností latexu koagulovat. Nejnížší tlak a celková nejvyšší rychlost stripování je určena jak tendencí k pění, tak přenosu (přestřiku) polymeru do parního kondenzátoru a tak zanášení jeho i dalšího potrubí na výstupu ze stripovací kolony.

Účinnost stripovacího procesu je též ovlivněna distribucí velikosti částic, zvláště existencí částic o průměru 2 μ m a výše, jako je případ s mřížkami tvořenými při polymeracích v mikrosuspenzi a miniemulzi. Pro menší částice latexu jsou rychlost určujícími kroky difúze VCM z povrchu částic PVC do vodné fáze a z vodné fáze do plynné fáze. Při větších velikostech nastává změna rychlost určujícího kroku, kterou se stává difúze VCM skrz pevnou částici PVC a pak do vodné fáze.

Stripování lze rovněž provádět v samotném autoklávu, pokud je vybaven kondenzačním systémem nebo v externím stripéru ať vsádkově, kontinuálně nebo jejich kombinací. Nejúčinnějšího stripování lze dosáhnout, pokud je optimalizováno jak rozhraní plyn-polymer, tak doba stripování. Reaktory jsou obvykle konstruovány tak, aby optimalizovaly účinnost chlazení během polymerace maximalizací styčné plochy mezi kapalným obsahem a stěnami nádoby. Nepřispívá k tomu rozhraní plyn/polymer, zvláště pokud se zvětšuje objem reaktoru. Vnější kontinuální stripovací kolony jsou dobře vhodné pro stripování suspenze PVC.

Stripovací zařízení pro E-PVC lze konstruovat tak, aby maximalizovalo rozhraní plyn-latex uvedením latexu do tenkého filmu, ale je zde minimální flexibilita v době stripování, která je definována geometrií a fyzikální velikostí samotné stripovací kolony. Avšak takové stripovací kolony nejsou vždy vhodné zejména v kombinaci s kontinuální polymerizací.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

- odstranění VCM z latexu nebo suspenze
- prevence emisí do ovzduší během sušení
- prevence emisí VCM z finálního výrobku

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Obecně použitelné pro všechny výroby PVC v suspenzi a emulzi.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Hygienické, ekonomické a environmentální důvody.

Příklady zařízení

Zařízení splňující dobrovolný závazek ECVM.

Literatura

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.5 Prevence emisí prachových částic během sušení

Popis

Sušárny mají obvykle velmi vysoké průtokové rychlosti vzduchu (obvykle 10000 m³/t PVC) s nízkým obsahem VCM.

Vzhledem k rozdílu ve velikosti částic mezi emulzním a suspenzním PVC je sušený polymer odlučován ze vzduchu vícenásobnými tkaninovými (pytlovými) filtry (pro emulzní PVC) nebo v cyklónech (pro suspenzní PVC).

Tkaninové filtry jsou neúčinnějšími při odstraňování prachu, ale mohou se časem natrhnout, proto je důležité sledovat kontinuálně nebo jinak účinně obsah prachu ve vystupujícím vzduchu, aby se zaručilo, že trhлина bude včas odhalena a filtr okamžitě nahrazen. Jinou metodou pro účinné odstranění koncového prachu je mokrá vypírka [27, TWGComments, 2004].

S-PVC

Vystripovaná suspenze je obvykle, co možná nejvíce odvodněna mechanickými procesy (např. odstředování), aby se snížila spotřeba energie na sušení. Účinné sušení je potom zajištěno jedním z několika postupů v zařízení různého provedení, ale vždy s cílem optimalizovat současně teplotu, průtok vzduchu a dobu zdržení.

E-PVC

Latex je rozprašován pomocí trysek, obvykle se vzduchem jako druhým fluidem, nebo použitím rychle se otáčejícího kotouče. Ačkoliv je energeticky účinnější rozprašování kotoučem, kvůli rheologickým vlastnostem finálního plastu je málo používáno. Jsou rovněž problémy s latexem, který se zachycuje a napaluje na otáčejícím se kotouči.

Rozprašovací trysky se mohou ucpávat, pokud jsou v latexu přítomny hrubé částice PVC, a proto bývá latex často filtrován před následným sušením, aby se zajistil optimální vstup do sušárny.

Další sušící procesy jsou používány pro speciální polymery , např. koagulace latexu minerální kyselinou, odvodnění v odstředivce, následované sušením pomocí rotujícího vyhřívaného bubnu, v některých případech pod vakuem.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Zabránění emisím tuhých znečišťujících látek (prachu) při sušení.

Příčné vlivy

Příčné vlivy nebyly identifikovány [27, TWGComments, 2004].

Provozní údaje

Žádné další podrobnosti nebyly poskytnuty.

Aplikovatelnost

Použitelné pro všechny výroby E- a S-PVC.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Ekonomické a environmentální důvody.

Příklady zařízení

Žádné další podrobnosti nebyly poskytnuty.

Literatura

[11, EVCM,2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.6 Zpracování odpadních plynů z regenerace

Popis

Emise VCM z regenerace závisí na účinnosti procesu kondenzace. Pro odstranění VCM z odplynů jsou používány následující techniky:

- absorpce
- adsorpce
- katalytická oxidace
- spalování

Účinnost kondenzace závisí na řadě použitých kondenzačních kroků a v kombinaci se sníženou teplotou a tlakem, který je na konci dosažen.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

- odstranění VCM z odplynů
- zabránění emisí VCM ze systému regenerace

Příčné vlivy

Příčné vlivy nebyly identifikovány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Použitelné pro všechny výroby PVC.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Další informace nebyly zaslány.

Literatura

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.7 Prevence a omezování fugitivních emisí VCM

Popis

Hlavními zdroji emisí jsou:

- otevírání polymeračních nádob a následných zařízení pro čištění. Před otevřením je zařízení propláchnuto (inertním plynem) a/nebo propařeno a následně odplyněno . Avšak pokud zůstane jakýkoliv zbytkový VCM, v zařízení před jeho otevřením, unikne do atmosféry. Lze zvažovat i použití odsávání.
- otevření jakéhokoli zařízení do údržby přes důkladné profoukání nebo propláchnutí
- odpařování VCM, rozpuštěného ve vodním uzávěru plynojemů

Fugitivní emise jsou emise ze spojů a těsnění zařízení, které je obvykle považováno za těsné proti úniku. Obecně jsou minimalizovány vhodnými postupy, výběrem bezúnikového zařízení, instalací monitoringu VCM a rutinní kontrolou celistvosti všech příslušných těsnění. Programy detekce a oprav jsou součástí managementu ochrany zdraví, bezpečnosti práce a environmentální politiky (EMS) ve výrobních jednotkách. Jsou též nezbytné k dosažení nízkých úrovní expozice, požadovaných pro ochranu zdraví pracujících.

ECVM vyvinula následující referenční metodologie:

- pro měření a omezování fugitivních emisí (ECVM referenční metoda, Identifikace, měření a kontrola fugitivních emisí při únicích z provozních zařízení, Říjen 2004)
- pro odhad (stanovení) emisí z plynemů (ECVM referenční metoda pro odhad atmosférických emisí z plynemů, Říjen 2004, revize 2)

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení fugitivních emisí VCM.

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Použitelné pro všechny výroby PVC.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Hygienické a environmentální důvody.

Příklady zařízení

Výrobní jednotky používající metodologii, doporučenou ECVM.

Literatura

[9, EVCM, 2000, 10, EVCM, 2001, 11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.8 Prevence havarijních emisí VCM

Popis

Havarijní emise VCM se vyskytují například, jestliže reakční rychlost během polymerace přesáhne normální rozsah nouzových kontrolních limitů, jestliže obvyklá řídicí opatření selžou, musí být reakční energie uvolněna nouzovými odfuky VCM.

Dodatečná opatření pro zabránění nouzovému uvolnění VCM do atmosféry zahrnují:

- specifické kontrolní přístroje pro dávkování reaktoru a řízení provozních podmínek
- systémy chemické inhibice k zastavení reakce
- nouzovou chladicí kapacitu reaktoru
- nouzovou energii pro míchání
- instalovanou kapacitu pro řízené nouzové odplyny do regenerace VCM

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Prevence emisí VOC pro případ havarijní situace.

Příčné vlivy

Příčné vlivy nebyly identifikovány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Použitelné pro všechny výroby PVC.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Bezpečnostní a environmentální důvody.

Příklady zařízení

Obecně výrobní jednotky ECVM.

Literatura

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.5 Techniky UP

12.5.1 Technologie na zpracování odpadních plynů

Popis

Z několika zdrojů (zvláště z provozních nádrží) jsou generovány odpadní plyny, které musí být zpracovány předtím, než je zbytkový plyn emitován do atmosféry. Nejvíce používaná technika ke zpracování těchto plynů je termická oxidace.

Ovšem i další technologie jsou vhodné a rovněž používány. Např. adsorpce na aktivním uhlí pro odstranění VOC z odpadních plynů (odfuků), které mají malý průtok a obsah VOC

Dalšími příklady jsou:

- glykolové pračky používané pro zpracování odpadních plynů ze skladování maleinanhydridu a ftalanhydridu
- sublimační boxy (studené kapsy, dovolující sublimaci anhydridů, včetně systému údržby, čištění a přepracování získaného materiálu)

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí VOC z reaktoru.

Příčné vlivy

Další informace nebyly zaslány.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Obecně použitelné.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální důvody.

Příklady zařízení

DSM, Schoonebek, NL (termická oxidace)
Ashland, Benicarló, ES (bubny s aktivním uhlí)

Literatura

[5, CEFIC, 2003, 8, European Commision, 2003]

12.5.2 Technologie na zpracování kapalných odpadů

Popis

Odpadní voda při výrobě polyesterů je voda z reaktoru. Tato voda je zpracována buď přímo na místě (termickou oxidací) nebo mimo zařízení.

Kombinace spalování kapalných odpadů a odpadního plynu je nejběžnější technikou. Spalovací zařízení jsou rovněž využita pro výměnu tepla. Spalovací zařízení může využít tepelnou energii pro výrobu tepla nebo výrobu horkého oleje, který je používán pro ohřev v provozu.

Úpravu odpadních vod lze provést zpracováním reakční vody nebo jejím odvedením na biologickou čistírnu odpadních vod (WWTP).

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Odstranění VOC a COD/TOC z reakční vody.

Příčné vlivy

- Využití energie.
- Zvýšení emisí CO₂ a NO_x.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Obecně použitelné.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Literatura

[5, CEFIC,2003]

12.5.3 Biologická úprava odpadní vody

Popis

Odpadní voda při výrobě polyesterů je voda z reaktoru. Tato voda je zpracována buď přímo na místě (termickou oxidací) nebo mimo zařízení. Úpravu odpadních vod lze provést zpracováním reakční vody nebo jejím odvedením na biologickou čistírnu odpadních vod (WWTP).

Získaný příspěvek pro životní prostředí

- Odstranění VOC a COD/TOC z reakční vody
- Odstranění nebezpečných organických sloučenin bez spalování vody
- Nepoužití žádných paliv
- Žádné emise do ovzduší.

Příčné vlivy

Problémy se zápachem při transportu a na ČOV.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Závisí na složení reakční vody. Biodegradabilita musí být testována.

Ekonomika

Méně dražší než spalování vody (závisí na přepravní vzdálenosti).

Důvody pro implementaci

Environmentální a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Ashland Finland Oy, Porvoo, Finsko.

Literatura

[27, TWGComments, 2004] [46, TWGComments, 2005]

12.6 ESBR techniky

[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002]

Techniky, dále uvedené, jsou oceněny dle schématu, uvedeného v tabulce 12.13.

Emise	Vhodná technika	Náklady	Účinnost
	Plynné		
	Minimalizace hladiny změn	L	M
	Vyvažování plynových linek	M	M(H)
Skladování	Pohyblivá víka	H	H
	Instalované kondenzátory	H	H
	Instalace výdechů pro čištění	H	H
	Zlepšení nástřiku styrénu	M	M
	Zachycování odfuků ke zpracování mimo místo (obvykle spalování)	H	H
Provozní zařízení	Peletizace	H	M
Pevné částice, kaučuk v dokončovacím zařízení, prach z aditiv	Hydrocyklóny	H	M
	Zachycování pro externí zpracování (obvykle spalování)		
	Monitorování přírub, pump, těsnění, atd.	H	M
	Preventivní údržba	H	H
Difúzní (fugitivní) emise	Odběr vzorků v uzavřeném okruhu	H	H
	Zlepšování zařízení: dvojitě mechanické těsnění, ventily odolné proti úniku, lepší těsnění	H	H
	Kapalné		
Technologická voda	Recyklace zařízení	M	H
	Biologická úprava	L	H
Odpadní vody	Usazovací nádrže	L	L
	Pevné odpady		
Nebezpečný odpad	Minimalizace množství dobrým tříděním	L	M
	Odvoz k externímu odběrateli	M	H
Komunální odpad	Minimalizace množství dobrým odpadovým hospodářstvím a recyklací	L	M

Tabulka 12.14: Techniky používané při výrobě ESBR

12.6.1 Skladování

Popis

Surovina je obvykle dodávána potrubím z blízkého zařízení nebo námořního terminálu. Do některých zařízení jsou monomery dopravovány autocisternami nebo železničními cisternami. Skladovací nádrže musí konstruovány a udržovány tak, aby zabránily únikům do půdy a vodstva.

Butadien je skladován při tenzi vlastních par v kulových zásobnících, které jsou pokryty žáruvzdorným materiálem, aby se minimalizovalo riziko, pocházející z vnějšího požáru.

Styrén je ochlazován ve vnějším výměníku tepla. Oba monomery obsahují inhibitor jako terc. butylkatechol kvůli zabránění tvorby polymeru a v nejhorším případě k rozjetí polymerizační reakce.

Obecně veškeré skladovací zásobníky jsou vybaveny těsněním kvůli přetečení, které by mohlo nastat. Butadien je výjimkou. Aby se zabránilo shromažďování kapaliny nad zásobníkem a následně požáru kaluže butadienu, jsou plynné emise ze skladování butadienu zachycovány. Plynné emise ze skladování butadienu skladovány.

Další informace o skladování můžete nalézt v BREFu Skladování (ESB).

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Prevence emisí ze skladování.

Příčné vlivy

Nejsou známy.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Obecně použitelné.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Další informace nebyly zaslány.

Literatura

[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002]

12.7 Techniky výroby viskóзовých vláken

12.7.1 Uzavření spřádacích strojů

Popis

Spřádací stroje jsou jedním ze zdrojů emisí CS₂, těmto emisím lze zabránit uzavřením spřádacích strojů.

Z provozních důvodů musí být zakrytování vybaveno okny odolnými vůči úniku. Aby se zabránilo akumulaci nebezpečných a výbušných plynů, je instalován v uzavřeném stroji odsávací systém, odkud je CS₂ odváděn k dalšímu zpracování.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Minimalizace emisí CS₂ ze spřádání.

Příčné vlivy

Regenerace CS₂ snižuje množství vstupujících chemických látek.

Provozní údaje

Další informace nebyly zaslány.

Aplikovatelnost

Obecně použitelné.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Technika snižuje emise výroby a recyklací i spotřebu CS₂.

Příklady zařízení

Lenzig (Rakousko)

Literatura

[30, UBA, 2004]

12.7.2 Regenerace CS₂ kondenzací

Popis

Kondenzační systémy jsou používány pro odpadní plyn ze zvláknovacích linek, kde CS₂ ze spřádacího stroje kondenzuje, aby ho bylo možno použít v dalším procesu.

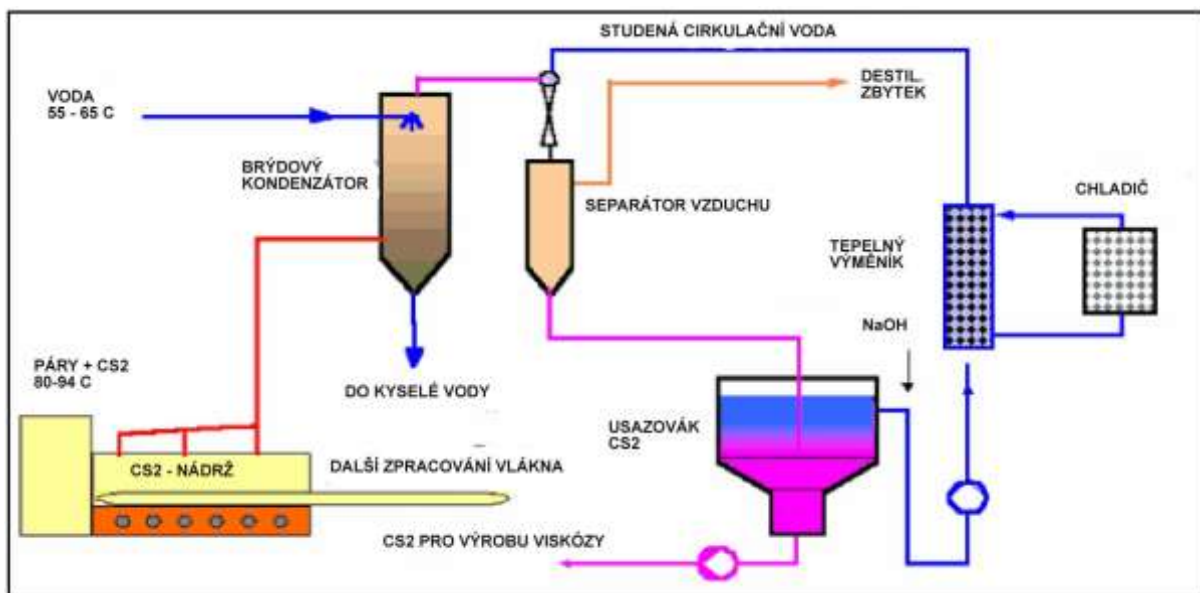
Směs páry, CS₂ a vzduchu o teplotě přibližně 95°C se odsává z boxu CS₂. Většina par z kondenzuje v chladiči smíšením s vodou. Teplota vody na výstupu z chladiče je přibližně 70 – 75°C a tentýž vodný tok proudí zpět do cirkulačního systému kyselé vody, aby se kompenzovalo množství dodávané do systému. Teplota nástřiku vody do vodního chladiče by neměla být nižší než 50°C, aby se zabránilo kondenzaci CS₂ mimo parní chladič.

CS₂ a vzduch, nasycený jeho výparů, prochází chladičem, odkud jsou extrahovány ve vodě, ve kterém z kondenzuje CS₂.

Plynná fáze je pak oddělena od kapalně fázi ve vzduchovém separátoru.

Plynná fáze obsahuje vzduch a všechny nezkondenzované plyny, zatímco kapalná fáze se skládá z technologické vody a z kondenzovaného CS₂, odkud je odveden do usazovací nádrže CS₂. Plynná fáze je odvedena k dalšímu čištění (viz kapitola 12.7.3). Proces je znázorněn na Obr. 12.2.

Regenerovaný CS₂ s vysokou čistotou lze též použít při výrobě viskózy bez zvláštního čištění. Vodný tok z usazovací nádrže je téměř zbaven CS₂, po úpravě uhličitánem sodným je recyklován.



Obrázek 12.2: Schématické znázornění kondenzace CS₂ při výrobě viskózových vláken

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Minimalizace emisí CS₂.

Příčné vlivy

Regenerovaný CS₂ je zpátky recyklován do výroby.

Provozní údaje

Účinnost regenerace se pohybuje kolem 98% CS₂ v plynné fázi.

Aplikovatelnost

Obecně použitelné.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální, ekonomické a legislativní důvody.

Příklady zařízení

Lenzig (Rakousko)

Literatura

[30, UBA, 2004, 41, Lenzig-Technik]

12.7.3 Regenerace CS₂ adsorpcí na aktivním uhlí

12.7.3.1 Regenerace CS₂

Popis

Tato technika je pouze aplikovatelná na odpadní plyny, které neobsahují sirovodík. Aby se zabránilo kontaminaci sirovodíkem, odpadní plyny se čistí v pračce s NaOH, před adsorpční jednotkou.

Nejprve je odpadní vzduch, nasycený výpary, zbaven sirovodíku, což probíhá v adsorpční jednotce, skládající se ze dvou praček, obsahující zředěný hydroxid sodný. Následuje odstředivá pračka, ve které se odstraní rozprášený hydroxid sodný. Poté je odpadní vzduch veden dvěma nebo třemi paralelními adsorbéry, kde se zachytí sirouhlík. Pokud se adsorpční kapacita vyčerpá, regeneruje se protiproudě parou. Směs páry a par sirouhlíku zkondenzuje a složky jsou odděleny na základě svých rozdílných hustot v děličce. Regenerovaný sirouhlík je recyklován bez dalších úprav do výroby. Zkondenzovaná pára je zbavena sirouhlíku a je přidávána jako ředící voda do praček.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí CS₂ a spotřeby díky recyklaci.

Příčné vlivy

Nejsou dostupná.

Provozní údaje

Provozní údaje jednoho zařízení:

- Průtok plynu: 110000 Nm³/hod
- Vstup CS₂: 5 – 15 g/m³
- Výstup CS₂: < 150 mg/m³
- Výstup H₂S: < 5 mg/m³
- Účinnost odstranění CS₂: 94 – 96%

Aplikovatelnost

Použitelní pro všechny odpadní plyny s nízkou koncentrací sirovodíku.

Ekonomika

Další informace nebyly zaslány.

Důvody pro implementaci

Environmentální a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Lenzig (Rakousko)

Literatura

[30, UBA, 2004, 41, Lenzig-Technik]

12.7.3.2 Regenerace CS₂ a elementární síra

Popis

Tato technika se používá na odpadní plyny bohaté na sirovodík.

V tzv. Sulfosorbon procesu se sirovodík přeměňuje na elementární síru, kterou lze oddělit od CS₂. Separační kolona dovoluje následnou separaci síry a CS₂.

Síra je extrahována regenerovaným CS₂. Vyrobená směs je rozdělena destilací. Sirovodík adsorbovaný v horní části je stripován parou.

Odpadní plyny jsou ochlazovány a pára nasycena, když opouštějí adsorbér. Nižší sekce adsorbéru jsou naplněny aktivním uhlím, které je napuštěno jodidem draselným (KI) pro usnadnění konverze H₂S na elementární síru. Absorbovaná síra se používá pro výrobu kyseliny sírové, jak je popsáno v kapitole 12.7.4.2, po desorpci CS₂ a následným odpařením CS₂ a destilací.

Horní části absorbéru jsou používány pro regeneraci CS₂. Pokud jsou nasyceny, aktivní uhlí je regenerováno parou. Směs páry a CS₂ je rozdělena kondenzací a sirouhlík se recykluje zpátky do zásobníku. Zbývající sirouhlík je stripován.

Odpadní vzduch ze stripování se vrací do absorbéru.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí CS₂ a spotřeby díky recyklaci.

Příčné vlivy

Nejsou dostupná.

Provozní údaje

Provozní údaje jednoho zařízení:

- Vstup CS₂: 5 – 15 g/m³
- Výstup CS₂: < 150 mg/m³
- Výstup H₂S: < 5 mg/m³
- Účinnost odstranění CS₂: 96 – 98%

Aplikovatelnost

Použitelné pro všechny odpadní plyny, obsahující rozpouštědla.

Ekonomika

Nejsou dostupná.

Důvody pro implementaci

Environmentální a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Lenzig (Rakousko)

Literatura

[30, UBA, 2004, Lenzig-Technik]

12.7.4 Odsíření s výrobou H₂SO₄

Vysoká koncentrace sloučenin síry v odpadním vzduchu (nad 0,5% obj.) nabízí velký výběr dostupných technik, např. katalytické spalování odpadního vzduchu s výrobou kyseliny

sírové. Tato výroba je ekonomicky výhodná, pokud lze vyrobit kyselinu o požadované koncentraci.

12.7.4.1 Mokrý katalytický proces (jednoduchá katalytická vrstva)

Popis

Např. odpadní vzduch přibližně s průtokem 22000 Nm³/hod je zpracováván ze čtyř hlavních zdrojů emisí (sulfidace, rozpouštění, vakuové odplynění, příprava spřádací lázně). Tyto plyny obsahují přibližně 2,4 g*Nm⁻³ H₂S až 2,4 g*Nm⁻³ CS₂ a jsou přeměněny na SO₂ při teplotě 350 až 400 °C na katalyzátoru na bázi vzácných kovů a pak oxidovány v jednom kroku na mokřím katalyzátoru (V₂O₅). Plyny, obsahující SO₃, jsou zkondenzovány při 250°C, což má za následek tvorbu přibližně 88%ní kyseliny sírovou. Zbývající aerosoly kyseliny sírové jsou odstraněny v mokřím elektrostatickém odlučovači. V zařízení je vyrobeno asi 200 l/hod kyseliny sírové, která je použita při spřádání.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí CS₂ a H₂S.

Příčné vlivy

- Zvýšení emisí SO₂
- Kyselina sírová je recyklována zpátky do výroby

Provozní údaje

- Zbytkové emise SO_x (jako SO₂) až 100 – 190 mg/Nm³. Zbytkový sirouhlík je uváděn 5 mg/Nm³ a obsah sirovodíku je bezvýznamný v odpadním plynu
- Konverze je 99%
- Přidáním H₂O₂ k odpadnímu plynu lze dosáhnout hranice až 50 mg/Nm³ SO₃

Aplikovatelnost

Zvláště aplikovatelné pro odpadní plyny, obsahující nad 5 g/Nm³ CS₂ a H₂S emitované při sulfidaci, rozpouštění, vakuovém odplynění a při přípravě zvlákňovací lázně.

Ekonomika

Nejsou dostupná.

Důvody pro implementaci

Environmentální, legislativní a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Glanzstoff (Rakousko)

Literatura

[30, UBA, 2004], [41, Lenzig-Technik], [43, Glanzstoff]

12.7.4.2 Polosuchý dvojitý kontaktní katalytický proces

Popis

Odpadní plyny z výroby vláken (přibližně 40-45% obj. H₂S a 10-15% obj. CS₂ se spalují. Proces může pracovat s elementární sírou, stejně tak s vysoce koncentrovanými plyny.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí CS₂ a SO₂.

Příčné vlivy

Kyselina sírová je recyklována zpátky do výroby

Provozní údaje

- Emise SO₂: 500 mg/Nm³
- Konverze SO₂ na SO₃: 99,8%

Aplikovatelnost

Aplikovatelné pro vysoké koncentrace v odpadních plynech.

Ekonomika

Nejsou dostupná.

Důvody pro implementaci

Environmentální, legislativní a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Lenzig (Rakousko)

Literatura

[30, UBA, 2004]

12.7.5 Regenerace síranu ze zvlákňovacích lázní

Popis

Síran sodný lze krystalizovat jako Glauberovou sůl. Roztok ze zvlákňovací lázně je veden do vícestupňových zahušťovačů, aby se zvýšila koncentrace Na_2SO_4 . Voda se odpařuje do bodu, kdy začíná probíhat krystalizace.

V tavícím kotli a následně v odparce se odstraní krystalická voda a získá se břěčka síranu sodného.

Břěčka se odstředí a suší při teplotě 450°C v sušící věži, která je přímo vyhřívána hořákem na zemní plyn. Jinou technikou pro sušení je použití vířivé sušárny a následné separace v cyklónu.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí síranu.

Příčné vlivy

Získaný síran sodný může být prodán jako vedlejší produkt.

Provozní údaje

Nejsou dostupné.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné pro snížení síranu. Pokud je nezbytné další snížení, použije se technika, popsána v kapitole 12.7.7.

Ekonomika

Nejsou dostupná.

Důvody pro implementaci

Environmentální a legislativní důvody.

Příklady zařízení

Lenzig a Glanzstoff (Rakousko)

Literatura

[30, UBA, 2004]

12.7.6 Zpracování dalších odpadních vod obsahujících ZnSO₄

Popis

Zinek v roztocích ve formě ZnSO₄ je odstraněn z odpadních vod na dvou – či třístupňové neutralizační stanici zvýšením pH ze 4 na 10 pomocí vápenného mléka.

Zinek se vysráží jako hydroxid zinečnatý Zn(OH)₂ a dále se oddělí sedimentací. Kal, který obsahuje hydroxid zinečnatý a nadbytečné vápno, se zkoncentruje v zahušťovačích a zbaví vody na odstředivkách nebo kalolisech. Po odvodnění mají suché výlisky 50-55% původní hmotnosti a obsah zinku 10-15, resp. 8-10% podle použité techniky odvodnění.

V druhém stupni lze použít sirovodík k dalšímu vysrážení zinku jako ZnS.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení obsahu zinku v odpadních vodách.

Příčné vlivy

V úvahu musí být brána úprava kalu ze srážení.

Provozní údaje

Použitím jednostupňové techniky se sníží koncentrace Zn v odpadních vodách z 35 mg/l na <1mg/l resp. 350 g/t výrobku před čistírnou odpadních vod.

Použitím dvoustupňové techniky se sníží koncentrace zinku v odpadních vodách na méně než 0,2 mg/l resp. 15 g/t výrobku.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomika

Nejsou dostupná.

Důvody pro implementaci

Environmentální a legislativní důvody.

Příklady zařízení

Lenzig a Glanzstoff (Rakousko)

Literatura

[30, UBA, 2004]

12.7.7 Anaerobní redukce síranu

Popis

V anaerobním reaktoru se síran redukuje na sirovodík pomocí mikroorganismů. Velká část plynu je dopravena s kapalnou fází do provzdušňovaného zásobníku. Zbytek sirovodíku je v plynné fázi. Část rozpuštěného sirovodíku se recykluje ke srážení Zn jako ZnS (viz kapitola 12.7.6). V aerační zóně se sirovodík pečlivě oxiduje přesně dávkovaným množstvím kyslíku, čímž se získá elementární síra, která se odvádí v nadbytečném kalu. Zbývající odpadní vody se smíchají se splaškovými a technologickými vodami a dále upravují.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení obsahu síranů v odpadních vodách.

Příčné vlivy

Vzniklý sirovodík při anaerobní redukci se dále používá ke srážení zinku.

Provozní údaje

Nejsou dostupné.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné pro snížení obsahu síranu v odpadních vodách obohacených o sírné bakterie.

Ekonomika

Nejsou dostupná.

Důvody pro implementaci

Environmentální a legislativní důvody.

Příklady zařízení

Lenzig (Rakousko)

Literatura

[30, UBA, 2004]

12.7.8 Zpracování odpadů neobsahujících nebezpečné látky

Popis

Pevné ne nebezpečné odpady z výroby viskóзовých vláken se používají k výrobě páry a energie. Převážně se skládají odpadního kalu (primární a aktivovaný kal).

Tyto kaly se spalují ve spalovacím zařízení s fluidním ložem.

Popel z výroby viskóзовých vláken se používá jako stavební materiál, např. při výrobě cementu.

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení množství odpadu a paliva.

Příčné vlivy

Snížení spotřeby paliva pro výrobu páry a energie.

Provozní údaje

Nejsou dostupné.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Limity jsou dány Směrnicí o spalování odpadu.

Ekonomika

Nejsou dostupná.

Důvody pro implementaci

Environmentální a legislativní důvody.

Příklady zařízení

Lenzig, Rakousko

Literatura

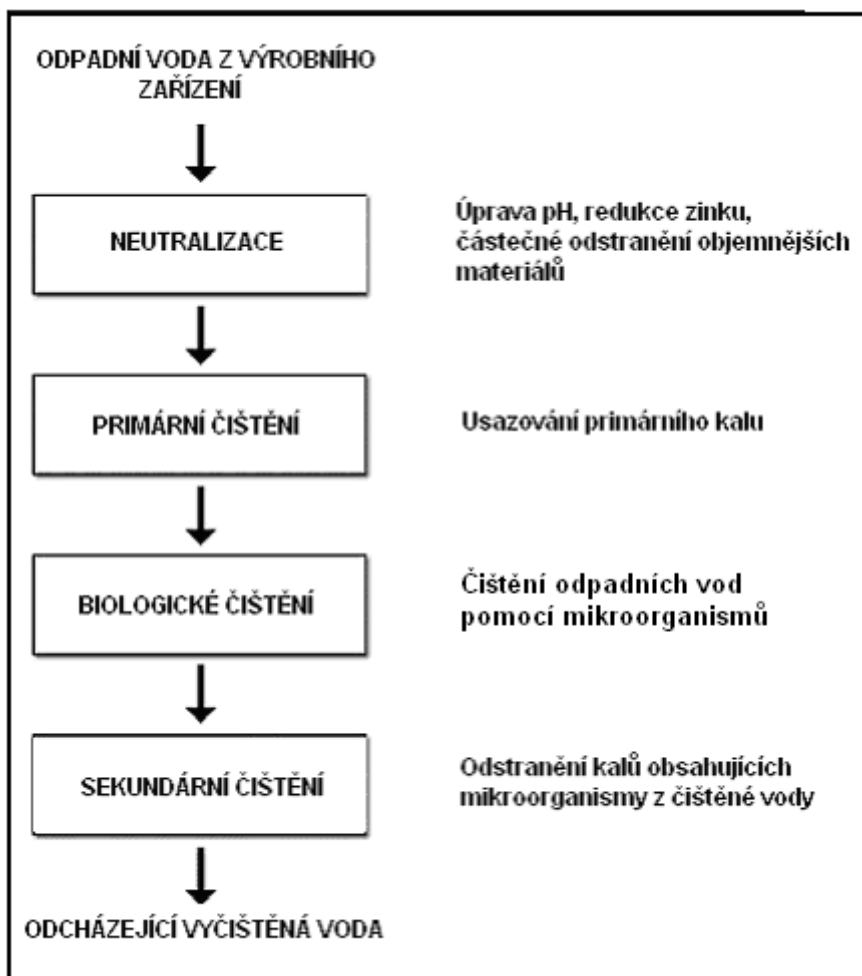
[30, UBA, 2004]

12.7.9 Biologická úprava odpadních vod

Popis

Po snížení obsahu zinku a síranu se odpadní voda vede na biologickou čistírnu odpadních vod. Blokované schéma úpravy odpadních vod je znázorněno na obrázku 12.3.

Shromážděné nadbytečné kaly z různých sedimentací jsou mechanicky odvodněny na 35-50% v sušině a spáleny ve spalovně s fluidním ložem. Vzniklá voda z lisů je rovněž shromažďována a smíchána se splaškovými vodami.



Obrázek 12.3: Schématické znázornění biologického čištění odpadních vod [43, Glanzstoff]

Získaný příspěvek pro životní prostředí

- Snížení COD a BOD
- Eliminace zbytků sulfidu a zinku.

Příčné vlivy

Do úvahy musí být brána úprava splaškového kalu.

Provozní údaje

Následující hodnoty emisí jsou dosaženy:

- COD < 20 mg/l

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomika

Nejsou dostupné údaje.

Důvody pro implementaci

Environmentální a legislativní důvody.

Příklady zařízení

Lenzig a Glanzstoff, Rakousko

Literatura

[30, UBA, 2004].

13 NEJLEPŠÍ DOSTUPNÉ TECHNIKY

Pro čtenáře je k lepšímu pochopení této kapitoly a jejího obsahu napsáno upozornění v předmluvě tohoto dokumentu, konkrétně v páté části předmluvy: „Jak porozumět a používat tento dokument“. Techniky a od nich odvozené emise a/nebo spotřeby surovin, uvedené v této kapitole, byly stanoveny opakovaným postupem, vyžadující následující kroky:

- Identifikaci klíčových otázek životního prostředí pro odvětví
- Ověření nejvýznamnějších technik v návaznosti na tyto klíčové otázky
- Identifikaci nejlepších environmentálních úrovní provozu na základě dostupných dat v Evropské Unii a ve světě
- Ověření podmínek, za kterých lze provozních hladin dosáhnout, stejně tak náklady, příčné vlivy a hlavní řídicí síly, zahrnuté do implementace technik
- Rozdělení nejlepších dostupných technik (BAT) a s nimi spojených emisí a/nebo spotřeb surovin pro tento sektor v obecném smyslu, vše v souladu s článkem 2(11) a Přílohou IV směrnice.

Odborný posudek Evropské kanceláře pro IPPC a příslušné Technické pracovní skupiny (TWG) hrál klíčovou roli v každém z těchto kroků.

V kapitole jsou uvedeny techniky, možné emise a spotřeby surovin, spojené s použitím BAT, které jsou pokládány za přiměřené a v mnoha případech odrážejí běžné provedení některých zařízení při výrobě polymerů. Uvedené emise a spotřeby surovin „spojené s nejlepšími dostupnými technikami“ jsou chápány jako názor, že představují environmentální úroveň, které lze považovat za výsledek použití, popsaných technik v tomto oboru, přičemž se vezme do úvahy porovnání nákladů a výhod v mezích definice BAT. Emise ani spotřeby nejsou však omezeny hodnotami a nemohou být tak chápány. V některých případech může být technicky možné dosáhnout lepší emise a spotřeb surovin, ale vzhledem k nákladům nebo příčným vlivům, nejsou považovány za vhodné BAT pro obor jako celek.

Emise a spotřeby surovin, spojené s použitím BAT, musí být porovnávány za určitých specifikovaných referenčních podmínek (např. průměrná období).

Koncept „úrovní spojovaných s BAT“, výše popsaný, je odlišný od termínu „dosažitelná úroveň“, který je používán na jiném místě v tomto dokumentu. Úroveň, která je popsána jako „dosažitelná“ při používání konkrétní techniky nebo kombinace technik, znamená, že může být očekáváno její dosažení v určitém časovém období, když je zařízení dobře udržováno a provozováno.

K popisu technik, uvedených v předchozí kapitole byla přiřazena data, zahrnující náklady, které udávají hrubý odhad o jejich velikosti. Aktuální cena použité techniky však bude silně záviset na specifických situacích, týkající se např. daní, poplatků a technické charakteristiky příslušného zařízení. Není možné zcela ohodnotit takovéto místně specifické faktory v tomto dokumentu. V případě chybějících dat, týkajících se nákladů, jsou podmínky o ekonomické uskutečnitelnosti technik, popsány z provozu existujících zařízení.

Obecné BAT, uvedené v této kapitole, jsou referenčním bodem, vůči kterému jsou posuzována současná provedení existujících zařízení nebo posuzovány návrhy pro nová zařízení. V tomto smyslu budou pomáhat v rozhodování o přiměřených BAT podmínkách pro

zařízení (instalaci), nebo ustanovení obecných závazných pravidel podle Článku 9(8). Předpokládá se, že nové jednotky mohou být navrženy tak, aby podala stejný nebo dokonce lepší výkon než jsou obecné úrovně BAT, zde prezentované. Existující zařízení by se mohla posunout k obecným úrovním BAT nebo zlepšit technickou nebo ekonomickou aplikovatelnost technik.

Pokud referenční dokumenty BAT nestanoví závazné právní standardy, lze je chápat jako poskytnutí informací průmyslu, členským státům a veřejnosti o dosažitelných emisích a spotřebách surovin za použití specifických technik. Odpovídající limitní hodnoty pro určitý specifický případ bude potřeba stanovit v souvislosti s cíly směrnice o IPPC a místních podmínkách.

Rozmezí BREF CWW [31, UBA, 2004]

BREF „Nakládání s odpadními plyny a odpadními vodami/řídící systémy v chemickém průmyslu“ (CWW) popisuje techniky, které jsou obecně aplikovatelné na celý chemický průmysl - Detailní popis regenerace a koncových technologií v BREF CWW.

Úroveň emisí z koncových technologií, spojených s BAT a popsáných v BREF CWW, musí být považována za BAT, kdekoliv jsou tyto techniky aplikovány v sektoru polymerů.

Hmotnostní tok a koncentrační hladiny

V této kapitole jsou popsány obecné BAT, spojené s úrovní emisí, vyjádřené koncentrací a hmotnostním tokem. Veškeré úrovně emisí BAT jsou vztaženy k celkovým emisím, včetně zdrojů a fugitivních emisí.

Porozumění aplikaci BAT popsané v této kapitole

Tento dokument se zabývá různými typy polymerů (např. polyetylen, polyester). BAT, které jsou uvedeny v této kapitole zahrnují obecné BAT (kapitola 13.1) a specifické BAT (viz kapitoly 13.2 až 13.10) pro různé typy polymerů, uvedených v tomto dokumentu. Schéma pro stanovování BAT pro polymer je dáno tabulkou 13.1. Obecné BAT jsou ty, které jsou považovány za obecně aplikovatelné pro všechny typy zařízení, vyrábějící polymery. Specifické BAT jsou ty, které jsou považovány za specifické BAT pro zařízení, zabývající se hlavně nebo výhradně určitým typem polymeru.

Při stanovování BAT musí být uvažovány jak obecné, tak specifické techniky (viz tabulka 13.1).

Obecné BAT Jak je popsáno v kapitole 13.1	plus	Specifické BAT
		Polyolefiny – kapitola 13.2
		Polystyren – kapitola 13.3
		PVC – kapitola 13.4
		Nenasycené polyestery – kapitola 13.5
		ESBR – kapitola 13.6
		Roztok pryže obsahující butadien – kapitola 13.7
		Polyamidy – kapitola 13.8
		Polyethylenteerftalátová vlákna – kapitola 13.9
Viskózní vlákna – kapitola 13.10		

Tabulka 13.1: Jak kombinovat BAT popsané v této kapitole pro různé typy polymerů

Prosím povšimněte si, že pro polyamidy a PET vlákna výměna informací nedovolila učinit závěry o specifických BAT a úrovních BAT, tudíž za BAT pro tyto polymery lze považovat obecné BAT a úrovně BAT ty, které jsou uvedeny v BREF CWW.

Protože není možno vyčerpávajícím způsobem popsat dynamickou povahu tohoto odvětví a současný stav tohoto dokumentu, je možné, že některé dodatečné technologie nebyly popsány v tomto dokumentu, ale které mohou splňovat nebo dosahovat úrovně BAT, uváděné v této kapitole.

13.1 Obecné BAT

Obecně se má za to, že kombinace zde uvedeného popisu nejlepší dostupné techniky (BAT - sekce 13.1), spolu s pro typ polymeru specifickým popisem nejlepší dostupné techniky (BAT - sekce 13.2 až 13.10), reprezentuje pro každou instalovanou jednotku výchozí bod pro proces stanovení přiměřených místních technik a podmínek.

Praktickým cílem je tedy místní optimalizace okolností pro danou jednotku, beroucí v úvahu tento BAT jako vodítko a dále jiné místní faktory.

Proto v kombinaci se specifickým BAT, uvedeným v pozdější sekci této kapitoly, aby se zajistila úroveň environmentální výkonnosti která je obecně slučitelná s BAT, je za nejlepší dostupnou techniku pro výrobu polymerů považováno:

1. BAT znamená zavést a udržovat Environmental Management System (EMS)

Určitý počet technik EMS je udáván jako BAT. Rozsah (např. úroveň detailu) a povaha EMS (např. standardizováno nebo nestandardizováno) se bude obecně vztahovat k rozsahu a úplnosti instalace (jednotky) a rozsahu environmentálního dopadu, který může mít.

System EMS zahrnuje v míře přiměřené individuálním okolnostem, následující prvky:

- definici environmentální politiky vrcholového managementu pro jednotku (závazek vrcholového managementu je považován za předpoklad pro úspěšnou aplikaci dalších prvků EMS)
- plánování a zavádění nezbytných postupů
- uskutečnění postupů zaměřujících zvláštní pozornost ke:
 - struktuře řízení a zodpovědnosti
 - výcviku, uvědomění a kompetenci
 - komunikaci
 - zangažovanosti zaměstnanců
 - dokumentaci
 - účinnému řízení procesu
 - programu údržby
 - připravenosti na havarijní situace a odezvě na ně
 - shodě zabezpečení (bezpečnostních opatření) s environmentální legislativou
- účinnost kontrol a provádění nápravných akcí, zaměření zvláštní pozornosti na:
 - monitorování a měření (viz. též [32, *European Commission, 2003*])
 - nápravné a preventivní akce

- uchovávání záznamů
- nezávislý interní audit (kde je to možné) aby se zjistilo, zda EMS odpovídá plánovaným opatřením a byl řádně zaveden a udržován
- přezkoumání vrcholovým managementem.

Tři následující prvky, které mohou doplňovat výše uvedený postup, jsou považovány za podpůrná opatření. Jejich absence však není obecně v rozporu s BAT. Tyto tři následující kroky jsou:

- mít zaveden EMS systém a provádění auditů přezkoumáno a validováno akreditovanou certifikační institucí nebo externím verifikátorem EMS
- vypracovávat a publikovat pravidelně environmentální zprávu (s možnou externí validací), popisující všechny významné environmentální aspekty výrobní jednotky, umožňující roční porovnávání s environmentálními záměry a cíly a také s "benchmarkingem" příslušného sektoru.
- implementovat a dodržovat mezinárodně akceptovaný dobrovolný systém jako EMAS a EN ISO 14001:1996. Tento dobrovolný krok by mohl zvýšit důvěryhodnost EMS. Obzvláště EMAS, který začleňuje všechny výše zmíněné rysy, dává vyšší věrohodnost. Avšak nestandardizované systémy mohou být v principu stejně efektivní za předpokladu, že jsou správně navrženy a zavedeny.

Specificky pro průmysl polymerů je také důležité vzít v úvahu následující potenciální rysy EMS:

- environmentální dopad případné likvidace (decommissioning) jednotky ve stádiu projektování nového závodu
- vývoj čistějších technologií
- kde je to proveditelné, aplikace "benchmarking" příslušného sektoru na pravidelném základě, zahrnujícího efektivnost využití energie a aktivity na její úspory, výběr vstupních materiálů, emise do vzduchu, úniky do vody, spotřeba vody a produkce odpadu.

2. BAT znamená snižovat fugitivní emise použitím pokročilého zařízení (viz. sekce 12.1.2.)

Technická opatření k prevenci a minimalizaci fugitivních emisí vzdušných polutantů zahrnují:

- použití ventilů s vlnovcovým nebo dvojitým těsněním (ucpávkou) nebo stejně účinným zařízením. Vlnovcové ventily jsou doporučovány zvláště pro vysoce toxické látky
- čerpadla magneticky poháněná či hermeticky uzavřená, nebo čerpadla s dvojitou ucpávkou a bariérovou kapalinou
- kompresory magneticky poháněné či hermeticky uzavřené, nebo kompresory užívající dvojitě těsnění s bariérovou kapalinou
- míchadla magneticky poháněná či hermeticky uzavřená s dvojitou ucpávkou a bariérovou kapalinou
- minimalizaci počtu přírubových spojů

- účinná těsnění
- uzavřené vzorkovací systémy
- vypouštění kontaminovaných odtoků v uzavřených systémech
- sběr (kontaminovaných) odplynů.

Pro nové jednotky je nutno tyto techniky brát v úvahu při jejich navrhování a projektování. Pro stávající jednotky jsou aplikovány postupně v závislosti na výsledcích technik popsaných v sekci 12.1.3 a sekci 12.1.4 (viz. BAT 3 a 4).

- BAT vyžaduje provádět stanovení a měření fugitivních úniků, což umožní zhodnocení a stanovení komponentů s nejvyšší náchylností k fugitivním únikům z hlediska údržby a provozních podmínek. (viz sekce 12.1.3).**
- BAT znamená zavést a provozovat program monitorování a údržby zařízení (M&M) a/nebo program detekce a odstraňování úniků - (LDAR), (viz sekce 12.1.4) vycházející z databáze jednotlivých zařízení v kombinaci se stanovenými a měřenými fugitivními úniky (viz sekce 12.1.3).**
- BAT znamená omezování emisí prachu (viz sekce 12.1.5) v kombinaci s následujícími technikami:**
 - doprava koncentrované fáze je účinnější při prevenci emisí prachu než doprava zředěné fáze
 - co možná největší snížení rychlostí při dopravě zředěných fází
 - omezení tvorby prachu v dopravních trasách správnou údržbou povrchů a napojení potrubí
 - použití cyklonů a/nebo filtrů na výfuku vzduchu z odprašovacích jednotek. Použití látkových filtračních systémů je účinnější, obzvláště pro jemný prach. [27, TWGComments, 2004]
 - použití mokřých praček [27, TWG Comments, 2004].
- BAT znamená minimalizovat počet najíždění a odstavení jednotky (viz sekce 12.1.6) aby se zabránilo špičkovým emisím a snížila celková spotřeba (např. energie či monomeru na tunu produktu).**
- BAT znamená zajistit obsah reaktoru proti úniku v případě nouzového zastavení reakce (např. použitím uzavřených systémů (containment), viz sekci 12.1.7).**
- BAT znamená recyklaci materiálu z předchozího bodu (BAT 7) nebo jeho použití jako palivo.**
- BAT znamená předcházet znečištění vod vhodnou konstrukcí a materiálem potrubních systémů (viz sekce 12.1.8)**

Pro zajištění inspekcí a oprav jsou sběrné systémy odpadních vod v nových jednotkách a rekonstruovaných jednotkách instalovány např.

 - Jako nadzemní potrubní rozvody a čerpadla nebo
 - potrubí jsou umístěna v kanálech přístupných pro inspekce a opravy.

10. BAT znamená užití odděleného sběrného systému odpadních vod (viz sekce 12.1.8):

- kontaminované odpadní vody (vodné výtoky z procesu)
- potenciálně kontaminované vody z úniků a jiných zdrojů, včetně chladicí vody a povrchových vod z prostoru výrobní jednotky, atd.
- nekontaminované vody.

11. BAT znamená zneškodňování odtahovaného vzduchu z odplynění (odvzdušnění) sil a z reaktorů (viz sekci 12.1.9) jednou nebo více uvedenými technikami:

- Recyklace (regenerace)
- termální oxidace
- katalytická oxidace
- spalování na fléře (pouze diskontinuální proudy).

V některých případech, lze považovat za BAT také použití adsorpce.

12. BAT znamená použití flérového systému to ke zneškodňování diskontinuálních emisí ze systému reaktoru (viz sekci 12.1.10)

Likvidace diskontinuálních emisí na fléře je považována za BAT, pokud tyto emise nemohou být recyklovány zpět do procesu nebo použity jako palivo (viz BAT 7 výše).

13. BAT znamená využití proudu nebo páry z kogeneračních jednotek, kde je to možné, (viz sekce 12.1.11)

Kogenerace je normálně instalována tam, kde jednotka využívá produkovanou páru nebo kde je dostupný výstup produkované páry. Vyráběná elektrina může být buď využita v jednotce nebo exportována.

14. BAT znamená zpětné získávání reakčního tepla produkcí nízkotlaké páry (viz sekce 12.1.12) v procesech nebo jednotkách, kde existuje vnitřní nebo vnější spotřebitel nízkotlaké páry.

15. BAT znamená zpětné využití potenciálního odpadu z výroby polymerů (viz sekce 12.1.15)

Obecně zpětné využití potenciálního odpadu je preferováno před skládkováním.

16. BAT znamená využití pigging systémů ve víceproduktových jednotkách s kapalnými surovinami a produkty (viz sekce 12.1.16)

17. BAT znamená užívání pufrovacích nádrží/zásobníků před čističkou odpadních vod, aby se dosáhlo jejich konstantní kvality (viz sekce 12.1.17)

Toto platí pro všechny výrobní procesy, produkující odpadní vodu jako PVC a ESBR.

18. BAT znamená účinné čištění odpadních vod (viz sekce 12.1.18)

Čištění odpadních vod se může provádět v centrální čističce nebo čističce určené pouze pro specifický proces (účel). V závislost na kvalitě odpadních vod může být požadováno případné předčištění.

13.2 BAT pro výrobu polyolefinů

Kromě obecných BAT (viz sekce 13.1) pro výrobu polyolefinů byly vzaty do úvahy následující BAT:

1. BAT je regenerace monomerů z vratných kompresorů při výrobě LDPE (12.2.1)

- Recyklování zpátky do výroby a/nebo
- Likvidace termální oxidací

2. BAT je shromažďování odpadních plynů z extrudérů (viz kapitola 12.2.2)

Odpadní plyny z extruze při výrobě LDPE jsou na výstupu bohaté na VOC. Odsáváním výparů při extruzi se sníží emise monomeru. Účinnost odstranění je nad 90%.

3. BAT je snižování emisí z dokončování a při skladování (viz kapitola 12.2.3)

Pro snižování emisí z dokončování a při skladování LDPE je BAT:

- Provoz v nízkotlakovém separátoru (LPS) při minimálním tlaku, jak je popsáno v kapitole 12.2.3.1, a/nebo
- Volba rozpouštědla, jak je popsáno v kapitole 12.2.3.4, a
- Extruze, jak je popsána v kapitole 12.2.3.5, a/nebo
- Úprava vzduchu ze sil, jak je popsána v 12.2.3.6

Pro snižování emisí z dokončování a při skladování při nízkotlaké výrobě v suspenzi je BAT:

- Aplikace uzavřeného proplachovacího systému se smyčkou, jak je popsána v kapitole 12.2.3.1, a
- Optimalizace procesu stripování, jak je popsána v kapitole 12.2.3.2. Optimalizací stripování se sníží obsah monomeru v polyolefinech, vyrobených nízkotlakou technologií v suspenzi (PP, HDPE), o více než 25%, a
- Recyklování monomerů ze stripování, jak je popsáno v kapitole 12.2.3.2. Namísto spalování na fléře jsou monomery recyklovány zpátky do výrobního procesu (asi 10 kg monomerů na 1 tunu výrobku), a
- Kondenzace rozpouštědla, jak je popsána v kapitole 12.2.3.3, a
- Volba rozpouštědla, jak je popsána v kapitole 12.2.3.4

Pro snižování emisí z dokončování a při skladování při výrobě v plynné fázi (LLDPE, HDPE a PP) je BAT:

- Aplikace uzavřeného proplachovacího systému se smyčkou, jak je popsána v kapitole 12.2.3.1, a
- Volba rozpouštědla a komonomeru, jak je popsána v kapitole 12.2.3.4 (pouze LLDPE).

Pro snižování emisí z dokončování a při skladování při výrobě LLDPE v plynné fázi je BAT:

- Kondenzace rozpouštědla, jak je popsána v kapitole 12.2.3.3 a/nebo
- Volba rozpouštědla, jak je popsána v kapitole 12.2.3.5, a

- Extruze, jak je popsána v kapitole 12.2.3.5 nebo
- Úprava vzduchu z výrobních sil, jak je popsána v 12.2.3.6

4. BAT je provoz reaktoru při nejvyšší možné koncentraci polymeru (viz kapitola 12.2.4)

Zvýšením koncentrace polymeru v reaktoru se optimalizuje celková energetická účinnost výrobního procesu.

5. BAT je použití uzavřeného chladicího systému se smyčkou (viz kapitola 12.2.6)

6. BAT při výrobě polyolefinů jsou spojeny s následujícími emisemi a spotřebami, bereme-li v úvahu BAT v kapitole 13.1 a 13.2

LDPE	Jednotka na tunu výrobku	BAT AEL
Spotřeby		
Spotřeba monomeru	kg	1006
Přímá spotřeba energie*	GJ	Trubkový reaktor: 2,88 – 3,24** Autokláv 3,24 – 3,60
Primární spotřeba energie*	GJ	Trubkový reaktor: 7,2 – 8,1** Autokláv 8,1 – 9,0
Spotřeba vody	m ³	1,7
Emise do ovzduší		
Emise TZL	g	17
Emise VOC	g	
Nové zařízení		700 – 1100
Stávající zařízení		1100 – 2100
Emise do vody		
Emise COD	g	19 - 30
Odpad		
Komunální odpad	kg	0,5
Nebezpečný odpad	kg	1,8 - 3
1. Přímá energie je přímá spotřeba energie 2. Primární energie je energie zpětně přepočtená na fosilní palivo. Pro výpočet primární energie byly použity následující účinnosti: elektřina: 40%, pára: 90%. Velký rozdíl mezi přímou potřebou energie a spotřebou primární energie je díky vysokému podílu elektrické energie v LDPE procesech 3. Tuhé znečišťující látky, obsahující všechny tuhé znečišťující látky, ohlášené účastníky 4. VOC, obsahující všechny uhlovodíky a ostatní organické sloučeniny, včetně fugitivních emisí 5. Inertní odpad (pro skládkování) v kilogramech na tunu výrobku (kg/t) 6. Nebezpečný odpad (pro úpravu nebo spálení) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)		
* Pouze nakoupená elektřina		

** S výjimkou potenciálního pozitivního kreditu od 0 do 0,72 GJ/t pro páru o nízkém tlaku (závisí na výstupních hodnotách páry o nízkém tlaku).

Tabulka 13.2: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL), při výrobě LDPE

S ohledem na ekonomickou životaschopnost výše popsaných BAT pro stávající zařízení s omezenou životností, rozdíl mezi těmito stávajícími zařízeními je v emisích VOC.

LDPE kopolymery	Jednotka na tunu výrobku	BAT AEL
Spotřeby		
Spotřeba monomeru	kg	1020
Přímá spotřeba energie	GJ	4,5
Primární spotřeba energie	GJ	10,8
Spotřeba vody		2,8
Emise do ovzduší		
Emise TZL	g	20
Emise VOC	g	2000
Odpad		
Komunální odpad	kg	1,3
Nebezpečný odpad	kg	5
Výroba vysokotlakých kopolymerů vede k významně vyšší spotřebě energie. Výroba EVA kopolymeru (18% hm./hm.) může zvýšit emise VOC na 1500g/tunu.		

Tabulka 13.3: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě LDPE kopolymerů

Poznámka: emise VOC a COD závisí na různých typech a koncentracích komonomeru a jsou v principu vyšší než ty, které jsou uváděny pro LDPE.

HDPE	Jednotka na tunu výrobku	BAT AEL
Spotřeby		
Spotřeba monomeru	Kg	1006
Přímá spotřeba energie	GJ	Nová zařízení: 2,05 Stávající zařízení: 2,05 – 2,52
Primární spotřeba energie	GJ	Nová zařízení: 4,25 Stávající zařízení: 4,25 – 5,36
Spotřeba vody	m ³	1,9
Emise do ovzduší		
Emise TZL	G	56
Emise VOC		
Nová zařízení	G	300 – 500
Stávající zařízení		500 - 1800
Emise do vody		
Emise COD	G	17
Odpad		
Komunální odpad	Kg	0,5
Nebezpečný odpad	Kg	3,1

1. Přímá energie je přímá spotřeba energie
2. Primární energie je energie zpětně přepočtená na fosilní palivo. Pro výpočet primární energie byly použity následující účinnosti: elektřina: 40%, pára: 90%. Velký rozdíl mezi přímou potřebou energie a spotřebou primární energie je díky vysokému podílu elektrické energie v LDPE procesech
3. Tuhé znečišťující látky, obsahující všechny tuhé znečišťující látky, ohlášené účastníky
4. VOC, obsahující všechny uhlovodíky a ostatní organické sloučeniny, včetně fugitivních emisí
5. Inertní odpad (pro skládkování) v kilogramech na tunu výrobku (kg/t)
6. Nebezpečný odpad (pro úpravu nebo spálení) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)

Tabulka 13.4: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě HDPE

LLDPE	Jednotka na tunu výrobku	BAT AEL
Spotřeby		
Spotřeba monomeru	kg	1006
Přímá spotřeba energie	GJ	Nová zařízení: 2,08 Stávající zařízení: 2,08 – 2,45
Primární spotřeba energie	GJ	Nová zařízení: 2,92 Stávající zařízení: 2,92 – 4,14
Spotřeba vody	m ³	1,1
Emise do ovzduší		
Emise TZL	g	11
Emise VOC		
Nová zařízení	g	200 – 500
Stávající zařízení		500 - 700
Emise do vody		
Emise COD	g	39
Odpad		
Komunální odpad	kg	1,1
Nebezpečný odpad	kg	0,8
<ol style="list-style-type: none"> 1. Přímá energie je přímá spotřeba energie 2. Primární energie je energie zpětně přepočtená na fosilní palivo. Pro výpočet primární energie byly použity následující účinnosti: elektřina: 40%, pára: 90%. Velký rozdíl mezi přímou potřebou energie a spotřebou primární energie je díky vysokému podílu elektrické energie v LDPE procesech 3. Tuhé znečišťující látky, obsahující všechny tuhé znečišťující látky, ohlášené účastníky 4. VOC, obsahující všechny uhlovodíky a ostatní organické sloučeniny, včetně fugitivních emisí 5. Inertní odpad (pro skládkování) v kilogramech na tunu výrobku (kg/t) 6. Nebezpečný odpad (pro úpravu nebo spálení) v kilogramech na tunu produktu (kg/t) 		

Tabulka 13.5: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě LLDPE

13.3 BAT pro výrobu polystyrénu

Pro výrobu polystyrénu kromě obecných BAT (viz kapitola 13.1) byly vzaty do úvahy následující BAT:

1. BAT je snížení a kontrola emisí ze skladování (viz kapitola 12.3)

BAT je použití jedné nebo více technik:

- Minimalizace změny hladiny
- Vyrovnávací plynové potrubí

- Plovoucí střechy (pouze velké zásobníky)
- Instalace chladičů
- Odvod plynů ke zpracování

2. BAT je regenerace proudů z proplachování a odvodů plynů z reaktoru

Proudy z proplachování jsou použity jako topné oleje nebo zpracovány termickými oxidačními činidly a mohou být použity pro výrobu tepla a páry.

3. BAT je shromažďování a zpracování odpadního vzduchu při peletizaci (viz kapitola 12.3)

Obvykle se vzduch, odsávaný z peletizace, zpracovává společně s odvodem plynů z reaktoru a proudy z proplachování (platí pouze pro výroby GPPS a HIPS).

4. BAT je snižování emisí z výroby EPS (viz kapitola 12.3)

BAT je použití jedné nebo více technik:

- Vyrovnávací plynové potrubí
- Chladiče
- Odvod plynů ke zpracování

5. BAT je snižování emisí z rozpouštění při výrobě HIPS (viz kapitola 12.3)

BAT je použití jedné nebo více technik:

- Cyklóny k čištění vzduchu
- Systémy pump s vysokou koncentrací
- Kontinuální rozpouštěcí systém
- Vyrovnávací plynové potrubí
- Odvod plynů ke zpracování
- Chladiče

6. BAT pro výrobu polystyrenu jsou spojeny s následujícími emisemi a spotřebami, bereme-li v úvahu BAT v kapitole 13.1 a 13.3

GPPS	Jednotka na tunu výrobku	BAT AEL
Emise do ovzduší		
TZL	g	20
Celkové VOC	g	85
Emise do vody		
COD ¹	g	30
Suspendované částice	g	10
Celkové uhlovodíky	g	1,5
Odpadní vody	t	0,8
Vody z chladicích věží	t	0,5
Odpad		
Nebezpečný odpad	kg	0,5

Spotřeby		
Celková energie	GJ	1,08
Styrén	t	0,985
Minerální olej	t	0,02
Chladicí vody (uzavřený okruh)	t	50
Technologické vody	t	0,596
Dusík	t	0,022
Rozpouštědlo	t	0,001
Aditiva	t	0,005

1. Emise ve vodě jsou měřeny po úpravě. Zařízení na úpravu odpadní vody může být uvnitř závodu nebo na jiném místě. Tyto hodnoty nemusí mezi sebou souviset, všechny představují průměrné emisní hodnoty. Každý závod emituje podle místního povolení a podle místních specifikací zařízení na úpravu. Úprava vody může být vyžadována podle místních nařízení.
2. Nezahrnuje vodu z chladících věží
3. Nebezpečný odpad (pro úpravu nebo spálení) kilogramech na tunu výrobku (kg/t)
4. Komunální odpad (na skládku) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)

Tabulka 13.6: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě GPPS

HIPS	Jednotka na tunu výrobku	BAT AEL
Emise do ovzduší		
TZL	g	20
Celkové VOC	g	85
Emise do vody		
COD	g	30
Suspendované částice	g	10
Celkové uhlovodíky	g	1,5
Odpadní vody	t	0,8
Vody z chladicích věží	t	1,6
Odpad		
Nebezpečný odpad	kg	0,5
Komunální odpad	kg	3
Spotřeby		
Celková energie	GJ	1,8
Styrén	t	0,915
Minerální olej	t	0,02
Kaučuk	t	0,07
Chladicí vody (uzavřený okruh)	t	50
Technologické vody	t	0,519
Dusík	t	0,010
Rozpouštědlo	t	0,001
Aditiva	t	0,005
<p>1. Emise ve vodě jsou měřeny po úpravě. Zařízení na úpravu odpadní vody může být uvnitř závodu nebo na jiném místě. Tyto hodnoty nemusí mezi sebou souviset, všechny představují průměrné emisní hodnoty. Každý závod emituje podle místního povolení a podle místních specifikací zařízení na úpravu. Úprava vody může být vyžadována podle místních nařízení.</p> <p>2. Nezahrnuje vodu z chladicích věží</p> <p>3. Nebezpečný odpad (pro úpravu nebo spálení) kilogramech na tunu výrobku (kg/t)</p> <p>4. Komunální odpad (na skládku) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)</p>		

Tabulka 13.7: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin (BAT AEL) při výrobě HIPS

EPS	Jednotka na tunu výrobku	BAT AEL
Emise do ovzduší		
TZL	g	30
VOC včetně pentanu z bodových zdrojů ¹	g	450 - 700
Emise do vody		
COD	g	
Celkové pevné částice	g	
Celkové uhlovodíky	g	
Rozpuštěné pevné částice	g	0,3
Odpadní vody	t	5
Vody z chladicích věží	t	1,7
Fosfáty jako P ₂ O ₅	g	
Odpad		
Nebezpečný odpad	kg	3
Komunální odpad	kg	6
Spotřeby		
Celková energie	GJ	1,8
Styrén	t	0,939
Pentan	t	0,065
Chladicí vody (uzavřený okruh)	t	17
Technologické vody	t	2,1
Dusík	t	0,010
Aditiva	t	0,03
<p>1. Nezahrnuje emise ze skladování</p> <p>2. Emisní hodnoty ve vodě jsou měřeny po úpravě. Zařízení na úpravu odpadní vody může být uvnitř závodu nebo na centralizovaném místě. Tyto hodnoty nejsou nezbytně souvztažné, všechny reprezentují průměrné emisní hodnoty. Každý závod emituje podle místního povolení a dle místních specifikací zařízení na úpravu. Úprava vody může být vyžadována podle místních nařízení</p> <p>3. Nebezpečný odpad (pro úpravu nebo spálení) kilogramech na tunu výrobku (kg/t)</p> <p>4. Komunální odpad (na skládku) v kilogramech na tunu produktu (kg/t)</p>		

Tabulka 13.8: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin, při výrobě EPS

13.4 BAT pro výrobu PVC

Navíc k obecnému BAT (viz sekce **Error! Reference source not found.**), pro výrobu PVC, se musí vzít v úvahu následující BAT .

- 1. BAT znamená použití vhodných skladovacích zařízení pro výchozí surovinu, tj. VCM, zkonstruovaných a udržovaných tak, aby se zabránilo únikům a následnému znečištění vzduchu, půdy a vody. (viz sekce 12.4.1)**

BAT znamená skladování VCM v:

- podchlazených zásobnicích za atmosférického tlaku nebo
- tlakových zásobnicích za běžné teploty.

BAT znamená zabránit emisím VCM ze zásobníků následujícím vybavením:

- užitím strojně chlazeného zpětného kondenzátoru a/nebo
- připojením na systém regenerace VCM nebo na vhodné zařízení k likvidaci (zneškodnění) jeho par.

2. BAT pro stáčení VCM znamená prevence emisí ze spojů (viz sekce 12.4.2)

BAT znamená použití jedné z následujících technik:

- užití tras k vyrovnání tlaku v plynné fázi
- evakuace a zneškodnění VCM ze spojů před jejich rozpojením

3. BAT znamená snižování emisí VCM z reaktorů (viz sekce 12.4.3)

BAT znamená použití jedné nebo více z následujících nebo ekvivalentních technik:

- snižování frekvence otevírání reaktorů
- odtlakování reaktorů odplyněním VCM do regenerace
- vypouštění kapalného obsahu do uzavřených nádrží
- vyplachování a čištění reaktoru vodou
- vypouštění této vody do stripovacího systému
- propařením a/nebo propláchnutím reaktoru inertním plynem k odstranění zbylých stop VCM, s následným odvedením plynů do regenerace VCM

4. BAT znamená použití stripování suspenze nebo latexu pro dosažení nízkého obsahu VCM v produktu (viz sekce 12.4.4.)

Vhodná kombinace teploty, tlaku a prodlevy a maximální poměr volného povrchu latexu k celkovému objemu latexu jsou klíčové prvky k dosažení vysoké účinnosti .

5. BAT pro výrobu PVC znamená využití kombinace:

- stripování
- flokulace
- biologického čištění odpadní vody (viz sekce 12.1.18.).

6. BAT znamená předcházení emisím prachu z procesu sušení (viz sekce 12.4.5)

Pro odlišnou velikost částic mezi emulzním a suspenzním PVC, jako BAT přicházejí v úvahu různé techniky:

BAT znamená užití vícenásobných pytlových filtrů pro emulzní PVC.

BAT znamená užití pytlových filtrů pro mikrosuspenzní PVC .

BAT znamená užití cyklonů pro suspenzní PVC.

7. BAT znamená likvidaci emisí VCM ze systému regenerace (viz sekce 12.4.6)

BAT znamená použití jedné nebo více z následujících nebo ekvivalentních technik:

- absorpce
- adsorpce
- katalytická oxidace
- spalování.

8. BAT znamená předcházení a omezování fugitivních emisí VCM ze spojů na zařízení a těsnění (viz sekce 12.4.7)

Emise jsou omezovány správnými pracovními postupy, výběrem efektivních bezúnikových zařízení, instalací monitorovacích systémů VCM a rutinní kontrolou integrity všech příslušných těsnění. Programy detekce a nápravy jsou součástí systému HSE (zdraví, bezpečnost a environmentální ochrana) provozu. Tato opatření jsou též nezbytná k dosažení nízkých úrovní expozice, požadovaných pro ochranu zdraví pracovníků.

9. BAT znamená předcházet havarijním únikům VCM z polymeračních reaktorů (viz sekce 12.4.8)

BAT znamená použití jedné nebo více z následujících nebo ekvivalentních technik:

- specifická instrumentace pro řízení dávkování a provozních podmínek reaktorů
- systémy k zastavení reakce chemickým inhibitorem
- nouzová chladicí kapacita reaktoru
- nouzové elektrické napájení míchadel
- řízená nouzová kapacita zpracování odplynů v regeneraci VCM.

(*) Nouzové el. napájení míchadel není potřebné pokud je katalyzátor rozpustný jen ve vodě.

10. Pokud se vezme v úvahu BAT pro výrobu PVC dle sekcí 13.1 a 13.4, jsou s ním spojeny následující úrovně emisí a spotřeby.

PVC	Jednotka na tunu produktu	BAT AEL S-PVC	BAT AEL E-PVC
Emise do vzduchu			
VCM celkem	g	18 – 45	100 – 500
PVC prach	g	10 – 50	50 – 200
Emise do vody			
VCM to vody*	g	0.3 – 1.8	1 – 8
CHSK**	g	50 – 480	
Suspendované tuhé látky****	g	10	

Odpady			
Nebezpečný odpad ^{***}	g	10 – 55	25 – 75
<p>* před čističkou odpadních vod ** ve finálním odtoku odpadních vod *** tuhý odpad obsahující >0.1 % VCM **** po předčištění, přitom jsou dosahovány hodnoty AOX od 1 – 12 g/t PVC ve finálním odtoku pro výrobní jednotky PVC nebo kombinované jednotky na výrobu EDC, VCM, PVC</p>			

Tabulka 0-9: Pro BAT příslušné emisní a spotřební úrovně výroby PVC

Rozdílná hlediska

Tři členské státy požadovaly zavedení rozdílného přístupu proti hodnotám uvedeným v Tab 13-9. Podle informace, uvedené v sekci 5.3, hodnoty obsažené v Tab. 13-10 mají být považovány za BAT:

PVC	Jednotka na tunu produktu	BAT AEL S-PVC	BAT AEL E-PVC
Emise do vzduchu			
VCM celkem	g	18 – 72	160 – 700

Table 0-10: Rozdílná hlediska: emise VOC vztahující se k technikám BAT

Výše uvedené rozsahy hodnot se aplikují na malé výrobní jednotky. Široké rozmezí BAT AEL nenáležejí různé účinnosti BAT ale výrobě různých produktů. BAT AEL v tomto rozsahu platí pro výrobní jednotku, využívající ve svých procesech BAT.

Pozn: AEL = Akceptovatelné emisní úrovně.

13.5 BAT pro výrobu nenasycených polyesterů

Pro výrobu nenasycených polyesterů kromě obecných BAT (viz kapitola 13.1) byly vzaty do úvahy následující BAT:

1. BAT je zpracování odpadních plynů (viz kapitola 12.5.1)

BAT je použití jedné nebo více následujících ekvivalentních technik:

- Termální oxidace
- Adsorpce na aktivním uhlí
- Glykolové pračky
- Sublimační boxy

2. BAT je zpracování kapalných odpadů, pocházejících zejména z reakce (viz kapitola 12.5.2)

Kombinované zařízení na spalování kapalných odpadů a odpadních plynů, je běžně nepoužívanější technikou.

3. BAT pro výrobu nenasycených polyesterů jsou spojeny s následujícími emisemi a spotřebami, bereme-li v úvahu BAT v kapitole 13.1 a 13.5

Nenasycený polyester	Jednotka	Rozmezí	Rozsah BAT AEL
Spotřeby			
Energie	GJ/t	2	3,5
Voda	m ³ /t	1	5
Emise do ovzduší			
VOC do ovzduší	g/t	40	100
CO do ovzduší	g/t		50
CO ₂ do ovzduší	kg/t	50	150
NO _x do ovzduší	g/t	60	150
SO ₂ do ovzduší	g/t	~ 0	100
TZL do ovzduší	g/t	5	30
Odpad			
Nebezpečný odpad k externímu zpracování	kg/t		7

Tabulka 13.11: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin, při výrobě UP

13.6 BAT pro výrobu ESBR

Pro výrobu ESBR kromě obecných BAT (viz Úvod) byly vzaty do úvahy následující BAT:

1. BAT je návrh a údržba skladovacích zásobníků, aby se zabránilo únikům do půdy a vod (viz kapitola 12.6.1)

BAT je skladování butadiénu při jeho tenzi par v kulových zásobnících, které jsou pokryty žáruvzdorným materiálem, aby se minimalizovalo riziko při vnějším požáru.

BAT je skladování styrénu za chladu pomocí vnějšího tepelného výměníku.

BAT je použití jedné nebo více následujících nebo ekvivalentních technik:

- Minimalizace změny hladiny (pouze integrovaná zařízení)
- Vyvažovací plynová potrubí (pouze poblíž zásobníků)
- Plovoucí střechy (pouze velké zásobníky)
- Chladiče na odvedech plynů
- Zlepšené stripování styrénu
- Odvod odpadních plynů k externímu zpracování (obvykle spalování)

2. BAT je zpracování difúzních (fugitivních) emisí (viz kapitola 12.6)

BAT je použití jedné nebo více následujících nebo ekvivalentních technik:

- Monitorování přírub, pump, těsnění, apod.
- Preventivní údržba
- Odběry vzorků v uzavřené smyčce
- Modernizace zařízení: tandemové mechanické těsnění, ventily odolné úniku, zlepšené těsnění

3. BAT je shromažďování odpadních plynů z výrobního zařízení k dalšímu zpracování (obvykle spalování (viz kapitola 12.6)

4. BAT je recyklace technologických vod (viz kapitola 12.6)

5. BAT je zpracování odpadních vod použitím biologické úpravy nebo ekvivalentních technik (viz kapitola 12.6)

BAT je použití jedné nebo více následujících nebo ekvivalentních technik:

- Biologická úprava
- Sedimentační nádrže

6. BAT je minimalizace množství nebezpečných odpadů tříděním a sběrem a jejich odesláním k externímu zpracování (viz kapitola 12.6)

7. BAT je minimalizace množství komunálních odpadů dobrým odpadovým hospodářstvím a recyklací (viz kapitola 12.6)

8. BAT pro výrobu ESBR jsou spojeny s následujícími emisemi a spotřebami, bereme-li v úvahu BAT v kapitole 13.1 a 13.6

	Jednotka	BAT AEL
Emise do ovzduší		
Celkové VOC	G pevného produktu	170 - 370
Emise do vody		
COD	mg/l	150 - 200

Tabulka 13.12: BAT, spojené s emisemi a spotřebou surovin, při výrobě ESBR

13.7 BAT pro výrobu kaučuku, obsahujícího butadien, polymerací v roztoku

Pro výrobu SBR kromě obecných BAT (viz kapitola 13.1) byly vzaty do úvahy následující BAT:

1. BAT je odstranění rozpouštědel použitím jednoho nebo více následujících nebo ekvivalentních technik:

- Extruze s odtěkáním
- Stripování páry.

13.8 BAT pro výrobu polyamidů

Pro výrobu polyamidů kromě obecných BAT (viz kapitola 13.1) byly vzaty do úvahy následující BAT:

1. BAT je úprava plynných výparů z procesů výroby polyamidu mokrým vypíráním.

13.9 BAT pro výrobu polyethyltereftalátových vláken

Pro výrobu PET vláken kromě obecných BAT (viz kapitola 13.1) byly vzaty do úvahy následující BAT:

1. BAT je aplikace předúpravy odpadní vody jako:

- Stripování
- Recyklace
- Nebo ekvivalentní předúprava

před odvodem odpadní vody z procesů výroby PET na ČOV.

2. BAT je úprava odpadních plynů z výroby PET katalytickou oxidací nebo ekvivalentní technikou.

13.10 BAT pro výrobu viskóзовých vláken

Pro výrobu viskóзовých vláken kromě obecných BAT (viz kapitola 13.1) byly vzaty do úvahy následující BAT:

1. BAT je provoz v uzavřených spřádacích strojích (viz kapitola 12.7.1)

2. BAT je kondenzace odpadního vzduchu ze spřádání pro zachycení CS₂ a jeho recyklaci zpátky do výroby (viz kapitola 12.7.2)

3. BAT je regenerace CS₂ z odpadního vzduchu adsorpcí na aktivním uhlí (viz kapitola 12.7.3)

Podle koncentrace H₂S v odpadním vzduchu jsou k dispozici různé adsorpční metody zachycení CS₂.

4. BAT je odsíření odpadního vzduchu, založené na katalytické oxidaci s následnou výrobou kyseliny sírové (viz kapitola 12.7.4)

V závislosti na hmotnostním toku a koncentracích existuje řada procesů, které oxidují síru, obsaženou v odpadních plynech.

BAT je použití procesů založených na katalytické oxidaci.

5. BAT je rekuperace síranu ze spřádacích lázní (viz kapitola 12.7.5)

BAT je odstranění síranu sodného z odpadních vod. Vedlejší produkt je ekonomicky hodnotný a prodejný.

6. BAT je snížení Zn z odpadních vod alkalickým srážením (viz kapitola 12.7.6)

BAT je dosažení koncentrace 1,5 mg Zn /l.

Při použití sírných bakterií je BAT dosažení koncentrace 0,3 mg Zn /l.

7. BAT je použití anaerobní redukce síranu pomocí sírných bakterií (viz kapitola 12.7.7)

Pokud je nezbytná další eliminace, provádí se anaerobní redukce na H₂S.

8. BAT je použití spalování odpadu neobsahujícího nebezpečné látky ve fluidním loži (viz kapitola 12.7.8) a využití tepla pro výrobu páry a energie.

9. BAT pro výrobu viskóznové stříže jsou spojeny s následujícími emisemi a spotřebou na jednotku produkce, bereme-li v úvahu BAT v kapitole 13.1 a 13.10

Nenasycený polyester	Jednotka na tunu výrobku	Rozmezí BAT AEL	
Spotřeby na tunu produktu			
Energie	GJ/t	20	30
Technologická voda	t	35	70
Chladicí voda	t	189	260
Buničina	t	1,035	1,065
CS ₂	kg	80	100
H ₂ SO ₄	t	0,6	1,0
NaOH	t	0,4	0,7
Zn	kg	2	10
Dokončená vlákna	kg	3	5
NaOCl	kg	0	50
Emise na tunu produktu			
Síra do ovzduší	kg	12	20
Sírany do vody	kg	200	300
Zinek do vody	g	10	50
COD	g	3000	5000
Odpad			
Nebezpečný odpad	kg	0,2	2
Hluk			
Hluk	dB(A)	55	70

Tabulka 13.13: BAT, emise a spotřeby surovin na jednotku produkce při výrobě viskóзовé stříže

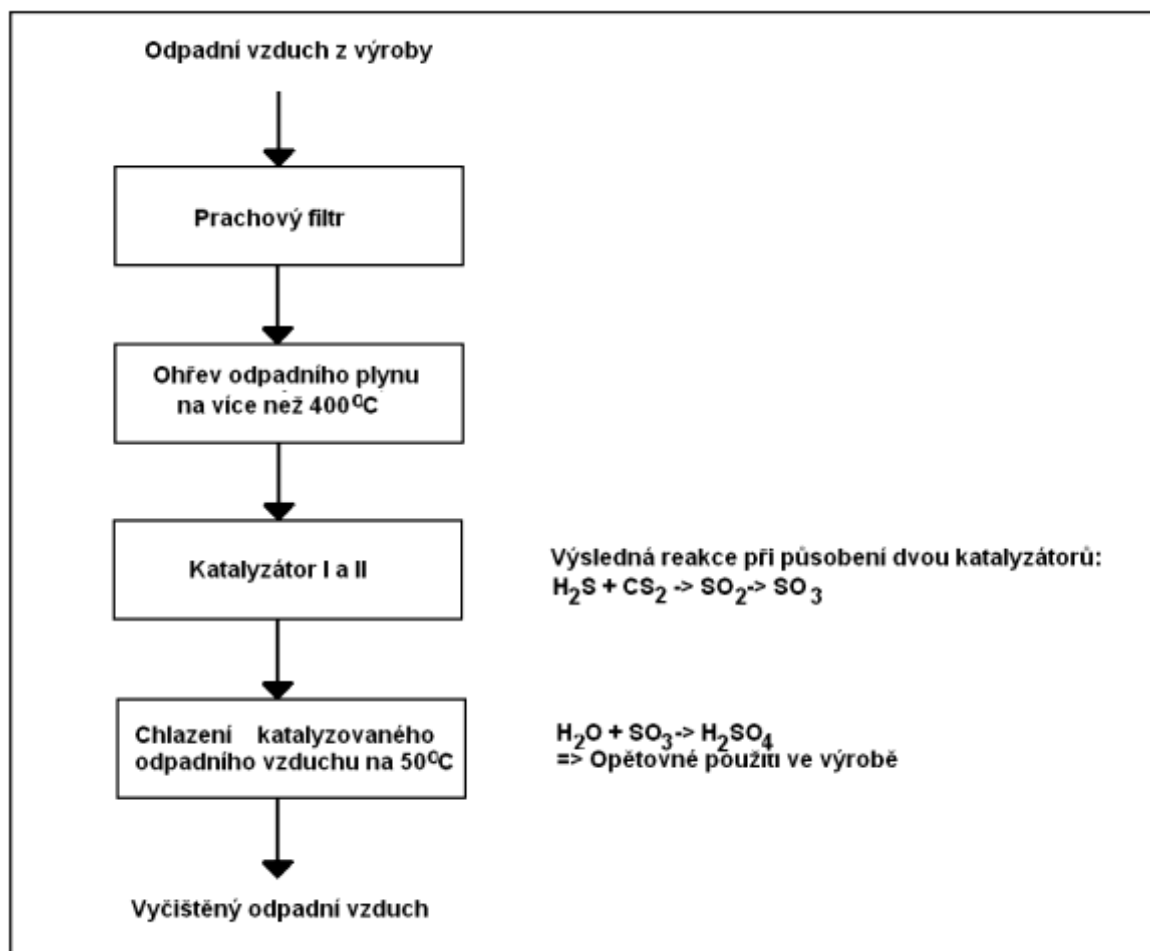
14 NOVĚ VZNIKAJÍCÍ TECHNIKY

14.1 Proces získávání H₂SO₄ katalytickou oxidací odpadních plynů za horka při výrobě viskózných vláken

Popis

V tomto modelovém zařízení je po předúpravě čištěno 100000 Nm³/h odpadních plynů s nízkým obsahem kontaminantů (okolo 2 g/Nm³ CS₂) pocházejících ze spřádání kordového vlákna. Nízké koncentrace SO₂ neumožňují autoteplotní spalování, takže zařízení pracuje na principu katalytické oxidace za horka. Odpadní plyny jsou ohřáty a procházejí skrz keramickou náplň ve dvou různých reaktorech. Po ohřevu následuje přímá oxidace na SO₃ na katalyzátoru s ušlechtilým kovem při přibližně 450°C a poté kondenzace v dalším příslušném keramickém reaktoru.

Blokové schéma procesu je znázorněno na obrázku 14.1:



Obrázek 14.1: Odsíření a výroba H₂SO₄ s dvojitou katalýzou [43, Glanzstoff]

Získaný příspěvek pro životní prostředí

Snížení emisí CS₂ a H₂S.

Příčné vlivy

- Zvýšení emisí SO₂
- Kyselina sírová je vracena zpět do výroby.

Provozní údaje

Zbytkové emise SO_x (jako SO₂) jsou okolo 180 mg/Nm³. Zbytkový CS₂ je uváděn s 45 mg/Nm³ a H₂S není v odpadních plynech detekovatelný.

Aplikovatelnost

Obzvláště aplikovatelné pro nízké koncentrace v odpadních plynech.

Ekonomika

Nejsou dostupné žádné údaje.

Důvody pro implementaci

Environmentální, právní a ekonomické důvody.

Příklady zařízení

Glanzstoff, Rakousko

Literatura

[30, UBA, 2004], [43, Glanzstoff]

15 ZÁVĚREČNÉ POZNÁMKY

Časové rozvržení práce

Výměna informací o nejlepších dostupných technikách pro výrobu polymerů probíhala od roku 2003 do roku 2005. Dva roky trval sběr informací, vypracování a vývoj dokumentu, založeného na komentářích, pocházejících ze dvou konzultací a konečného setkání TWG. Tabulka 15.1 uvádí milníky práce.

První setkání	3 – 4 prosince 2003
První návrh	Září 2004
Druhý návrh	Duben 2005
Konečné setkání technické pracovní skupiny	24 – 27 října 2005

Tabulka 15.1: Časové rozvržení práce na dokumentu

Zdroje informací a vývoj dokumentu

Některé zprávy byly vypracovány před první schůzkou z důvodu poskytnutí cílových informací pro vývoj tohoto dokumentu. Zprávy byly předloženy Plastics Europe, průmyslovou asociací představující většinu evropských výrobců polymerů v Německu, Itálii a Francii. Tyto dokumenty mohou být považovány za základní kameny pro první návrh.

Velká část informací byla získána návštěvou 12 výrobních míst ve Španělsku, Belgii, Holandsku a Rakousku obvykle doprovázenou jedním nebo více členy technické pracovní skupiny. Široká rozmanitost ostatních zdrojů poskytly informace a příklady správné praxe.

Výměna informací byla obecně dominujícím vstupem průmyslových asociací.

Dokument byl vyvíjen na přibližně 600 komentářích k prvnímu návrhu a opět okolo 600 komentářů k druhému návrhu. Hlavní diskusní body při konečném setkání byly BAT a následné emisní hladiny a metodologie o tom, jak byly odvozeny z poskytnutých údajů, a aplikovatelnost určitých koncových technologií, používaných k destrukci VOC při výrobě.

Poskytnuté informace

V souladu se složitostí sektoru a první schůzkou tento dokument nemůže pokrýt všechny výrobní procesy polymerů. Tento dokument zobrazuje většinu důležitých produktů nebo skupin produktů. Některé důležité jako polyoxymethylény nebo polykarbonáty nejsou řešeny pro nedostatek poskytnutých informací.

Široký rozsah emisí a spotřeb při výrobě a zpracování polyamidu a PET závisí na specifickém produktu a potřebují být posouzeny pro další porozumění za účelem identifikace emisí a spotřeb spojených s BAT.

Metodologie pro stanovení emisí a spotřeb spojených s BAT

Současné emise a spotřeby, poskytnuté APME, ukazují statistický přístup, např. stanovení úrovně BAT při výkonu 25 až 50% zařízeních. Kdyby bylo technické ospravedlnění pro tento přístup, TWG by souhlasila.

Pro kaučuky, polymerizované v roztoku, obsahující butadien, nemůže být odsouhlaseno žádné technické ospravedlnění. Proto emise a spotřeby spojené s BAT nemohou být identifikovány.

Úroveň shody

Proces výměny informací byl úspěšný a byl dosažen vysoký stupeň shody během a po konečné schůzce technické pracovní skupiny. Byl zaznamenán pouze jeden rozdílný pohled.

Doporučení pro budoucí práci

Je doporučeno rozšířit úvod tohoto dokumentu a v revizi zahrnout více produktů a obecných procesů. Pro tento účel by měl být v členských státech uskutečněn sběr dat a aktualizace.

Pro údaje o emisích z tepelného oxidizéru by informace měly obsahovat přehled vysvětlující, zda emise z použitého paliva pro provoz jsou nebo nejsou zahrnuty. V případě údajů, poskytnutých APME, v tomto dokumentu jsou tyto emise zahrnuty.

Navržená témata pro budoucí R&D práci

Evropská komise zahajuje a podporuje skrz své RTD programy sérii projektů, zabývajících se čistícími technologiemi, úpravou vznikajícího odpadu a recyklačními technologiemi a strategiemi řízení. Tyto projekty mohou potenciálně poskytnout užitečný příspěvek pro budoucí revizi BREFu. Čtenáři jsou proto vybízeni EIPPCB k informování o jakýchkoliv výsledcích výzkumu, které jsou relevantní pro úvod tohoto dokumentu (viz také předmluva tohoto dokumentu).

ODKAZY

- 1 APME (2002).“BAT Reference Document: Příspěvek průmyslu“.
- 2 APME (2002).“BAT Reference Document: Výroba polyethylenu“.
- 3 APME (2002).“BAT Reference Document: Výroba polystyrénu a expandovaného polystyrénu “.
- 4 APME (2002).“BAT: Výroba polyamidů“.
- 5 CEFIC (2003).“BAT: Výroba nenasycených polyesterů“.
- 7 California Energy Commission (1982). „Cogeneration Handbook“.
- 8 European Commision (2003). BREF on common waste water and waste gas treatment/management systéme in chemical sector“, European Commision.
- 9 EVCM (2004). „Identifikace, měření a kontrola fugitivních emisí při úniku z výrobních zařízení
- 10 EVCM (2001). „Referenční metoda EVCM odhadu emisí do ovzduší z plynných zdrojů (revize 2)“.
- 12 Hiltcher, M., Smits (2003). „ Průmyslová protlačovací technologie“, Wiley-VCH, 3-527-30635-8
- 13 International Institute of Synthetic Rubber Producers, I. (2002). Best Available Techniques: Production of Emulsion polymerised Styren-Butadiene Rubber (ESBR)“.
- 14 Winnacker-Kuechler (1982). „ Chemische Technologie, Technology for Organic Compounds“, Carl Hanser Verlag, Muenchen.
- 15 Ullmann (2001). „ Ullmann´s Encyklopedia of Industrial Chemistry“, Wiley – VCH.
- 16 Stuttgart-University (2000). „Resource-sparing production of polymer materials“. Institute for Plastics Testing and Plastic Engineering.
- 18 Pfeleiderer, W. (2004).“ZSK MEGA compounders. The polyolefin machines.“.
- 19 ESI 2003.“Guide on VOC emissions management“.
- 20 CIRFS, C.I.d.I.R.e.d.F.S. (2003).“French contribution fro the Kick-off meeting of the Technical Working Group for Best Avalaible Techniques for the Production of Polymers“.
- 21 G.Verrhiest, J.-M.B. (2003). „ French contribution for the Kick-pff meeting of the Technical Working Group for Best Avalaible Techniques for the Production of Polymers.“

- 22 Ministerio de Medio Ambiente, S. (2003). „Location, Capacity and Production of Polymer Installations in Spain at the end of 2002“.
23. Roempp (1992).“Roemp Chemie Lexikon“, G.Thieme Verlag, 3137348102.
25. J.Brandrup et al (1998).“Polymer Handbook“, John Willey & Sons, 0 471 47936 5.
- 27 TWG Comments (2004). „Comments made by the TWG on the first draft dokument. Excel spreadsheet“.
- 28 Italy (2004).“Polyamides“.TWG.
- 29 M.Parth, N.Aust and K.Lederer (2003).“Molecular Characterization of Ultra-high Molar Mass and Soluble Fractions of Partially Gross-Linked Polyethylens“. Int.J.Polym.Anal.Charact.,8.
- 30 UBA, A. (2004).“Austrian Mini BREF Celulose Fibres“.
- 31 UBA, A. (2004).“Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten. Umweltbundesamt“. Bd. M-168.Wi.
- 35 Chemiefaser,I.“Man-made Fibres, The way from production to use“.
- 36 Retzlaff, V. (1993). „ Reststoffproblematik bei der Herstellung von synthetischen Chemiefasern“, Technische Hochschule Koethen, Institut fuer Umwelttechnik.
- 37 CIRFS, C.I.d.I.R.e.d.F.S. (2004).“Proposal for a BREF dokument on Viscose fibres“.
- 38 Plastic Europe (2004). „An analysis of plastics consumption and recovery in Europe“.
- 39 APME (2003). „Annual Report“.
- 40 Fechiplast Belgian Plastics Converters´ Association.
- 41 Lenzig – Technik.
- 42 International Institute of Synthetic Rubber Producers (2004).!BAT Production of Solution Polimerised Rubber containing Butadiene“.
- 46 TWGCoomments (2005). „Comments made by TWG on sekond draft document. Excel spreadsheet.“
- 48 EPA (1989). „Reference Metod 21, „Determination of Volatile Organic Compounds Leaks““.

ZKRATKY

ABS	polyakrylonitril-butadien-styrén
AC	alkalická celulóza
kyselina	donor protonů. Chemická látka, která více nebo méně snadno uvolňuje vodíkové ionty ve vodném roztoku.
AH sůl	organická sůl získaná reakcí 1,6-hexamethylendiamin a 1,6-hexandikarboxylové kyseliny
AOCl	adsorbovatelné chlorované organické sloučeniny
AOX	adsorbovatelné halogenované organické sloučeniny. Celková koncentrace v mg na litr, vztažená na chlór, všech halogenovaných sloučenin (vyjma fluoru), přítomných ve vzorku vody, které jsou schopny se adsorbovat na aktivní uhlí
APE	alkyl fenol etoxyláty
API separátor	separátor olej/voda/kal (vyvinutý American Petroleum Institute)
kolektor	vodonosná vrstva horniny (včetně štěrku a písku), který dodává vodu v dostatečném množství do studny nebo pramene
asimilační kapacita	schopnost přírodních zdrojů vody přijmout odpadní vody nebo toxické materiály bez nebezpečných vlivů a poškození vodního prostředí
ASA	akrylát akrylonitrilstyrenu
baktericid	pesticid používaný ke kontrole nebo zničení bakterií
BAT	nejlepší dostupná technika
BCF	objemové kontinuální vlákno
BF	řízená flokulace v lázni
BFO	těžký topný olej
BFW	napájecí voda pro parní kotle
biochemikálie	chemikálie, které se buď vyskytují v přírodě nebo jsou identické v přírodě se vyskytujícími látkami, např. hormony, feromony, enzymy. Biochemikálie jako pesticidy působí netoxickým, ne smrtelným způsobem, jako je ničením spojů sítí hmyzu, regulací růstu nebo působením jako odpuzující prostředek
biodegradabilní	lze rozložit fyzikálním způsobem a/nebo chemickým způsobem mikroorganismy. Např. mnoho chemikálií, potravinářský odpad, bavlna, vlna a papír jsou biodegradabilní
BOD	biochemická spotřeba kyslíku: množství rozpuštěného kyslíku potřebného pro mikroorganismy pro rozklad organických látek. Měrná jednotka mg O ₂ /l. V Evropě se BOD obvykle měří za tři dny (BOD ₃), za pět dní (BOD ₅) a za sedm dní (BOD ₇).
BPU	vsádková polymerizační jednotka
BR	butadiénový kaučuk
BREF	referenční dokument o nejlepších dostupných technikách
BTEX	benzén, toluén, ethylbenzén, xylén
BTX	benzén, toluén, xylén
CAS	Chemical Abstract Service
CCR	uhlíkový zbytek
CF	kontinuální flokulace
CHP	kogenerační jednotka
COD	chemická spotřeba kyslíku: množství dichromanu draselného, vyjádřeného jako kyslík, požadovaného na chemickou oxidaci při 150°C látek, obsažených v odpadních vodách.
Conradsonův uhlík	množství zbytkového uhlíku
příčné vlivy	výpočty environmentálních dopadů emisí do ovzduší/vod/půdy, využití energie, spotřeby surovin, hluku a čerpání vod

CSTR	kontinuálně míchaná reaktorová nádoba
DAF	flotace rozpuštěným vzduchem
DCPD	dicyklopentadien
difúzní emise	emise, pocházející z přímého kontaktu těkavých nebo lehce prašných látek s životním prostředím (ovzduší, normální provozní podmínky). Emise mohou pocházet: <ul style="list-style-type: none"> • z přirozeného návrhu zařízení (např. filtry, barvicí lázně, apod.) • z provozních podmínek (např. během dopravy materiálu mezi zásobníky) • z typu provozu (např. údržba) • nebo z postupného úniku do jiných médií (např. chladicí voda nebo odpadní voda)
DMT	dimethyltereftalát
DS	pevné látky (ztráta sušením). Hmotnost materiálu po sušení při standardních podmínkách testu.
EC50	vliv koncentrace. Koncentrace, při které je pozorován vliv na 50% testované populace po udělení jednoduché dávky. Vlivy zahrnují immobilizaci dafní, zpomalení růstu, dělení buňky nebo produkci biomasy, nebo produkci chlorofyly řasami.
ECVM	Evropská rada výrobců vinylu
EDC	ethylendichlorid
odtékající látka	fyzikální fluidum (vzduch nebo voda společně s kontaminující látkou), tvořící emisi
EG	ethylenglykol
katalyzátor EI	esterový iontoměničový katalyzátor
EIPPCB	Evropská kancelář IPPC
nové technologie	potencionální budoucí BAT
emise	přímé nebo nepřímé uvolnění látek, vibrací, tepla nebo hluku z individuálních nebo difúzních zdrojů ze zařízení do ovzduší, vod nebo půdy
BAT AEL	emise a spotřeby surovin dosahované BAT
emisní limity	hmotnost, vyjádřená pomocí určitých specifických parametrů, koncentrace a/nebo úrovně emisí, které nesmí být překročeny během jedné nebo více časových úseků
Emulgátor	sloučenina, která stabilizuje emulzi
koncová technologie	technika, která snižuje finální emise nebo spotřeby surovin dodatečnými procesy, avšak nikoliv změnou základní operace klíčového provozu. Synonyma: sekundární techniky, techniky snižování. Antonyma: provozní integrovaná technika, primární technika (technika, která v některých případech mění způsob, ve kterém klíčový provoz pracuje, čímž snižuje emise nebo spotřebu surovin).
EOP	koncová technologie
EP	elektrostatický odlučovač
EPDM	ethylen-propylén-diénový kaučuk
EPS	expandovaný polystyrén
EPVC	emulze PVC
ESBR	emulzní polymerizovaný styren-butadiénový kaučuk
EVA	ethylvinylacetát
stávající zařízení	zařízení v provozu, nebo, která v souladu s legislativou existovala před datem, jímž tato směrnice vstoupila v platnost, zařízení úředně schválená nebo z hlediska kompetentního orgánu spadající pod povolovací řízení za předpokladu, že toto zařízení se začne provozovat nejpozději jeden rok po datu, kterým vstoupila směrnice v platnost
FB	fluidní lože
FOY	zcela orientovaná nit
fugitivní emise	emise způsobené netěsností zařízení/úniky: emise do životního prostředí způsobené postupnou ztrátou těsnosti z částí zařízení, projektovaného pro

	uzavřené látky (plynné nebo kapalné), způsobené rozdíly tlaků a mající za následek únik. Příklady fugitivních emisí: únik z přírub, čerpadel, izolace nebo vybavení s těsněním.....
GDP	hrubý domácí produkt
GPPS	obecná stavba polystyrénu
HDPE	polyethylen o vysoké hustotě
HFO	těžký topný olej
HIPS	vysoce houževnatý polystyrén
HP	vysoký tlak
HPS	separátor vysokého tlaku
HTM	teplonosné médium
HVAC	podmínka teplo/ventilace vzduchu
HVU	vysoce vakuová jednotka. Výrobní krok (krok na výrobní lince), který pracuje s vysokým vakuem.
IBC	zásobník s meziproduktem
IEF	informace Fóra o výměně informací (informační konzultační středisko v rámci Směrnice IPPC).
imise	přítomnost a úroveň znečišťující látky, zápachu nebo hluku v životním prostředí
zařízení	stacionární technická jednotka, kde se provádí jedna nebo více činností vyjmenovaných v příloze i směrnice IPPC a jakékoliv další přímo spojené činnosti, které mají technické spojení s činnostmi prováděnými v daném místě a které by mohly mít vliv na emise a znečištění
IPPC	integrovaná prevence a kontrola znečištění
IPS	houževnatý polystyrén
IV	vnitřní viskozita
LDAR	detekce úniku a program opravy
LDPE	polyethylen o nízké hustotě
LLDPE	lineární polyethylen o nízké hustotě
LOEC	nejnižší detekovatelná koncentrace. Nejnižší experimentálně stanovená koncentrace testované látky, při které lze pozorovat škodlivé účinky
LP	nízký tlak
LPS	separátor nízkého tlaku
LTD	sušení při nízké teplotě
LVOC	vysokoobjemové organické chemikálie (BREF)
MDPE	polyethylen o střední hustotě
Medián	hodnota, pod kterou spadá 50% případů
MEG	monoethylenglykol
MF	membránová filtrace
MFI	index toku taveniny
Micely	shluk povrchově aktivních molekul, rozptýlených v koloidním roztoku
MLSS	směsný roztok suspendovaných částic. Koncentrace suspendovaných pevných částic v roztoku aktivovaného kalu, vyjádřená v mg/l. Běžně používaná ve spojení s aerobními jednotkami s aktivovaným kalem.
MMD	distribuce molekulových hmotností
monitoring	postup, uvažovaný k odhadu nebo stanovení skutečné hodnoty nebo změn emisí nebo jiných parametrů, založený na systematických postupech, pravidelném nebo jednorázovém sledování, dohledu, odběru vzorků a měření nebo odhadu, uvažovaných k poskytnutí informací o emitovaných množstvích a/nebo trendech emitovaných znečišťujících látek.
vlivy multi-médií	viz příčné vlivy
MWD	distribuce molekulové hmotnosti
n/a	nelze aplikovat nebo není dostupné (dle kontextu)

n/d	data nejsou dostupná
naftény	uhlovodíky, obsahující jeden nebo více nasycených kruhů o 5 nebo 6 uhlíkových atomech ve své molekule, ke kterým jsou připojeny parafinické řetězce (ajektivum: naftenické)
NBR	nitrilbutadiénový kaučuk
N-Kj	obsah dusíku analyzovaný Kjedahlovou metodou
NMMO	N-methyl-morfolin-N-oxid
NOAC	není pozorován vliv akutní koncentrace
NOEC	není pozorován vliv koncentrace
provozovatel	jakákoliv fyzická nebo právnická osoba, která provozuje nebo řídí zařízení nebo, kde to umožňuje legislativa státu, komu byla udělena rozhodující ekonomická pravomoc nad technickým fungováním zařízení
PA	polyamid
PBT	polybutylentereftalát
PBu	polybutadien
PC	polykarbonát
PE	polyethylen
PEEK	polyéteréterketon
PE-HD	polyethylen s vysokou hustotou
PEI	polyéterimid
PE-LD	polyethylen s nízkou hustotou
PE-LLD	lineární polyethylen s nízkou hustotou
PEN - vlákna	polyethylen naftalátová vlákna
PES	polyétersulfon
PET	polyethylentereftalát
PFR	Průtokový reaktor
PI	Polyimid
PI	integrováný proces
PMMA	polymethylmethakrylát
polutant	jednotlivá látka nebo skupina látek, které mohou poškodit nebo ovlivnit životní prostředí
POM	polyoxymetylen (polyacetal)
PP	polypropylén
PPO	polyfenylénoxid
PPS	polyfenylénsulfid
primární opatření/technika	technika, která mění určitým způsobem klíčový proces a která snižuje emise nebo spotřebu surovin (viz koncové technologie)
PS	polystyrén
PTA	kyselina polytereftalová
PTFE	polytetrafluorethylen
PUR	polyuretan
PVA	polyvinylidénalkohol
PVC	polyvinylchlorid
PVDC	polyvinyliden chlorid
PVDF	polyvinyliden fluorid
SAN	polystyrén-akrylonitril
SBC	blokový kopolymer styrénu
SBR	styrénbutadiénový kaučuk
sekundární opatření/technika	viz koncové technologie
SEPS	Styrén-ethylen-propylen-styrén
SIS	styrénisoprén styrénu

SM	monomer styrénu
SMA	polystyrénmaleinanhydrid
SME	malé a střední podniky
specifická emise	emise vztažená k referenčnímu základu jako je výrobní kapacita, nebo skutečná produkce (např. hmotnost na tunu nebo vyrobenou jednotku)
S-PVC	suspenze PVC
SS	suspendované pevné částice (obsah)(ve vodě) (viz též TSS)
SSBR	roztok styrénbutadiénového kaučuku
STR	míchaný reaktor
Povrchově aktivní činidlo	sloučenina, která snižuje povrchové napětí kapaliny, používaná v detergitech, smáčecích a pěnicích činidlech
SV	viskozita roztoku
SWS	rozstřikovač sirmé vody
TBC	4 terc.butylkatechol
TFC	zcela bez chlóru
THF	tetrahydrofuran
TOC	Celkový organický uhlík – měření organických sloučenin v odpadních vodách. Stanovení nezahrnuje ostatní redukční činidla (na rozdíl od CODCr). Evropská standardní metoda pro celkový organický uhlík (TOC) je: EN 1484
TMEDA	tetramethylethylendiamin
TPA	kyselina tereftalová
TS	pevné částice (obsah). Obsah pevných částic před sušením.
TSS	celkový obsah suspendovaných pevných částic (ve vodě) (viz též SS)
TWG	technická pracovní skupina
UP	nenasycený polyester
USEPA	Environmentální agentura Spojených států amerických
V.I.	index viskozity
VA	vinylacetát
VCM	monomér vinylchlorid
VKE	Verband Kunststoffherzeugende Industrie
VOC	těkavé organické sloučeniny v tomto dokumentu znamenají jakoukoliv organickou sloučeninu mající při 293,15 K a tlaku páry 0,01 kPa a více odpovídající těkavost za zvláštních podmínek použití
WHB	kotel na odpadní teplo
WWTP	čistiřna odpadních vod

FYZIKÁLNÍ JEDNOTKY

Symbol	Význam
atm	normální atmosféra (1 atm = 101325 N/m ²)
bar	bar (1,013 bar = 1 atm)
°C	stupeň Celsia
cgs	centimetr za sekundu. Systém měření nyní široce nahrazován SI.
cm	Centimetr
cSt	centistoke = 10 ⁻² stoke
d	Den
g	Gram
GJ	Gigajoule
Hz	Herz
h	Hodina
ha	hektar (10 ⁴ m ²)
J	Joule
K	Kelvin (0 °C = 273,15 K)
kA	Kiloampér
kcal	kilokalorie (1 kcal = 4,19 kJ)
kg	kilogram(1kg = 1000g)
kJ	kilojoule (1kJ = 0,24 kcal)
kPa	Kilopascal
kt	Kolotuna
kWh	kilowatthodina (1kWh = 3600 kJ = 3,6MJ)
l	Litr
m	Metr
m ²	metr čtvereční
m ³	metr krychlový
mg	miligram (1 mg = 10 ⁻³ g)
MJ	megajoule (1MJ = 1000kJ = 10 ⁶ g)
mm	milimetr (1 mm = 10 ⁻³ m)
m/min	metr za minutu
Mt	Megatuna
Mt/rok	megatuna za rok
mV	Milivolt
MW _e	megawatt (elektrická energie)
MW _{th}	megawatt (tepelná energie)
ng	nanogram (1 ng = 10 ⁻⁹ g)
Nm ³	normální metr krychlový (101 325 kPa, 273 K)
Pa	Pascal
ppb	parts per bilion
ppm	parts per milion (váhově)
ppmv	parts per milion (objemově)
s	Sekunda
t	tuna (1000kg nebo 10 ⁶ g)
t/d	tuny za den
t/rok	tuna (tuny) za rok
V	Volt

% obj.	procenta objemová (také % v/v)
W	watt (1W = 1J/s)
% hmot.	procenta hmotnostní (také % w/w)
rok	Rok
~	přibližně; méně nebo více

PŘÍLOHY