



# Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для производства полимеров на основе нефти

## Введение

Руководства по охране окружающей среды, здоровья и труда (ОСЗТ) представляют собой технические справочники, содержащие примеры надлежащей международной отраслевой практики (НМОП)<sup>1</sup> как общего характера, так и относящиеся к конкретным отраслям. Если в реализации проекта участвует один член Группы Всемирного банка или более, применение настоящего Руководства осуществляется в соответствии с принятыми в этих странах стандартами и политикой. Такие Руководства по ОСЗТ для различных отраслей промышленности следует применять в сочетании с **Общим руководством по ОСЗТ** – документом, в котором пользователи могут найти указания по общим вопросам ОСЗТ, потенциально применимым ко всем отраслям промышленности. При осуществлении комплексных проектов может возникнуть необходимость в использовании нескольких Руководств, касающихся различных отраслей промышленности. С полным перечнем Руководств для отраслей промышленности можно ознакомиться по адресу:

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

В Руководствах по ОСЗТ приводятся такие уровни и параметры эффективности, которые, как правило, считаются достижимыми на вновь введенных в эксплуатацию объектах при современном уровне технологии и приемлемых затратах. Применение положений Руководств по ОСЗТ к уже существующим объектам может потребовать разработки особых целевых показателей для каждого объекта и соответствующего графика их достижения.

Применение Руководства по ОСЗТ следует увязывать с факторами опасности и риска, определенными для каждого проекта на основе результатов экологической оценки, в ходе которой принимаются во внимание конкретные для каждого объекта переменные, такие как особенности страны реализации проекта, ассимилирующая способность окружающей среды и прочие факторы, связанные с намечаемой деятельностью. Порядок применения конкретных технических рекомендаций следует разрабатывать на основе экспертного мнения квалифицированных и опытных специалистов.

Если нормативные акты в стране реализации проекта предусматривают уровни и параметры, отличные от содержащихся в Руководствах по ОСЗТ, то при реализации проекта надлежит в каждом случае руководствоваться

<sup>1</sup> Определяется как применение профессиональных навыков и проявление старательности, благоразумия и предусмотрительности, чего следует с достаточным на то основанием ожидать от квалифицированного и опытного специалиста, занятого аналогичным видом деятельности в таких же или сходных условиях в любом регионе мира. При оценке применяемых в ходе реализации проекта способов предупреждения и предотвращения загрязнения окружающей среды квалифицированный и опытный специалист может выявить обстоятельства, такие, например, как различные уровни экологической деградации и ассимилирующей способности окружающей среды, а также различные уровни финансовой и технической осуществимости.

более жестким из имеющихся вариантов. Если в силу особых условий реализации конкретного проекта целесообразно применение менее жестких уровней или параметров, нежели те, что представлены в настоящем Руководстве по ОСЗТ, в рамках экологической оценки по конкретному объекту надлежит представить подробное и исчерпывающее обоснование любых предлагаемых альтернатив. Такое обоснование должно продемонстрировать, что выбор любого из альтернативных уровней результативности обеспечит охрану здоровья населения и окружающей среды.

## Применение

Настоящее Руководство применимо к производству полимеров на основе нефти, при котором мономеры полимеризируются и перерабатываются в гранулы для дальнейшего промышленного использования<sup>2</sup>.

Настоящий документ состоит из следующих разделов:

- |              |   |   |
|--------------|---|---|
| Раздел 1.0   | – | Характерные для отрасли виды неблагоприятного воздействия и борьба с ними |
| Раздел 2.0   | – | Показатели эффективности и мониторинг                                     |
| Раздел 3.0   | – | Справочная литература и дополнительные источники информации               |
| Приложение А | – | Общее описание видов деятельности, относящихся к данной отрасли           |

<sup>2</sup> Настоящее Руководство не распространяется на заводы по производству эластомеров и волокон.

## 1.0 Характерные для отрасли виды неблагоприятного воздействия и борьба с ними

В данном разделе приводится обзор проблем ОСЗТ, возникающих в связи с производством полимеров, и содержатся рекомендации по их решению. Рекомендации по решению проблем ОСЗТ, характерных для большинства крупных промышленных предприятий на этапе (этапах) строительства или вывода из эксплуатации, содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### 1.1 Охрана окружающей среды

Природоохранные проблемы, которые могут возникнуть при реализации проектов производства полимеров, включают:

- Выбросы в атмосферу
- Сточные воды
- Опасные материалы
- Отходы
- Шум

#### Выбросы в атмосферу

*Летучие органические соединения (ЛОС), возникающие в процессе сушки и отделки*

Предприятия по производству полимеров, как правило, выбрасывают в атмосферу летучие органические соединения (ЛОС), возникающие в процессе сушки и отделки. Рекомендуются следующие меры по борьбе с выбросами в атмосферу ЛОС, образующихся в процессе сушки и отделки:

- разделение и очистка полимера после выхода из реактора<sup>3</sup>;
- мгновенная сепарация растворителей и мономеров;
- отгонка азота паром или теплом;
- постепенная дегазация в экструдерах, возможно в вакууме;
- конденсация ЛОС при низких температурах или в адсорбционных слоях до сброса отработанного воздуха. При сушке необходимо обеспечить рециркуляцию отработанного воздуха или азота в процессе конденсации ЛОС;
- применение замкнутых систем продувки азотом, дегазирующих экструдеров, сбор отходящих газов от экструзии с полиолефиновых установок с учетом пожароопасности, связанной с воспламеняемостью углеводородов и высокотемпературным режимом работы;
- отходящие газы с высоким содержанием ВХМ, выбрасываемые реакторами, быстроопораживающимися резервуарами-приемниками и устройствами для снятия верхнего слоя, следует собрать и очистить до их выброса в атмосферу. Вода с высоким содержанием ВХМ – например, вода, применяемая для мойки реакторов с ВХМ, автоматических линий, резервуаров для хранения суспензий или латекса, – должна быть пропущена через отгонную колонну для удаления ВХМ при производстве поливинилхлорида с использованием процесса суспендирования;
- применение специально сконструированных отгонных колонн для отгонки суспензий при производстве поливинилхлорида посредством процесса суспендирования;
- производство устойчивых латексов и применение надлежащих технологий отслоения поверхностного слоя на установках по производству эмульсионного поливинилхлорида, при котором эмульсионная полимеризация сочетается с сушкой распылением с разомкнутым циклом;
- многоступенчатое вакуумное удаление летучих веществ из расплавленного полимера с целью снижения уровня остаточного мономера<sup>4, 5</sup> в процессе производства полистирола и стироловых полимеров вообще<sup>6</sup>;
- предотвращение проливов и утечек в процессе полимеризации акриловой мономерной эмульсии ввиду очень резкого, едкого всепроникающего запаха всех акриловых мономеров<sup>7</sup>;
- обработка отработанных газов путем каталитического окисления или равноценным способом при производстве полиэтилентерефталата;
- мокрая очистка сдувочных труб при производстве полиамидов;
- каталитическая или термическая обработка газообразных или жидких отходов при производстве термоотверждающихся полимеров всех типов;

<sup>4</sup> Директива Комиссии ЕС 2002/72/ЕС и дальнейшие поправки (EU Commission Directive 2002/72/EC and following amendments).

<sup>5</sup> Закон о пищевых продуктах, лекарственных препаратах и косметических средствах с поправками согласно Регламенту о пищевых добавках 21 СФП § (Food, Drug and Cosmetic Act as amended under Food Additive Regulation 21 CFR §).

<sup>6</sup> Такая ситуация может возникнуть из-за сравнительно низкой летучести мономера (стирола) или растворителя (этилбензола) на фоне низких концентраций, требующимися для данного процесса (например, процесса производства продуктов, применяемых в качестве пищевых добавок).

<sup>7</sup> Сеть по передаче технологий АООС США, веб-сайт о токсичных веществах в атмосфере, этилакрилаты (US EPA Technology Transfer Network, Air Toxics Website, Ethyl acrylate).

<sup>3</sup> Эффективность очистки зависит от многих факторов, таких как летучесть ЛОС, свойства полимера и тип процесса полимеризации.

- установка закрытых систем с конденсацией паров и сдувочных труб при производстве фенолформальдегидных смол ввиду высокой токсичности обоих главных мономеров; и
- ЛОС, поступающие из отделочных секций и сдувочных труб реактора, обрабатываются термическим и каталитическим окислением до выброса в атмосферу. В случае хлорированных ЛОС технология окисления должна обеспечивать уровень выброса диоксинов/фуранов в пределах, установленных в таблице 1.

#### *ЛОС, образующиеся в процессе технологической очистки*

Технологическая очистка связана с очисткой сырья, загрузкой и разгрузкой реактора и другого оборудования, удалением побочных продуктов реакции при поликонденсации, вакуумными насосами и разгерметизацией котлов. Рекомендуются следующие меры по предотвращению и контролю загрязнения:

- паробразные отходы производства следует устранять сжатием или охлаждением с конденсацией их сжижаемых компонентов или направлять на высокоэффективную факельную установку, способную обеспечить их быстрое и полное уничтожение;
- неконденсирующиеся газы следует направлять в установку для сжигания отработанных газов, предназначенную для их полного сжигания с низким уровнем выбросов и исключая образование диоксинов и фуранов;
- на установках по производству поливинилхлорида (ПВХ) газы, загрязненные ЛОС (воздух и азот), поступающие с секции отгонки ВХМ, следует собирать и обрабатывать абсорбентами или адсорбентами,

сжигать в соответствии с международно принятыми стандартами или подвергнуть термическому/каталитическому окислению до выброса в атмосферу;

- при производстве покрытий из ударопрочного полистирола (ПУП) выбросы в атмосферу из систем растворения полибутадиена следует минимизировать посредством применения систем непрерывного действия, линий уравнивания давления пара и методов очистки технологических сдувочных труб;
- в установках по производству ненасыщенных полиэфирных и алкидных смол потоки отработанных газов, генерируемые технологическим оборудованием, следует обрабатывать методом термического окисления или, если позволяет концентрация выбросов, методом адсорбции активированным углем;
- следует применять гликольные скрубберы или сублимационные камеры для отгонки ангидридных паров, поступающих из выходных отверстий резервуаров для хранения ненасыщенных полиэфирных и алкидных смол;
- в производстве фенолоальдегидных смол технологические выбросы, загрязненные ЛОС, в особенности исходящие из выпускных отверстий реактора, должны быть удалены или сожжены;
- в производстве алифатических полиамидов следует применять мокрые скрубберы, конденсаторы, адсорбенты из активированного угля в сочетании с термальным окислением.

#### *ЛОС в составе неконтролируемых выбросов в атмосферу*

Неконтролируемые выбросы в атмосферу установками по производству полимеров главным образом связаны с выделением ЛОС из негерметичных стыков труб, клапанов,

соединительных муфт, фланцев, уплотнений, открытых на конце трубопроводов, резервуаров с плавающей крышей, уплотнений насосов, систем транспортировки газа, уплотнений компрессоров (например, этиленовых и полиэтиленовых), разгрузочных клапанов, во время загрузки и разгрузки сырья и химикатов (например, в резервуары с коническими крышами), изготовления или смешивания химикатов (например, приготовления растворов ускорителей полимеризации и полимерных добавок) и из установок по очистке сточных вод (УОСВ). Следует создать технологический комплекс, предназначенный для минимизации неконтролируемых выбросов токсичных и углеводородных газов в атмосферу. Общие указания в отношении ЛОС и неконтролируемых выбросов в атмосферу содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Рекомендуются следующие меры, относящиеся к данной конкретной отрасли:

- в производстве полиэтилена утечки мономеров из поршневых компрессоров, применяемых на установках по производству полиэтиленов высокого давления, следует извлекать и возвращать на стадию всасывания низкого давления;
- в производстве поливинилхлорида следует минимизировать частоту вскрытия реакторов для технического обслуживания и внедрить автоматические системы очистки.

### *Твердые частицы*

Выбросы твердых частиц (например, мелких фракций полимеров и/или добавок в виде противопригарных смазок) происходят в процессе сушки и упаковки полимеров. Другими источниками выброса твердых частиц могут быть процессы перевозки, переноса и обеспыливания гранул.

Рекомендуются следующие меры по снижению выбросов в атмосферу твердых частиц:

- усовершенствование конструкции сушилок;
- применение закрытого газового контура;
- уменьшение выбросов на выходе (например, системы переноса гранулирования), улавливание выбросов посредством установок отмучивания;
- установка электростатических пылеуловителей, мешочных фильтров или мокрых скрубберов;
- установка автоматических систем мешкования и высокоэффективных вентиляторов в упаковочных цехах;
- поддержание чистоты и порядка на объектах.

### *Вентилирование и факельное сжигание*

Вентилирование и факельное сжигание представляют собой важные меры обеспечения безопасности, применяемые на предприятиях по производству полимеров с целью надежного удаления всех технологических газов, выделяющихся из технологических установок и хранилищ в случае открытия предохранительного диска или клапана, аварии, отказа в системе электроснабжения или выхода из строя оборудования и в других нештатных ситуациях. Аварийные выбросы из реакторов и другого важного технологического оборудования следует направлять в быстро опоражниваемый резервуар-приемник, где реагенты улавливаются (например, посредством отгонки паром или упаривания в вакууме) до выброса очищенных отходов или промываются и сжигаются на высокоэффективной факельной установке. Меры, относящиеся к данной конкретной отрасли, состоят в следующем:

- этилен, удаленный из установок по производству полиэтилена высокого давления и пониженной плотности и линейного полиэтилена пониженной плотности не может быть направлен на факельную установку вследствие открытия дисков безопасности реактора при высоком давлении. Его следует выбросить в атмосферу через вытяжную трубу после разжижения паром и охлаждения водяным скруббером для минимизации риска образования взрывообразных облаков. При этом следует использовать системы, специально сконструированные для этой цели и приводимые в действие датчиками детонации;
- на полимеризационных установках следует пользоваться предохранительным клапаном давления (ПКД) для уменьшения объема химикатов, высвобождаемых непосредственно в атмосферу в результате срабатывания предохранительного клапана/разгрузочного устройства;
- ввиду возможности засорения труб продуктами полимеризации рекомендуется применение резервной системы аварийной защиты. Трубы следует подвергать частому и тщательному осмотру. Для предотвращения засоров и потерь трубы, оборудованные ПДК, должны защищаться на входе фазочувствительными датчиками (ФЧД). Следует предусмотреть устройства, позволяющие контролировать системы безопасности в ходе работы установки;
- при производстве поливинилхлорида возможность аварийного выброса в атмосферу из полимеризационных реакторов в результате выхода реакции из-под контроля следует свести к минимуму посредством применения одного или нескольких из следующих методов:
  - установить специальные КИП для контроля загрузки и режима работы реактора,
  - установить систему химических ингибиторов для экстренной остановки реакции,
  - установить устройство аварийного охлаждения реактора,
  - установить устройство аварийного перемешивания содержимого реактора; а также
  - предусмотреть возможность аварийного контролируемого выпуска газов в систему улавливания ВХМ<sup>8</sup>;
- если во время аварийного сброса возникает вспенивание, его следует устранить путем ввода пеногасителя во избежание засора системы сброса;
- во время аварийного сброса содержимое реактора следует перегрузить в быстроопоражнивающийся резервуар-приемник и отпарить до его удаления;
- при производстве акриловых латексов аварийный сброс из реакторов на факельную систему в результате выхода процесса полимеризации из-под контроля следует предотвращать посредством применения одного или нескольких из следующих методов:
  - обеспечить непрерывное контролируемое компьютером добавление реагентов в реактор с учетом реальной динамики полимеризации,
  - установить систему химических ингибиторов для экстренной остановки реакции,
  - установить устройство аварийного охлаждения реактора,
  - установить устройство аварийного перемешивания содержимого реактора; а также

<sup>8</sup> EIPPCB BREF (2006).



- предусмотреть возможность перегрузки содержимого реактора в быстроопоражняющийся резервуар-приемник.

### *Источники горения и энергоэффективность*

Полимеризационные установки потребляют большие количества энергии и пара, которые обычно генерируются на месте установками для их совместного производства. Выбросы в атмосферу, сопутствующие работе источников энергии, следует минимизировать путем осуществления комплексной стратегии, предусматривающей снижение энергопотребления, применение экологически более чистого топлива и контроль за составом выбросов (по необходимости). Рекомендации по повышению энергоэффективности содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Полимеризационные установки работают в широком диапазоне температур и давлений, и в их состав, как правило, можно (и целесообразно) ввести температурный или энергетический каскад, для того чтобы рекуперировать тепловую энергию (например, пар низкого давления для целей упаривания и нагрева) или энергию сжатия. Главным условием сокращения электропотребления являются правильный выбор и разработка операций по очистке с точки зрения их термодинамического КПД. Процессы сушки и отделки полимеров требуют особого внимания ввиду их энергоемкости, а также ввиду чувствительности полимеров к теплу и механическому напряжению. Кроме того, снижения энергопотребления можно также добиться за счет применения водоотливных систем, систем водного охлаждения замкнутого контура, систем сушки инертным газом в закрытом контуре, экструдеров с малыми сдвиговыми усилиями для приготовления смесей, повышения концентрации

полимеров и использования шестеренчатых насосов для таблетирования.

### *Кислые газы*

Следы хлороводорода (HCl), возникшие в результате гидролиза хлорированных органических соединений катализатором, могут присутствовать в воздухе, отработанном установкой для сушки полимеров, полученных путем ионного катализа. Хотя уровень содержания кислоты в нем, как правило, низкий, рекомендуется тестирование в газовом потоке, а меры по борьбе с загрязнением окружающей среды, такие как мокрая очистка газа, следует принимать, если этот уровень становится значительным.

### *Диоксины и фураны*

Предприятия, производящие полимеры, обычно оборудуются установками для сжигания газообразных, жидких и твердых отходов. Сжигание хлорированных органических соединений (таких, как хлорфенол) может сопровождаться выделением диоксинов и фуранов. Некоторые катализаторы в виде соединений переходных металлов (например, медь) также способствуют формированию диоксинов и фуранов. Рекомендуются следующие меры по предотвращению этого процесса и контролю над ним:

- применение установок сжигания и инсинерации в соответствии с международно признанными стандартами<sup>9</sup>;
- соблюдение надлежащего режима работы установок, в частности поддержание достаточно высокой

<sup>9</sup> См., например, Директиву 2000/76/ЕС Европейского парламента и Совета от 4 декабря 2000 г. о сжигании отходов (Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste).

- температуры горения и топочных газов с целью предотвращения образования диоксинов и фуранов;
- обеспечение соответствия уровней выбросов в атмосферу нормативным значениям, представленным в таблице 2.

## **Сточные воды**

### *Технологические сточные воды*

Технологические стоки промышленных установок могут содержать углеводороды, мономеры и другие химикаты, полимеры и другие твердые вещества (суспендированные или эмульгированные), поверхностно-активные вещества и эмульгаторы, окисленные соединения, кислоты, неорганические соли и тяжелые металлы.

Рекомендуемые методы удаления и очистки сточных вод включают следующее:

- сточные воды, содержащие летучие мономеры (например, ВХМ, стирол, акрилонитрил, перекись полиакрилового эфира, винилацетат, капролактан) и/или полимеризационные растворы (например, конденсат, образовавшийся при выпаривании суспензий или латексов, конденсат, образовавшийся при выпаривания раствора, или сточные воды, полученные в результате технического обслуживания оборудования), должны по возможности возвращаться в оборот или направляться на очистку методами однократной перегонки либо сепарации с целью удаления ЛОС до их сброса в общую систему очистки сточных вод предприятия;
- органические вещества следует по возможности подвергать сепарации и возвращать в оборот или сжигать;

- не подлежащие повторному использованию загрязненные стоки, например от предприятий по производству полиэфирного пластика или термоотверждающихся полимеров, должны подвергаться каталитическому или термическому окислению;
- ускорители эмульсионной и суспензионной полимеризации должны выбираться с учетом их биоразлагаемости при поступлении в поток сточных вод со стадии извлечения полимеров;
- при применении вспомогательных средств полимеризации, менее подверженных или совсем не подверженных биоразложению, сточные воды следует пропускать через специально сконструированную установку предварительной очистки до их сброса в систему очистки сточных вод предприятия;
- сточные воды, образовавшиеся в результате регенерации полимеров после ионной полимеризации и содержащие металлические ионы, оставшиеся от катализаторов полимеризации (например, Li, Ni, Co, V, и др.) должны, при необходимости, проходить предварительную обработку до их сброса в систему очистки сточных вод предприятия;
- отработанные растворы реагентов подвергаются специальной очистке и удаляются;
- кислотные и щелочные стоки, возникшие в результате приготовления деминерализированной воды, нейтрализуются до их сброса в систему очистки сточных вод предприятия;
- загрязненные воды, возникшие в ходе периодических очистных мероприятий в течение цикла работы предприятия, должны подвергаться анализу и пропускаться через систему очистных сооружений предприятия;



- нефтесодержащие стоки, образующиеся в результате технологических утечек, собираются в закрытых коллекторах, отстаиваются и сбрасываются в систему очистки сточных вод предприятия;
- предприятия должны разработать и внедрить программу обработки опасных материалов, – в частности, планы мероприятий по предотвращению и ликвидации разливов в соответствии с рекомендациями, содержащимися в **Общем руководстве по ОСЗТ**;
- следует обеспечить достаточные мощности для оперативного слива технологических жидкостей, с тем чтобы предотвратить их сброс в систему сбора нефтесодержащих сточных вод, а также возможность возвращения в технологический процесс в максимальном объеме.

### *Очистка технологических сточных вод*

Очистка технологических сточных вод в данной отрасли заключается в разделении стоков в зависимости от источников их образования и предварительной обработке концентрированных стоков. Как правило, сточные воды проходят следующие этапы очистки: улавливание жиров, удаление плёнки с поверхности стоков, флотация диспергированными пузырьками воздуха, отделение нефтепродуктов от тонкой фракции всплывающих взвешенных частиц; фильтрация с целью отделения фильтруемых взвешенных веществ; усреднение расходов и нагрузок; осаждение взвешенных твердых частиц в осветлителях; биологическая (как правило, аэробная) обработка для уменьшения содержания растворённых органических веществ (БПК); хлорирование стоков при необходимости дезинфекции; обезвоживание остатков и их размещение на полигонах и в иных местах, специально предназначенных для опасных отходов.

Могут потребоваться следующие дополнительные технические меры: i) удерживание и обработка летучих органических веществ, выделенных в ходе работы различных агрегатов, в системе обработки сточных вод, ii) тонкая очистка от металлов посредством фильтрования через микропористую мембрану или других средств физической/химической обработки, iii) удаление стойких органических веществ и не подверженных биоразложению органических химических соединений (ХПК) при помощи активированного угля или усовершенствованных методов химического окисления, iii) снижение уровня токсичности стоков специальными методами (такими, как обратный осмос, ионный обмен, применение активированного угля и пр.), и iv) локализация и нейтрализация неприятных запахов.

Методы обработки промышленных стоков и примеры подходов к их очистке рассматриваются в **Общем руководстве по ОСЗТ**. В результате применения этих методов и использования надлежащей практики обработки сточных вод будет обеспечено соответствие нормативным показателям сброса сточных вод, указанным в соответствующей таблице раздела 2 документа для данной отрасли.

### *Другие стоки и потребление воды*

Указания по отведению и очистке незагрязненных стоков, поступающих от вспомогательных систем и участков, незагрязненных ливневых стоков и хозяйственно-бытовых сточных вод содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Загрязненные стоки следует направлять в систему очистки технологических сточных вод. Сбор и обработка ливневых стоков обычно вызывают необходимость сбора водостоков с замощенных участков и их очистки в отстойнике с целью удаления смол, поступающих в результате проливов.

Рекомендации по сокращению потребления воды, особенно из ограниченных естественных источников, приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### **Опасные материалы**

На предприятиях по производству полимеров могут применяться и храниться значительные объемы опасных материалов, в том числе сырья, конечных и побочных продуктов. Рекомендации по обращению с опасными материалами, включая их погрузку/разгрузку, хранение и транспортировку, а также вопросы, связанные с озоноразрушающими веществами (ОРВ), приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### **Отходы**

Опасные и неопасные отходы следует хранить и обрабатывать в соответствии с надлежащей практикой ОСЗТ в отношении обращения с отходами, как указано в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Опасные отходы данной конкретной отрасли включают отработанные растворители, отработанные катализаторы, насыщенные фильтрующие слои и твердые полимерные отходы с предприятий по производству полимеров<sup>10</sup>.

### *Отработанные катализаторы*

Отработанные катализаторы являются отходами замены слоя катализатора во время плановых циклов работы реакторов по очистке мономеров (например, гидрогенизации примесей в низкомолекулярных олефинах) или, реже, при катализе гетерогенных полимеризационных процессов. Отработанные катализаторы могут содержать никель, платину, палладий и медь в зависимости от

процесса. Рекомендуемые меры по обработке отработанных катализаторов включают следующее:

- надлежащее обращение на площадке, включая погружение в воду самовоспламеняющихся отработанных катализаторов в период их временного хранения и транспортировки до конечного пункта обработки во избежание возникновения неконтролируемых экзотермических реакций;
- возврат производителю для регенерации или обработка специализированными компаниями, которые могут либо извлечь тяжелые или драгоценные металлы с использованием восстановительных технологий, когда это возможно, либо применить к отработавшему катализатору способы очистки опасных и неопасных отходов, рекомендуемые в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Катализаторы, содержащие платину или палладий, должны быть направлены на завод по извлечению благородных металлов.

### *Насыщенные фильтрующие слои*

Насыщенные фильтрующие слои возникают в процессе полимеризации растворов, например в результате извлечения отработанного катализатора полимеризации из полимерного раствора или в ходе различных операций по дезодорации или осветлению. Рекомендуемые меры по обработке насыщенных фильтрующих слоев включают следующее: сокращение до минимума количества очистительных средств путем их текущего восстановления и продления срока их службы, надлежащая локализация этих слоев в период их временного хранения и транспортировки, обработка специализированными компаниями вне площадки.

<sup>10</sup> Нормативы выбросов в атмосферу, применимые к сжиганию хлорированных органических отходов, содержатся в разделе о диоксидах и фуранах.

### *Твердые полимерные отходы*

Полимерные отходы образуются в ходе обычных производственных операций (например, при фильтрации и просеивании латекса, сортировке порошков и размельчении гранул); после смены режимов работы; после запуска производства; и при остановке технологического оборудования по производству полимеров на техническое обслуживание или при его аварийном отключении.

Рекомендуются следующие меры по предотвращению и контролю загрязнения окружающей среды:

- переработка или повторное использование стоков отходов, по мере возможности, вместо их удаления. Одним из возможных вариантов переработки является продажа восковой массы предприятиям по переработке воска;
- необходимая обработка с целью выделения и извлечения ЛОС (например, отпариванием);
- выделение и хранение в безопасном месте. Некоторые полимерные отходы (например, полимеры высокотемпературной полимеризации или полимеры под сдвиговым напряжением, образованные при запуске или остановке сушильного и отделочного оборудования, окисленные полимеры, восстановленные при обслуживании сушильного оборудования, полимерные корки на поверхности технологического оборудования без антиоксидантов и старые полимерные отходы) могут быть неустойчивыми и склонными к самонагреванию и самовозгоранию. Такие отходы следует хранить с соблюдением мер безопасности и уничтожить (в частности, сжигать) в кратчайшие сроки.

### **Шум**

На предприятиях по производству полимеров самыми значительными источниками шума являются операции по переработке полимеров (например, просеивание материалов, дробление, пневмотранспортировка), а также крупные вращающиеся машины, такие как экструдеры, компрессоры и турбины, насосы, электромоторы, вентиляторы, воздушные охладители. Во время аварийной разгерметизации шум может достигать высокого уровня при выпуске пламени и/или пара в атмосферу под большим давлением. Рекомендации по борьбе с шумом содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

## **1.2 Охрана труда и техника безопасности**

Вопросы охраны труда и техники безопасности, которые могут возникнуть при строительстве и выводе из эксплуатации предприятий по производству полимеров, типичны для всех промышленных предприятий, и способы их решения приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Вопросы охраны труда и техники безопасности для каждого конкретного предприятия следует определять на основе анализа безопасности работ и комплексной оценки опасности или риска с использованием общепризнанных методов, таких как выявление аварийно-опасных участков, анализ операционных характеристик и опасных факторов или количественная оценка рисков. Общий подход к планированию методов охраны здоровья и техники безопасности заключается в принятии системных и структурированных мер по профилактике и минимизации физических, химических, биологических и радиационных угроз здоровью и безопасности, как указано в **Общем руководстве по ОСЗТ**. На активной фазе полимерного

производства наибольшую опасность для здоровья и безопасности работников представляют такие факторы, как:

- Нарушение технологической безопасности
- Пожары и взрывы
- Иные химически опасные факторы
- Работа в ограниченном пространстве

### **Технологическая безопасность**

Необходимость разработки и реализации программ технологической безопасности обусловлена специфическими особенностями данной отрасли, в том числе применением сложных химических реакций и опасных материалов (например, токсичных и реакционно-способных материалов, горючих и взрывоопасных компонентов), а также многоступенчатых реакций. Обеспечение технологической безопасности включают следующие меры:

- проверка материалов и реакций на физическую опасность;
- изучение результатов анализа опасностей с целью оценки химических основ технологического процесса и инженерно-технической практики, включая термодинамику и кинетику;
- проверка проведения профилактического технического обслуживания и конструктивной целостности технологического оборудования и инженерных коммуникаций;
- обучение работников; и
- разработка инструкций по эксплуатации оборудования и планов аварийного реагирования.

Рекомендации по обеспечению технологической безопасности, применимые к конкретным производственным процессам, приводятся ниже.

### *Производство полиэтилена*

При производстве полиэтилена конкретная опасность технологического процесса сопряжена с возможностью выброса в атмосферу больших объемов горячего этилена и последующего взрыва облака его паров. Аварийные ситуации могут возникнуть из-за утечек в уплотнительных прокладках или в ходе работ по техническому обслуживанию. В частности, установки по производству полиэтилена пониженной плотности (ППП) могут создавать аварийные ситуации вследствие открытия предохранительного диска реактора и взрыва сепаратора высокого давления. Методы обеспечения безопасности включают следующее:

- этилен, вышедший наружу в результате открытия предохранительного диска под высоким давлением, невозможно подать на факельную установку, и потому он подлежит выбросу в атмосферу через выводную трубу после его разведения паром и охлаждающей мокрой очистки в целях минимизации риска возникновения взрывоопасного облака его паров;
- разложение веществ в трубчатом реакторе следует предотвращать путем переноса тепла, мониторинга изменения температуры в ходе процесса, контроля за высокоскоростным потоком и регулирования давления;
- взрыв сепараторов высокого давления следует предотвращать путем изменения конструкции корпусного реактора, тщательной дозировки перекисей, контроля за температурой полимеризации, оперативного обнаружения неконтролируемых экзотермических реакций и принятия скорейших мер по их изоляции и остановке, а также поддержания реакторов и сепараторов в рабочем состоянии.

В ходе процесса растворения полиэтилена высокого давления (ПВД) и линейного полиэтилена низкого давления (ЛПНД) опасность возгорания возникает из-за высокого давления в реакторе-полимеризаторе, работающем в высокотемпературном режиме, а также из-за работы установки по удалению растворителя при температуре, близкой к температуре самовозгорания растворителя в сочетании с высокой скоростью потока углеводородного растворителя. В процессе мерсеризации ПВД и технологической обработки изотактического полипропилена (ИПП) пролив из реактора может привести к образованию взрывоопасного облака паров в результате мгновенного испарения изобутана и пропилена. Проливы и образование взрывоопасных облаков паров следует предотвращать посредством применения международно признанных технических стандартов при разработке конфигурации оборудования и трубопроводов, порядка их технического обслуживания, технологической схемы процесса, а также расположения и частоты размещения аварийных отсечных топливных клапанов.

### *Производство ПВХ*

Аварийный выброс в атмосферу ВХМ (винилхлоридного мономера) с последующим образованием токсичного и взрывоопасного облака паров может произойти из-за открытия клапана сброса давления реактора в результате выхода процесса полимеризации из-под контроля. Во избежание этого следует произвести дегазацию и пропаривание реактора до его открытия.

ВХМ легко окисляется на воздухе, превращаясь в полимерную перекись в процессе восстановления после полимеризации. После восстановления ВХМ выдерживается в баке-сборнике под давлением или в охлажденном виде. Иногда к нему добавляется химический

ингибитор, такой как экранированный фенол, с целью предотвращения образования полимерной перекиси. Как правило, образовавшаяся полимерная перекись растворяется в ВХМ – в таком виде реакция образования ПВХ проходит медленно и безопасно. Тем не менее, если жидкий ВХМ, содержащий полимерную перекись, испаряется, полимерная перекись может выделяться и разлагаться экзотермически, что чревато взрывом и последующим формированием облака токсичных паров<sup>11</sup>.

### *Процесс периодической полимеризации*

Периодическая полимеризация сопряжена с угрозой выхода процесса полимеризации из-под контроля и взрыва реактора в случае неправильной дозировки реагентов или выхода из строя систем перемешивания или теплообмена. Рекомендуются следующие методы обеспечения безопасности процесса: ограничение практики периодической полимеризации, применение средств управления производственным процессом, включая обеспечение наличия систем аварийного энергоснабжения, охлаждения и подачи дополнительных ингибиторов, а также быстроопоражнивающихся резервуаров-приемников.

### *Приготовление смесей, обработка, упаковка*

Процессы приготовления смесей, обработки и упаковки сопряжены с риском возгорания в смесительных установках и экструдерах (если полимер перегрет) и в устройствах, содержащих смеси порошковых полимеров и воздуха, таких как сушильные аппараты, пневматические конвейеры и мельницы. Рекомендуется выполнять установку и заземление электрооборудования согласно международно признанным стандартам и применять системы

<sup>11</sup> EIPPCB BREF (2006).

пожаротушения, рассчитанные на работу в конкретных условиях.

## **Пожары и взрывы**

### *Винилхлоридные мономеры (ВХМ)*

ВХМ классифицируется МАИР как токсин и канцероген (группа 1)<sup>12</sup>. В нормальных условиях это – газ (точка кипения =  $-13,9^{\circ}\text{C}$ ), потенциально взрывоопасный при соприкосновении с воздухом. ВХМ хранится в жидком виде в герметизированных или охлаждаемых баках. Транспортировка ВХМ, в том числе по трубопроводам, должна производиться в соответствии с надлежащей международной практикой перевозки опасных материалов. При оценке местоположения новых установок по производству поливинилхлорида необходимо учитывать расстояние до предприятий по производству мономеров, с тем чтобы сократить время хранения и снизить уровень риска, связанного с перевозкой мономеров<sup>13</sup>.

### *Стирол*

Стирол легко полимеризуется, и его следует хранить при низких температурах с достаточно высокими уровнями 4-третбутилкатехина (ТБК), который применяется в качестве ингибитора в баках, спроектированных и изготовленных согласно международным стандартам.

### *Акриловая кислота и сложные эфиры*<sup>14, 15</sup>

Акриловая кислота – жидкость, замерзающая при  $13^{\circ}\text{C}$ , и при отсутствии ингибиторов легко инициирует неконтролируемую реакцию полимеризации. В хранилищах акриловой кислоты сравнительно часто возникают аварийные ситуации.

Она поставляется ингибированной гидрохиноновым монометилловым эфиром, активным в присутствии воздуха. Она легко воспламеняется при перегреве, и потому ее следует хранить в баках из нержавеющей стали. Необходимо избегать ее перегрева или переохлаждения, так как таяние замерзшей акриловой кислоты сопряжено с риском возникновения неконтролируемой полимеризации. Акриловые эфиры ведут себя таким же образом, но их замораживание не влечет за собой опасных последствий.

### *Фенол*

Фенол плавится при  $40,7^{\circ}\text{C}$  и, как правило, поступает, хранится и применяется в расплавленном состоянии. Резервуары для хранения фенола оборудуются системой улавливания паров и нагревательными спиралями; желательна закачка азотной среды. Фенолопроводы и арматура должны быть подогреты паром и очищены азотом до и после выпуска продукта.

<sup>12</sup> Монографии МАИР по оценке канцерогенных рисков для человека, том 19 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 19), <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol19/volume19.pdf>.

<sup>13</sup> Стоимость транспортировки диктует необходимость размещения новых установок вблизи источников ВХМ.

<sup>14</sup> Акриловая кислота – Краткая инструкция по безопасности и применению, 3-е издание, 2002 г. Межфирменный комитет по безопасности и применению акриловых мономеров (Acrylic acid – A summary of safety and handling, 3<sup>rd</sup> Edition, 2002; Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers). ICSHAM.

<sup>15</sup> Акрилатные сложные эфиры – Краткая инструкция по безопасному применению, 3-е издание, 2002 г. Межфирменный комитет по безопасному применению акриловых мономеров (Acrylate esters – A summary of safety and handling, 3<sup>rd</sup> Edition, 2002; Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers). ICSHAM.



### Формальдегид

Формальдегид применяется в виде водного раствора с концентрацией от 37 до 50%, обычно стабилизированного небольшими количествами метанола (<1%). Формальдегид является документально подтвержденным человеческим канцерогеном (МАИР группа 1)<sup>16</sup>. Формальдегид испускает воспламеняемые пары, поэтому его следует хранить под слоем инертного газа.

### Металл-алкилы (Al, Li, Zn, Na, K и т. н.)

Наиболее широко применяемыми металл-алкилами являются алюминиевые и магниевые алкилы в Z-N полимеризации олефинов и литиевые алкилы в анионной полимеризации стирола и диенов. При их применении рекомендуется:

- составление плана предотвращения и ликвидации пожаров и других аварийных ситуаций, сопряженных с применением металл-алкилов<sup>17</sup>;
- соблюдение безопасных расстояний внутри и вне устройства<sup>18</sup>;
- применение автоцистерн, прицепных цистерн, переносных цистерн и цистерн, сертифицированных по

<sup>16</sup> Монографии МАИР об оценке канцерогенных рисков для человека, том 88 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 88), <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/volume88.pdf>.

<sup>17</sup> Туман, образующийся при распылении, можно использовать для дезактивации самовоспламеняющихся алкилов. Более значительные объемы воды или пены не следует применять в качестве огнетушащих средств, ибо они вступают в бурную реакцию с алюминиевыми алкилами. Воду можно применять для охлаждения прилегающих объектов непосредственно или в виде водного экрана для защиты объектов от теплового излучения. Другие средства, например CO<sub>2</sub> или другие порошковые химикаты, необходимы в больших количествах для борьбы с огнем и предотвращения повторного возгорания.

<sup>18</sup> E.J. Major, H.G. Wissink, J.J. de Groot (Akzo Nobel), Пожары, вызываемые алюминиевыми алкилами (Aluminum Alkyl Fires).

системе ISO в соответствии с международно признанными стандартами<sup>19</sup>;

- перекачка должна осуществляться в хранилища бункерного типа посредством специально спроектированных клапанов, арматуры и насосов;
- емкости для хранения должны содержаться в азотной среде и иметь выход в атмосферу через масляно-гидравлический узел уплотнения (один или несколько таких узлов). Уровень выходящего продукта и скорость его истечения контролируются посредством высоконадежных контрольно-измерительных приборов и устройств аварийной сигнализации;
- емкости для хранения металл-акрилов должны быть окружены герметизирующими стенками, площадка внутри которых должна иметь наклон для стока утечек в аварийную яму для сжигания.

### Пероксиды

Органические и неорганические пероксиды, а также диазосоединения широко применяются в качестве радикальных инициаторов полимеризации. Неорганические пероксиды, такие как перекись водорода и пероксидсульфаты, способны вступать в бурную реакцию с органическими подложками. Неорганические пероксиды классифицируются как окислители. Связанные с окислением опасности включают ускорение горения легковоспламеняющихся материалов, самовозгорание горючих материалов, быстрое и самоподдерживающееся разложение, способное привести к взрыву, образование опасных газов, а также угрозу взрыва в результате смешения с несовместимыми соединениями и воздействия

<sup>19</sup> Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов. Типовые правила. Тринадцатое пересмотренное издание (2003 г.) [UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. Thirteenth revised edition (2003)].

открытого пламени. Рекомендуемые меры обращения с перекисями включают следующее:

- применение и транспортировка пероксидов должны осуществляться в соответствии с инструкциями изготовителя и установленными международными стандартами<sup>20, 21, 22</sup>;
- хранение должно осуществляться в отдельных емкостях, спроектированных и изготовленных в соответствии с международно принятыми стандартами (например, Кодексы НАПБ<sup>23, 24</sup>). Органические пероксиды должны храниться в специально отведенных для этого охлажденных или кондиционированных взрывозащищенных зданиях<sup>25</sup>;
- следует составить план конкретных мероприятий по предотвращению и тушению пожаров с учетом специфических особенностей сильнодействующих неорганических окислителей<sup>26</sup>.

<sup>20</sup> Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов. Типовые правила. Тринадцатое пересмотренное издание (2003 г.) [UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. Thirteenth revised edition (2003)].

<sup>21</sup> Безопасная работа с органическими пероксидами: руководство, подготовленное отделом безопасности отрасли по производству органических пероксидов при корпорации по производству пластмасс. Публикация № AS-109 (Safety and handling of organic peroxides: A Guide Prepared by the Organic peroxide producers safety division of the Society of the plastics industry, Inc. Publication # AS-109).

<sup>22</sup> НАПБ 432, Свод правил по хранению органических пероксидов. Год издания: 2002 (NFPA 432, Code for the Storage of Organic Peroxide Formulations, 2002 Edition).

<sup>23</sup> НАПБ 430, Свод правил хранения жидких и твердых окислителей. Год издания: 2004 (NFPA 430, Code for the Storage of Liquid and Solid Oxidizers, 2004 Edition).

<sup>24</sup> НАПБ 432. Свод правил хранения органических пероксидов. Год издания: 2002 (NFPA 432, Code for the Storage of Organic Peroxide Formulations, 2002 Edition).

<sup>25</sup> Пероксиды третьего класса требуют менее жестких условий хранения.

<sup>26</sup> Например, самым эффективным средством тушения пожаров, вызванных органическими пероксидами, является жидкий азот, применяемый с дистанционно управляемого противопожарного оборудования.

## Полимеры

Пожары, возникшие в хранилищах полимеров, бывает трудно тушить из-за высокой температуры горения большинства полимеров. Кроме того, в процессе горения полимеров образуются облака токсичных паров. Рекомендуемые меры обращения с полимерами включают следующее:

- здания хранилищ должны быть спроектированы в соответствии с международно принятыми стандартами и оборудованы, в частности, системами вентиляции, контроля температуры воздуха и защиты от прямых солнечных лучей;
- следует установить эффективные средства предотвращения и тушения пожаров, включая, в частности, дымовые детекторы, инфракрасные индикаторы очагов возгорания, распределенные спринклерные системы пожаротушения, рассчитанные на мощное термическое воздействие горящих полимеров;
- ввиду того что большинство полимеров подвержены медленному термо- и фотоокислительному старению, их следует хранить в закрытой упаковке;
- материалы должны приниматься на хранение и выдаваться строго в порядке их поступления (принцип ФИФО) одновременно с частым проведением проверок их состояния и осуществлением мер образцового содержания. Состарившиеся материалы необходимо отслеживать, оценивать на предмет установления степени их безопасности и списывать.

## Химикаты

Потенциальный риск вдыхания паров химикатов или их контакта с кожей в ходе нормальной работы установки следует снижать на основе оценок безопасности труда на

рабочем месте и проверок соблюдения норм производственной гигиены, проводящихся в соответствии с указаниями по охране труда и технике безопасности, которые содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Защитные мероприятия включают организацию специальной подготовки работников, введение системы допусков к работе, применение средств индивидуальной защиты (СИЗ), детекторов токсичных газов и приборов тревожной сигнализации.

### **Работа в ограниченном пространстве**

Как и в любой другой отрасли промышленности, работа в ограниченном пространстве сопряжена с опасностями, которые в худшем случае могут приводить к несчастным случаям со смертельным исходом, если не будут приняты надлежащие меры безопасности. Частота входа работников в ограниченные пространства и возможность несчастных случаев могут различаться на различных предприятиях в зависимости от конфигурации помещений, типов установленного оборудования и особенностей инфраструктуры. На предприятиях по производству полимеров на ограниченных производственных площадях могут размещаться реакторы, состояние которых должно оцениваться в ходе операций по их техническому обслуживанию. На предприятиях должен быть разработан и реализован порядок входа и работы в ограниченном пространстве, как указано в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

### **1.3 Охрана здоровья и обеспечение безопасности местного населения**

Последствия для здоровья и безопасности местного населения в период строительства и вывода из эксплуатации предприятий по производству полимеров типичны для большинства других промышленных

предприятий и рассматриваются в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Наибольшая опасность здоровью и безопасности местного населения в связи с предприятиями по производству полимеров возникает на стадии эксплуатации, включая угрозу крупных аварий в результате возможных пожаров, взрывов, случайных выбросов готовой продукции как в производственных помещениях, так и во время ее транспортировки за пределами перерабатывающего предприятия. Указания в отношении решения этих проблем представлены выше, в разделах настоящего документа, посвященных охране окружающей среды, охране труда и технике безопасности. Контроль наиболее серьезных опасностей следует осуществлять в соответствии с международно принятыми правилами и на основе передовой практики (имеются в виду, Рекомендации ОЭСР<sup>27</sup>, Директива ЕС Seveso II<sup>28</sup> и Правило программы управления рисками АООС США)<sup>29</sup>.

С дополнительными указаниями по обращению с опасными материалами можно ознакомиться в соответствующих разделах **Общего руководства по ОСЗТ**: Обращение с опасными материалами (включая Серьезные опасности); Безопасность дорожного движения; Транспортировка опасных материалов; и Готовность к чрезвычайным ситуациям и аварийное реагирование. Дополнительные соответствующие указания, применимые к организации морских и железнодорожных перевозок и работы береговых сооружений, приведены в Руководствах по ОСЗТ для

<sup>27</sup> ОЭСР, Руководящие принципы предотвращения химических аварий (OECD, *Guiding Principles for Chemical Accident Prevention, Preparedness and Response*, Second Edition, 2003).

<sup>28</sup> Директива Совета ЕС 96/82/EC, Директива Seveso II, расширенная Директивой 2003/105/EC (EU Council Directive 96/82/EC, Seveso II Directive, extended by the Directive 2003/105/EC).

<sup>29</sup> АООС, 40 СФП, часть 68, 1996 – Инструкции по предотвращению химических аварий (EPA, 40 CFR Part 68, 1996 — *Chemical accident prevention provisions*).

морских перевозок; железнодорожных перевозок; портов и гаваней; терминалов по отгрузке сырой нефти и нефтепродуктов.

## 2.0 Показатели эффективности и мониторинг

### 2.1 Охрана окружающей среды

#### Нормативы выбросов и сбросов

В таблицах 1 и 2 приведены нормативы выбросов и сбросов в данной отрасли промышленности. Рекомендованные нормативы для технологических выбросов и сбросов в данной отрасли соответствуют надлежащей международной отраслевой практике, которая зафиксирована в соответствующих стандартах стран с общепризнанной нормативно-правовой базой. Данные нормативы выполнимы при нормальном режиме работы должным образом спроектированных и эксплуатируемых предприятий посредством применения методик предотвращения и контроля загрязнения, описанных в предыдущих разделах настоящего документа.

Нормативы выбросов применимы к технологическим выбросам. Нормативы выбросов от источников горения, связанных с производством пара и электроэнергии, с тепловой мощностью, равной или ниже 50 МВт тепл., рассматриваются в **Общем руководстве по ОСЗТ**, а от источников выбросов большей мощности – в **Руководстве по ОСЗТ для тепловых электростанций**. Указания в отношении фоновых параметров окружающей среды с учетом общей нагрузки выбросов приведены в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

Нормативы сбросов применимы к прямому сбросу очищенных стоков в поверхностные воды общего пользования. Возможно установление уровней сбросов от конкретных предприятий/участков в зависимости от наличия и условий использования систем сбора и очистки сточных вод общего пользования или, если сброс происходит непосредственно в поверхностные воды, в зависимости от вида водопользования водоприемников, как описано в **Общем руководстве по ОСЗТ**. Указанные уровни должны обеспечиваться без разбавления и соблюдаться в течение не менее 95% времени работы предприятия или установки, рассчитываемого как доля рабочих часов в год. Отклонения от данных уровней с учетом конкретных местных условий проекта необходимо обосновать при проведении экологической оценки.

Таблица 1. Нормативы выбросов в атмосферу		
Загрязняющее вещество	Единицы	Нормативное значение
Твердые частицы (ТЧ)	мг/м <sup>3</sup>	20
Оксиды азота	мг/м <sup>3</sup>	300
Хлористый водород	мг/м <sup>3</sup>	10
Оксиды серы	мг/м <sup>3</sup>	500
Хлористый винил (ВХМ)	г/т s-ПХВ г/т e-ПХВ	80 500
Акрилонитрил	мг/м <sup>3</sup>	5 (15 с сушильных установок)
Аммиак	мг/м <sup>3</sup>	15
ЛОС	мг/м <sup>3</sup>	20
Тяжелые металлы (общие)	мг/м <sup>3</sup>	1,5
Ртуть	мг/м <sup>3</sup>	0,2
Формальдегид	мг/м <sup>3</sup>	0,15
Диоксины/фураны	нг ТЕК/м <sup>3</sup>	0,1

### Использование ресурсов, потребление энергии, выбросы в атмосферу и образование отходов

В таблице 3 (ниже) приведены примеры показателей потребления энергетических и водных ресурсов, а также соответствующих показателей выбросов в атмосферу и образования отходов. Контрольные показатели по отрасли приведены только для сравнения, и в каждом отдельном проекте должна ставиться задача обеспечения постоянного совершенствования в данных областях.

### Мониторинг состояния окружающей среды

Программы мониторинга состояния окружающей среды для данной отрасли следует осуществлять с учетом необходимости охвата всех видов деятельности, которые потенциально могут оказать существенное воздействие на состояние окружающей среды при их осуществлении как в нормальном, так и во внештатном режиме. Мониторинг состояния окружающей среды следует вести по прямым или косвенным показателям выбросов, сбросов и используемых ресурсов, применимым к данному проекту. Частота проведения мониторинга должна быть достаточной для получения репрезентативных данных по параметру, мониторинг которого проводится. Мониторинг должны осуществлять специально подготовленные лица в соответствии с процедурами мониторинга и учета данных и с использованием оборудования, прошедшего надлежащее тарирование и техническое обслуживание. Данные мониторинга необходимо регулярно анализировать и изучать, сравнивая их с действующими стандартами в целях принятия любых необходимых мер по исправлению недостатков. Дополнительные указания по применимым методам забора проб и анализа выбросов и стоков содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

**Таблица 2. Нормативы сбросов со сточными водами**

Загрязнитель	Единицы	Нормативное значение
рН	С.Е.	6–9
Повышение температуры	°С	не более, чем на 3
БПК <sub>5</sub>	мг/л	25
ХПК	мг/л	150
Азот, общее содержание	мг/л	10
Фосфор, общее содержание	мг/л	2
Сульфиды	мг/л	1
Масла и нефтепродукты	мг/л	10
Твердые взвешенные вещества	мг/л	30
Кадмий	мг/л	0,1
Хром, общее содержание	мг/л	0,5
Хром (шестивалентный)	мг/л	0,1
Медь	мг/л	0,5
Цинк	мг/л	2
Свинец	мг/л	0,5
Никель	мг/л	0,5
Ртуть	мг/л	0,01
Фенол	мг/л	0,5
Бензол	мг/л	0,05
Винилхлорид	мг/л	0,05
Адсорбируемые органические галогены	мг/л	0,3
Токсичность	Определяется в каждом конкретном случае	

**Таблица 3. Потребление ресурсов и энергии, контрольные показатели выбросов и образования отходов**

Параметр	Единица измерения	Контрольные показатели по отрасли (ЕС, 1999, наилучший средний показатель 50%)					
		ПНП <sup>20</sup>	ППП <sup>14</sup>	ЛНП	ПОН	УПП	ВПС
<b>Продукт</b>							
Прямое электропотребление <sup>12</sup>	кВтч/т	720	570	580	300 <sup>2</sup>	410 <sup>2</sup>	500 <sup>2</sup>
Первичное энергопотребление <sup>13</sup>	кВтч/т	2 070	1 180	810	–	–	–
Потребление воды <sup>3</sup>	м <sup>3</sup> /т	1,7	1,9	1,1	0,8	0,8	5,0
Выбросы пыли	г/т	17	56	11	2	2	30
Выбросы ЛОС <sup>10</sup>	г/т	700–1 100	650	180–500 <sup>1</sup>	85	85	450–700 <sup>4</sup>
Выбросы ХПК	г/т	19	17	39	30	–	–
Неактивные отходы	кг/т	0,5	0,5	1,1	2,0	3,0	6,0
Опасные отходы	кг/т	1,8	3,1	0,8	0,5	0,5	3,0
<b>Продукт</b>		<b>С–ПВХ</b>	<b>Е–ПВХ</b>	<b>ПЭТФ<sup>15, 19</sup></b>	<b>ФА 6<sup>15, 17</sup></b>	<b>ФА 66<sup>15, 16</sup></b>	
Прямое энергопотребление	кВтч/т	750–1 100	2 000–3 000	850–1 500	1 800–2 000	1 600–2 100	
Потребление энергии от первичных источников	кВтч/т	1 100–1 600	2 800–4 300	–	–	–	
Сточные воды	м <sup>3</sup> /т	4,0 <sup>9</sup>	–	0,6–25	1–3	1,5–3,0	
Выбросы пыли	г/т	40 <sup>6, 9</sup>	200 <sup>6, 9</sup>	–	–	–	
Выбросы мономеров в атмосферу <sup>5, 9, 10</sup>	г/т	18–43	245–813	–	6–10	–	
Выбросы ЛОС <sup>10</sup>	г/т	–	–	5 <sup>18</sup>	–	10–30	
Выбросы мономеров в воду <sup>7, 9</sup>	г/т	3,5	10	–	–	–	
Выбросы ХПК	г/т	480 <sup>8, 9</sup>	340 <sup>8, 9</sup>	2 000–16 000	43 00–5 700 <sup>16</sup>	4 500–6 000 <sup>16</sup>	
Неактивные отходы	кг/т	–	–	0,8–18	3,0–3,5	3,0–3,5	
Опасные отходы <sup>17</sup>	кг/т	55 <sup>9</sup>	74 <sup>9</sup>	< 0,45	0,2–0,5	0,2–0,5	
<b>Продукт</b>		<b>Ненасыщенные полиэфир-ры</b>					
Прямое энергопотребление	кВтч/т	< 1 000					
Потребление энергии от первичных источников	кВтч/т	–					
Сточные воды	м <sup>3</sup> /т	1–5					
Выбросы пыли	г/т	5–30					
Выбросы мономеров в атмосферу	г/т	–					
Выбросы ЛОС <sup>10</sup>	г/т	40–100					
Выбросы мономеров в воду	г/т	–					
Выбросы ХПК	г/т	–					
Неактивные отходы	кг/т	–					
Опасные отходы	кг/т	< 7					

**Источник:** EU IPPC BREF (2006).

Примечания: 1) В зависимости от типа сомономера (С4 или С8); 2) европейский средний уровень; 3) исключая очистку охлаждающей воды; 4) 60% пентан; исключая хранение; 5) наилучший средний показатель: 25%; 6) пыль ПВХ; 7) после отгона летучих фракций, до ОСВ; 8) после окончательной ОСВ; 9) медиана; 10) включая диффузные выбросы; 11) прямое (полное) потребление поставленной энергии; 12) первичная энергия–энергия ископаемого топлива. Выход: электричество 40%, пар 90%; 13) рекомендуемые нормы для отрасли; 14) значения ИПП считаются более или менее эквивалентными; 15) до ОСВ; 16) непрерывный процесс; 17) твердые отходы, содержащие > 1000 промилле ВХМ; 18) с применением каталитического окисления (только из точечных источников); 19) процесс с применением терефталевой кислоты в сочетании с постоянной последующей конденсацией; 20) на основе трубчатого реактора.



## 2.2 Охрана труда и техника безопасности

### Указания по охране труда и технике безопасности

Соблюдение норм охраны труда и техники безопасности следует оценивать на основании опубликованных международных рекомендаций по показателям воздействия вредных производственных факторов, примерами которых являются, в частности, указания по предельным пороговым значениям (TLV®) воздействия на рабочем месте и показателям биологического воздействия (BEIs®), публикуемые Американской конференцией государственных специалистов по гигиене труда (ACGIH)<sup>30</sup>, Карманный справочник по источникам химической опасности, публикуемый Национальным институтом гигиены и охраны труда Соединенных Штатов Америки (NIOSH)<sup>31</sup>, показатели допустимых уровней воздействия (PELs), публикуемые Управлением охраны труда Соединенных Штатов Америки (OSHA)<sup>32</sup>, индикативные показатели предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны, публикуемые странами – членами Европейского союза<sup>33</sup>, или данные из иных аналогичных источников.

### Показатели травматизма и частота несчастных случаев со смертельным исходом

Исполнителям проектов следует стремиться к полному искоренению несчастных случаев на производстве с участием занятых в проекте работников (нанятых

непосредственно исполнителями проекта либо субподрядчиками), особенно несчастных случаев, способных привести к потере рабочего времени, инвалидности различной степени тяжести или даже смертельному исходу. Показатели частоты несчастных случаев на объекте можно сопоставлять с опубликованными показателями предприятий данной отрасли в развитых странах, которые можно получить из таких источников, как, например, Бюро трудовой статистики США и Инспекция по промышленной гигиене и охране труда Соединенного Королевства<sup>34</sup>.

### Мониторинг соблюдения норм охраны труда и техники безопасности

Следует вести мониторинг рабочей среды на наличие вредных производственных факторов, характерных для данного проекта. Процесс мониторинга должны разрабатывать и осуществлять уполномоченные специалисты<sup>35</sup> в рамках программы мониторинга соблюдения норм охраны труда и техники безопасности. Предприятиям следует также вести журналы учета случаев производственного травматизма и профессиональных заболеваний, а также опасных происшествий и несчастных случаев. Дополнительные указания по программам мониторинга соблюдения норм охраны труда и техники безопасности содержатся в **Общем руководстве по ОСЗТ**.

<sup>30</sup> См. <http://www.acgih.org/TLV/> и <http://www.acgih.org/store/>

<sup>31</sup> См. <http://www.cdc.gov/niosh/npg/>

<sup>32</sup> См. [http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDARD&p\\_id=9992](http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARD&p_id=9992)

<sup>33</sup> См. [http://europe.osha.eu.int/good\\_practice/risks/ds/oel/](http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oel/)

<sup>34</sup> См. <http://www.bls.gov/iif/> и <http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm>

<sup>35</sup> К таким уполномоченным специалистам могут относиться сертифицированные специалисты по промышленной гигиене, дипломированные специалисты по гигиене труда, сертифицированные специалисты по охране труда или специалисты аналогичной квалификации.

### 3.0 Справочная литература и дополнительные источники информации

Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste

European Commission. 2006. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for Polymers. October 2006. Sevilla, Spain

European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). 1994. Industry Charter for the Production of VCM and PVC (Suspension Process). Brussels, Belgium

European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). 1998. Industry Charter for the Production of Emulsion PVC. Brussels, Belgium

EU Council Directive 96/82/EC, so-called Seveso II Directive, extended by the Directive 2003/105/EC

German Federal Government. 2002. First General Administrative Regulation Pertaining to the Federal Emission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft). Berlin, Germany.

German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety. 2004. Promulgation of the New Version of the Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters (Waste Water Ordinance – AbwV) of 17. June 2004. Berlin, Germany.

Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers, ICSHAM. 2002. Acrylate Esters – A Summary of Safety and Handling, 3rd Edition, 2002

Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers, ICSHAM. 2002 Acrylic acid – A summary of safety and handling, 3rd Edition, 2002

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans

Kirk-Othmer, R.E. 2006. Encyclopedia of Chemical Technology. 5<sup>th</sup> Edition. John Wiley and Sons Ltd., New York, NY.

Organic Peroxide Producers Safety Division of the Society of the Plastics Industry. 1999. Safety and Handling of Organic Peroxides. Publication # AS-109. Washington, DC

National Fire Protection Association (NFPA). Standard 430, Code for the Storage of Liquid and Solid Oxidizers. 2004 Edition. Quincy, MA.

NFPA. Standard 432, Code for the Storage of Organic Peroxide Formulations. 2002 Edition. Quincy, MA.

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

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

Oslo and Paris Commission (OSPAR). 2006. Recommendation 2000/3 for Emission and Discharge Limit Values for E-PVC, as amended by OSPAR Recommendation 2006/1. Oslo, Norway and Paris, France.

Oslo and Paris Commission (OSPAR). 1999. Recommendation 99/1 on BAT for the Manufacture of Emulsion PVC (e-PVC). Oslo, Norway and Paris, France.

Oslo and Paris Commission (OSPAR). 1998. Decision 98/5 for Emission and Discharge Limit Values for the Vinyl Chloride Sector, Applying to the Manufacture of Suspension PVC (S-PVC) from Vinyl Chloride Monomer (VCM). Oslo, Norway and Paris, France.

UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. Thirteenth revised edition, 2003.

US EPA. 2000. 40 CFR Part 63 National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Amino/ Phenolic Resins Production. Washington, DC

US EPA. 1996. 40 CFR Parts 9 and 63 National Emission Standards for Hazardous Air Pollutant Emissions: Group IV Polymers and Resins. Washington, DC

US EPA. 40 CFR Part 63 – National emission standards for hazardous air pollutants, Subpart F–National Emission Standard for Vinyl Chloride. Washington, DC

US EPA 40 CFR Part 60 – Standards of performance for new stationary sources, Subpart DDD – Standards of Performance for Volatile Organic Compound (VOC) Emissions from the Polymer Manufacturing Industry. Washington, DC

## Приложение А. Общее описание видов деятельности, относящихся к данной отрасли

### Полимеры

В общем виде полимеры подразделяются на две категории в зависимости от их физических свойств при температуре эксплуатации:

- смолы: жесткие, с высоким модулем Юнга<sup>36</sup> и небольшим удлинением до разрушения<sup>37</sup>;
- каучуки (или эластомеры) с низким модулем Юнга и большим удлинением до разрушения.

Кроме того, они подразделяются, в зависимости от технологии изготовления, на:

- **термопластики** или термопласты, которые размягчаются и плавятся при нагревании (и твердеют при охлаждении). Они изготавливаются методами формования или экструзии, пластикации или макания, растворяются в растворах или эмульсиях (при производстве покрытий и клеев); они легко перерабатываются, но при этом происходит общее ухудшение их свойств;
- **термореактопласты**, которые после вулканизации обретают перманентную твердость и разлагаются при нагреве до высоких температур. После использования их переработка невозможна. Термореактопласты тверже, более стабильны по размерам и более хрупки, чем термопластики.

<sup>36</sup> Мера жесткости данного материала. Для малых деформаций определяется как отношение между скоростью изменения напряжения и деформацией.

<sup>37</sup> Мера пластичности материала: величина натяжения, которую он может выдержать до разрыва при испытании на растяжение.

### Этапы производства полимеров

#### *Очистка мономеров и растворителей*

Реакции полимеризации требуют сырья и химикатов высокой степени чистоты, поскольку примеси могут отрицательно сказаться на работе катализатора и на свойствах продукта, в частности изменить его структуру и укоротить длину цепи макромолекулы.

#### *Процессы полимеризации*

Процессы полимеризации отличаются друг от друга в зависимости от свойств мономеров и полимеров и их полимеризационных механизмов. Реакторы-полимеризаторы бывают либо непрерывного, либо периодического действия. В целом периодическая полимеризация применяется при небольшой производственной мощности и/или при широком диапазоне продукции, требующем частой смены операций. Непрерывная полимеризация применяется при широкомасштабном производстве небольшого количества сортов полимеров.

Реакторы периодического действия – это, как правило, реакторы типа РМП (реакторы с механическим перемешиванием), оснащенные теплообменным оборудованием (внутренними спиралями, кожухом и обратным конденсатором), необходимым для технологического процесса; режим перемешивания оптимизируется для выполнения конкретных задач.

Реакторы непрерывного действия проектируются под те или иные технологические схемы и могут быть самых различных типов. В зависимости от полимеризационной

среды процессы полимеризации подразделяются на следующие категории:

- полимеризация в растворе: применяется к мономерам и полимерам, растворимым в органических растворителях или воде; используется для производства ПВД, ЛПНД, некоторых акриловых полимеров (покрытий и клеев) при помощи ступенчатой полимеризации и т. д.;
- суспензионная полимеризация: применяется к нерастворимым мономерам, полимерам, инициаторам или катализаторам; используется для изготовления ПВХ и вспенивающегося полистирола (ВПС). Мономер суспендируется в растворителе в виде капелек (при помешивании и с добавлением коллоидов), а инициатор или катализатор растворяется в мономере;
- эмульсионная полимеризация: метод, при котором мономеры, нерастворимые или плохо растворимые в воде, эмульгируются мылами или другими поверхностно активными веществами в каплях и частично растворяются в мицеллах излишками мыла. Водорастворимый инициатор начинает полимеризацию в мицеллах, которые растут и превращаются в частицы полимеров. Мономеры и другие реагенты, а также новые радикалы поступают в полимерные частицы посредством диффузии через воду. Конечным продуктом, поступающим из реактора, является устойчивый полимер, диспергированный в воде (латекс). При инверсной эмульсионной (водожировой) полимеризации используются водорастворимые мономеры. Обычные продукты эмульсионной полимеризации – это АБС, эмульсионные ПВХ, поливиниловый ацетат и акриловые латексы;
- полимеризация в объеме (в массе): прямая полимеризация мономера, запущенная инициатором или катализатором или посредством тепла или света. Обычные продукты полимеризации в объеме – это ПНП, ПОН и УПП; ИПП, листовой ПММА, нейлоны и ПЭТ;
- суспензионная полимеризация: при которой полимер нерастворим в реакционной среде благодаря своим кристаллическим свойствам. Полимер осаждается из раствора мономера или из самого мономера, удерживается во взвешенном состоянии (суспензии) помешиванием или турбулентностью потока. Полимер извлекается посредством осадительной декантации в баке-отстойнике или центрифуге. Активный мономерный раствор может быть рециркулирован непосредственно в реактор. И непрерывная, и периодическая полимеризация практически осуществимы. Обычными продуктами суспензионной полимеризации являются полиолефины (ПВД, ИПП);
- газофазная полимеризация: осуществляется в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора, в который вводится катализатор в виде тонкодисперсной пыли и в котором полимеризация идет в растущих полимерных частицах, сжимаемых из восходящего потока мономера. Реакторы с мешалкой также применяются с этой целью. Обычными продуктами газофазной полимеризации являются полиолефины (ПВД и ИПП).

#### *Извлечение полимеров*

После завершения полимеризации катализаторы и инициаторы следует уничтожить, а полимеры – отделить от остаточных мономеров и полимеризационной среды. Эти действия часто совмещаются с окончательной обработкой

полимеров. Непрореагировавшие мономеры и растворители чаще всего извлекаются посредством однократного испарения, отгонки паром и вытеснением влажным азотом.

### *Окончательная обработка*

Окончательная обработка полимеров заключается во вводе добавок, сушке, экструзии и гранулировании, а также упаковке. Добавки – это, как правило, антиоксиданты, УФ-поглотители, наполнительные масла, смазки, различные стабилизаторы и пигменты.

Полимеры обычно поступают в продажу в виде порошков (например, ПВХ), гранул (например, ПВД, ВПС), таблеток (например, полиолефины, полистирол, ПЭТ, полиамиды, ПММА), листов (например, ПММА) или жидких эмульсий и растворов.

## **Специальные технологические процессы и продукция**

### *Термопласты*

#### **Полиэтилен**

Производятся три основных типа полиэтилена: полиэтилен низкой плотности (ПНП), полиэтилен высокой плотности (ПВП) и линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПНП).

Полиэтилен низкой плотности (ПНП) производится в непрерывном процессе под высоким давлением: этилен сжимается до 3000 бар (в трубчатом реакторе) или до 2000 бар (в корпусном реакторе) и подается в реактор, где в него впрыскивается кислород или органический пероксид для запуска процесса радикальной полимеризации при 140–180°C. Реакция идет при высокой температуре, достигающей до 300°C и выше. Смесь полимера и этилена непрерывно вводится в сепаратор под высоким давлением

(250 бар), в котором полимер осаждается и из которого большая часть непрореагировавшего этилена извлекается, повторно сжимается и возвращается в реактор для повторной обработки. Затем полимер подается в сепаратор низкого давления, где завершается его подпрессовка. Далее расплавленный полиэтилен подвергается окончательной обработке – экструзии и гранулированию.

Полиэтилен высокой плотности (ПВП), а также линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПНП, линейные сополимеры бутан-бутеновые, гексеновые или октеновые) производятся посредством катализатора Циглера – Натты или с недавних пор металлоценового катализа с использованием большинства тех же технологических процессов и зачастую тех же установок. Применяются следующие процессы:

- газофазная полимеризация: применяются крупные (>500 м<sup>3</sup>) реакторы с псевдооживленным слоем катализатора, работающие при сравнительно высоком давлении (20–30 бар), с высоким уровнем рециркуляции этилена через газовый охладитель для отвода тепла, выделяемого в процессе полимеризации. Возможно применение одного или двух последовательно соединенных реакторов;
- процесс мерсеризации целлюлозы: возможно производство ПВД посредством суспензионного реактора непрерывного действия (одного или нескольких последовательно соединенных реакторов, в некоторых случаях, например при производстве полиэтилена марки BORSTAR, подключенных к газофазным реакторам) с использованием изобутана в качестве растворителя в трубчатых петлевых

реакторах и гексана или гептана в проточных реакторах с мешалкой;

- процесс полимеризации в растворе: в растворном реакторе полимер растворяется в смеси растворителей/сополимеров. Содержание полимера в растворном реакторе обычно поддерживается в интервале между 10 и 30 весовыми процентами. Давление в реакторе поддерживается в диапазоне от 30 до 200 бар, а температура – от 150 до 250°C. В качестве растворителя обычно используется углеводород в диапазоне от C6 до C9;
- процесс полимеризации под высоким давлением: ЛПНП, ПОНП и ПСНП на основе сополимеризации бутилена-1 могут производиться в промышленном масштабе с использованием катализаторов Z-N в процессе полимеризации под высоким давлением как в трубчатых, так в корпусных реакторах.

### Полипропилен

При производстве полипропилена применяют следующие два технологических процесса:

- газофазный процесс, идущий при температуре от 70 до 90°C и давлении от 20 до 40 бар. Применяются реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора, а также вертикальные или горизонтальные реакторы с перемешиванием;
- непрерывный процесс мерсеризации целлюлозы в жидком мономере при температуре от 60 до 800°C и давлении от 20 до 50 бар, также известный как процесс формирования объемных фаз или жидкофазный процесс. Данный процесс осуществляется посредством трубчатого петельного реактора.

Один или несколько последовательно соединенных реакторов применяются для производства широкого диапазона полимеров, в том числе ударопрочного изотактического полипропилена (ИПП)<sup>38</sup>, содержащего сополимеры с этиленом. Реакторы двух типов могут объединяться в целях оптимизации технологического процесса (например, процесса Spheripol®).

### Поливинилхлорид (ПВХ)

Поливинилхлорид (ПВХ) производится посредством полимеризации винилхлоридного мономера (ВХМ). При этом применяется один из трех различных технологических процессов:

- процесс суспендирования;
- процесс эмульсификации; и
- процесс переработки реакционных масс (объемов).

Суспендированный ПВХ (С-ПВХ) производится партиями в реакторе с перемешиванием. Мономер растворяется в воде, очищенной от минеральных солей, посредством механического помешивания с добавлением коллоидов и поверхностно активных веществ. Полимеризация происходит внутри капелек ВХМ под воздействием инициаторов, растворимых в ВХМ. Затем суспензия ПВХ подпрессовывается для удаления основной массы неконвертированного ВХМ и подается на выпарную колонну, где удаляются следы неконвертированного ВХМ. Далее продукт поступает в систему центрифугирования/ополаскивания, где происходит удаление примесей и обезвоживание, – и, наконец, в

<sup>38</sup> Изотактические полимеры относятся к полимерам, сформированным разветвленными мономерами, характерной особенностью которых является расположение всех групп ветвей на одной и той же стороне полимерной цепи.



сушилку. Высушенный полимер готов для просеивания или перемалывания в зависимости от потребления. Последний этап – упаковка или закладка в силосные ямы для отгрузки заказчику навалом.

Поливинилхлоридный латекс производится методом эмульгирования. Е-ПВХ является продуктом трех полимеризационных процессов – порционного эмульгирования, непрерывного эмульгирования и микросуспендирования. ВХМ растворяется посредством эмульгатора – обычно алкила натрия, арил сульфоната или алкил сульфоната. Полимеризация, инициатором которой является щелочной металл пероксидисульфат, происходит на границе раздела между ВХМ и водой. Остаточный ВХМ удаляется путем концентрирования и выделения латекса. Латекс обычно высушивается в распылительной сушилке, что сопровождается значительными выбросами ВХМ в атмосферу.

### Полистирол

Производится полистирол трех различных типов: прозрачный и хрупкий полистирол общего назначения (ПОН); белый, матовый, относительно жесткий, модифицированный каучуком ударопрочный полистирол (УПП) и вспенивающийся полистирол (ВП).

ПОН и УПП являются продуктами непрерывной полимеризации в объеме, при которой мономер полимеризуется радикальной полимеризацией, иницированной теплом с участием или без участия органического пероксида.

Основное различие заключается в том, что при производстве ударопрочного полистирола добавляется цис-полибутadiен с высоким или низким содержанием цис-

звеньев, растворенный в стироле для увеличения жесткости полимера.

Процесс может потребовать добавления растворителя, инициатора (факультативно) и передатчиков кинетической цепи в реакторы в определенных условиях. Сам стирол действует в реакции как растворитель, хотя может быть добавлено более 10% этилового бензола с целью обеспечения более эффективного управления реакцией.

Для того чтобы удалить непрореагировавшие мономеры и растворители, неочищенный продукт нагревается до примерно 200–260°C и погружается в глубокий вакуум. Эта операция называется "деволатилизация" (удаление летучих веществ). Для полного удаления мономеров, ее можно завершить впрыском воды (отгонкой паром). Непрореагировавшие стирол и этиловый бензол сгущаются и возвращаются в питающую магистраль. Расплавленный полимер гранулируется (в сухом или увлажненном виде) и высушивается, после чего он готов для хранения и упаковки.

Гранулированный вспенивающийся полистирол производится посредством суспензионной полимеризации стирола, иницированной органическими пероксидами с добавлением пентала в качестве газообразователя. Гранулы сепарируются посредством центрифугирования, промываются и высушиваются, после чего они готовы к упаковке.

### Акрилаты

Акриловые полимеры являются широким классом полимеров, производимых посредством радикальной полимеризации акриловых мономеров (акриловой кислоты и ее производных) и их сополимеризации с другими

виниловыми мономерами (например, винилацетатом или стиролом). Основными акриловыми мономерами являются собственно акриловая кислота, акриламид и широкий ряд эфиров акриловой кислоты от метилакрилатов до жирных спиртовых эфиров. Водорастворимые мономеры, такие как акриловая кислота и акриламид, обычно полимеризуются в водном растворе или путем инверсной эмульсионной полимеризации. Полимеры и сополимеры эфиров акриловой кислоты производятся в эмульсии или растворе, в зависимости от их конечного назначения.

Эмульсионная полимеризация является технологией с применением многократной диффузии. Растворителями, используемыми в растворной полимеризации, являются спирты, эфиры, хлорированные углеводороды, ароматические вещества, в зависимости от степени растворимости полимера. Инициаторами являются органические или неорганические пероксиды. Полимеризация обычно производится в реакторах периодического действия, в реакторах с мешалкой, оснащенных паро- или водообменными системами.

### Полиэтилентерефталат (ПЭТ)

ПЭТ производится посредством поликонденсации терефталевой кислоты или ее диметилового эфира (диметилового терефталата, ДМТ) с этиленгликолем. Первая ступень этой двухступенчатой реакции дает преполимер с относительно низким молекулярным весом (технический полимер), а вторая ступень – конечный полимер с высоким молекулярным весом. ДМТ в значительной степени вытеснен терефталевой кислотой (ТФК) – предпочтительным компонентом промышленной технологии получения полиэфиров.

Твердофазную полимеризацию можно осуществлять в реакторах непрерывного действия различных модификаций, в горячем потоке азота, способствующем теплообмену и удалению летучих продуктов реакции, или в вакуумном миксере (вакуумной сушилке) для твердых веществ реактора периодического действия.

### Полиамиды (алифатические углеводороды)

Полиамиды обладают макромолекулярной структурой и содержат функциональную амидную группу (-NH-CO-), придающую специфические химические свойства конечным продуктам. Линейные полиамиды, широко известные как "нейлоны" по названию фирменной торговой марки компании "Дюпон", являются самыми распространенными представителями этого семейства. Семейство полиамидов весьма велико, количество атомов углеродов в мономерах колеблется от 4 до 12.

Например, мономер полиамида 6,  $\epsilon$ -капролактam, является продуктом ступенчатой полимеризации. Сырьем для производства полиамида 66 является водный раствор органической соли (под названием соли AN, соли 66 или нейлоновой соли), получаемой в результате реакции гексаметилена-1,6-диамина и двухосновной кислоты гексана-1,6 (адипиновой кислоты).

Полиамиды получают путем непрерывной или периодической полимеризации. После полимеризации расплав полимера выдавливается и нарезается в щепу. Обработка горячей водой на стадии экстракции позволяет удалить остаточные олигомеры и мономеры, после чего следует процесс сушки. Отходы подвергаются обработке с целью повторного использования олигомеров и мономеров.

### *Термоотверждающиеся полимеры*

Технология производства термоотверждающихся полимеров (терморектопластов) включает химическое сшивание их молекулярных структур, в результате чего получается материал, который не плавится и не распадается при нагревании. Реактивный твердый или жидкий полуфабрикат доводится до конечных кондиций на площадке заказчика при помощи отвердителей или катализаторов.

### **Фенольные смолы**

Фенольные смолы – это семейство полимеров и олигомеров, являющихся продуктами реакции фенолов с формальдегидом. Среди других исходных материалов – амины (гексаметилентетрамин [ГЕКСА]). Фенольные смолы подразделяются на следующие группы:

- новолаци (твердые полимеры, получаемые посредством кислотных катализаторов);
- новолачные смолы с высоким содержанием ортоизомеров метилфенолов (быстро отверждающиеся полимеры, получаемые посредством нейтральных катализаторов);
- резольные фенолоальдегидные смолы (с высоким молярным отношением формальдегида к фенолу; жидкие или твердые; получаемые посредством щелочных катализаторов).

Фенольные смолы производятся периодическим способом в проточных реакторах с мешалкой.

### **Ненасыщенные полиэфирсы**

Ненасыщенные полиэфирсы (ННПЭ) – родовое название, объединяющее различные самоотверждающиеся продукты, в основном полученные методом поликонденсации

ангидрида или дикарбоновой кислоты (например, малеинового ангидрида, фумаровой кислоты, фталевого ангидрида, ортофталевой кислоты и терефталевой кислоты) с диолом (например, этиленгликолем, диэтиленгликолем, пропиленгликолем, бутандиолом, гександиолом, дипропиленгликолем, неопентилгликолем и дициклопентадиеном). Эти продукты конденсации растворяются в активном мономере, обычно стироле, но применяются и другие растворители – метилметакрилат, *t*-бутилацетат или диаллилфталат. В процессе сушки этой смеси заказчиком образуется пространственная полимерная сетка. В технологическом процессе применяется несколько отвердителей, ускорителей, ингибиторов, добавок и наполнителей.

Основная часть завода по производству смол состоит из нескольких реакторов периодического действия, хранилища и дозатора исходных материалов и смесительных чанов для окончательной обработки продукции, оборудованных теплообменными системами, ректификационными колоннами, азотными и вакуумными установками.

### **Алкиды**

Алкидные поверхностные покрытия – это группа полиэфирных покрытий, полученных в результате реакции спирта с кислотой или кислотным ангидридом и являющихся доминирующей смолой или "связующим" в большинстве поверхностных покрытий на нефтяной основе. Алкидные поверхностные покрытия обычно получают из кислотных ангидридов (например, фталевых или малеиновых ангидридов) и полиолов (например, глицерина или пентаэритрита). Они модифицируются ненасыщенными жирными кислотами (полученными из растительных масел или жиров), чтобы придать им

способность к естественной сушке на воздухе. Скорость высыхания поверхностных покрытий зависит от количества и типа применяемого сиккатива и использования солей органических металлов или "сушителей", способствующих сшиванию. По содержанию сиккатива алкидные смолы делятся на "жирные", "средней жирности" и "тощие".

Существует два способа получения алкидных поверхностных покрытий – жирнокислотный и алкоголизный или глицеридный. В обоих случаях конечным продуктом является полиэфирная смола с добавлением сиккатива. По завершению каждого производственного процесса, смола очищается и разбавляется в растворителе.

### **Полиуретаны**

Нефтехимическая промышленность производит основные виды полиуретанового (ПУ) сырья; производство конечных продуктов осуществляется посредством полимеризации. Предприятия по приготовлению смесей, известные как "системотехнические фирмы", составляют и продают композиции по рецептам конечных пользователей.

Главная реакция по получению полиуретана – это реакция дилсоцианата (ароматического или алифатического) с полиолом (таким, как полиэтиленгликоль или полиэфирный полиол) в присутствии катализаторов, пигментов, наполнителей и материалов для контроля над ячеистой структурой, пенообразующих агентов и поверхностно-активных веществ в пенах.