

**„Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umwelt-
verschmutzung**

**Referenzdokument über die
besten verfügbaren Techniken für die
Herstellung von Polymeren“**

Oktober 2006

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung

Umweltbundesamt
(German Federal Environmental Agency)
National Focal Point - IPPC
Wörlitzer Platz 1
D-06844 Dessau-Roßlau
Tel.: +49 (0)340 2103-0
Fax: + 49 (0)340 2103-2285
E-Mail: nfp-ippc@uba.de (Subject: NFP-IPPC)

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) (Sevilla-Prozess) erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist am 10.1.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden. Auch Österreich unterstützt dieses Übersetzungsprojekt durch finanzielle Beiträge.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt.

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „Polymere“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind (*Kapitel 12 und 13*), sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

Die nicht übersetzten Kapitel liegen in diesem Dokument in der englischsprachigen Originalfassung vor. Diese englischsprachigen Teile des Dokumentes enthalten weitere Informationen (u.a. Emissionssituation der Branche, Technikbeschreibungen etc.), die nicht übersetzt worden sind. In Ausnahmefällen gibt es in der deutschen Übersetzung Verweise auf nicht übersetzten Textpassagen. Die deutsche Übersetzung sollte daher immer in Verbindung mit dem englischen Text verwendet werden.

Das Kapitel „Zusammenfassung“ basiert auf der offiziellen Übersetzung der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

Die Übersetzungen der weiteren Kapitel sind ebenfalls sorgfältig erstellt und fachlich durch das Umweltbundesamt und Fachleute der Bundesländer geprüft worden. Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden.

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm>) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

Heino Falcke
Weyerstraße 4
D-45131 Essen
Tel.: +49 (201) 773836
E-Mail: heino.falcke@alice-dsl.net

This document is one of a series of foreseen documents as below (at the time of writing, not all documents have been finalised):

Reference Document on Best Available Techniques . . .	Code
Large Combustion Plants	LCP
Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Production of Iron and Steel	I&S
Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Non Ferrous Metals Industries	NFM
Smitheries and Foundries Industry	SF
Surface Treatment of Metals and Plastics	STM
Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Glass Manufacturing Industry	GLS
Ceramic Manufacturing Industry	CER
Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Manufacture of Organic Fine Chemicals	OFC
<i>Production of Polymers</i>	<i>POL</i>
Chlor – Alkali Manufacturing Industry	CAK
Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers Industries	LVIC-AAF
Large Volume Inorganic Chemicals - Solid and Others industry	LVIC-S
Production of Speciality Inorganic Chemicals	SIC
Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	CWW
Waste Treatments Industries	WT
Waste Incineration	WI
Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Pulp and Paper Industry	PP
Textiles Industry	TXT
Tanning of Hides and Skins	TAN
Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Food, Drink and Milk Industries	FDM
Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Surface Treatment Using Organic Solvents	STS
Industrial Cooling Systems	CV
Emissions from Storage	ESB
Reference Document . . .	
General Principles of Monitoring	MON
Economics and Cross-Media Effects	ECM
Energy Efficiency Techniques	ENE

ZUSAMMENFASSUNG

1) Einleitung

Das vorliegende BVT-Merkblatt (Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken) für die Polymerherstellung beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates (IVU-Richtlinie). Diese Zusammenfassung beschreibt die wesentlichen Ergebnisse und bietet einen Überblick über die grundlegenden Schlussfolgerungen zu den BVT und die BVT-assozierten Verbrauchs- und Emissionswerte. Sie sollte im Zusammenhang mit dem Vorwort gelesen werden, in dem die Ziele dieses Dokuments sowie die beabsichtigte Verwendung und der rechtliche Rahmen erläutert werden. Die Zusammenfassung kann als eigenständiges Dokument betrachtet werden, das jedoch nicht die Vielschichtigkeit der vollständigen Textfassung des Referenzdokuments widerspiegelt. Bei der BVT-Entscheidungsfindung ist die Zusammenfassung daher nicht als Ersatz für die vollständige Textversion des Dokuments anzusehen.

2) Anwendungsbereich des Dokuments

Im Mittelpunkt dieses Dokuments stehen Produktionszahlen und Umweltauswirkungen der wichtigsten Erzeugnisse der europäischen Polymerindustrie, die größtenteils in speziellen Anlagen für ein bestimmtes Polymer entstehen. Die Liste der Produkte ist nicht erschöpfend, umfasst aber Polyolefine, Polystyrol, Polyvinylchlorid, ungesättigte Polyester, Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschuke, lösungspolymerisierte, butadienhaltige Kautschuke, Polyamide, Polyethylenterephthalatfasern und Viscosefasern.

Für die Unterscheidung von IVU-Anlagen und Nicht-IVU-Anlagen zur Polymerherstellung wurde kein Schwellenwert festgelegt, da dies in der IVU-Richtlinie nicht vorgesehen ist.

3) Polymerindustrie und Umweltprobleme

Die Polymerindustrie stellt eine Vielzahl von Basiserzeugnissen her, die von Massenware bis zu hochwertigen Materialien reichen. Anlagen mit einer Jahreskapazität von um die 10 000 bis an die 300 000 Tonnen produzieren in diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren.

Abnehmer für die Basispolymere sind verarbeitende Unternehmen, die für die unterschiedlichsten Endverbrauchermarkte produzieren.

Die Chemie der Polymerherstellung besteht aus drei grundlegenden Reaktionstypen - Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition – und es gibt auch nur wenige Vorgänge/Prozesse: die Aufbereitung, die Reaktion selbst und die Abtrennung von Produkten. In vielen Fällen sind Kälte, Wärme, Vakuum oder Druck erforderlich. Für die unvermeidlichen Abfälle werden Rückgewinnungs- oder Minderungssysteme eingesetzt; der verbleibende Abfall wird entsorgt.

Die Polymerindustrie belastet die Umwelt im Wesentlichen durch die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, teilweise durch Abwässer, die stark mit organischen Verbindungen belastet sein können, oder durch einen relativ hohen Lösemittelverbrauch, den hohen Anteil nicht rückführbarer Abfälle sowie den Energiebedarf. Wegen der Vielfältigkeit des Sektors und des breiten Spektrums an produzierten Polymeren, gibt dieses Dokument keinen vollständigen Überblick über die Emissionen des Polymer-Sektors. Es werden jedoch Emissions- und Verbrauchsdaten für ein breites Spektrum von derzeit betriebenen Anlagen aufgeführt.

4) Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind

Die Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind, werden in einem allgemeinen Abschnitt und in produktspezifischen Abschnitten zu bestimmten Polymeren zusammengefasst. Im allgemeinen Teil geht es um Instrumente für das Umweltmanagement, um die Konzeption und Instandhaltung von Anlagen, die Überwachung und einige allgemeine Techniken im Zusammenhang mit Energie und nachgeschalteten Behandlungsmaßnahmen.

5) Beste verfügbare Techniken

In der nachstehenden Zusammenfassung fehlen Hintergrundinformationen und Querverweise, die im Volltext zu finden sind. Der Volltext enthält zudem BVT für das Umweltmanagement, auf die in der Zusammenfassung nicht eingegangen wird.

Im BVT-Merkblatt „Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie“ werden Techniken beschrieben, die überall in der chemischen Industrie Anwendung finden. Detaillierte Beschreibungen von Techniken zur Rückgewinnung oder Minderung finden sich im Merkblatt zur CWW.

Die BVT-assozierten Emissionswerte der nachgeschalteten Behandlungsverfahren, die im BVT-Merkblatt zur CWW beschrieben werden, gelten gleichermaßen für die Polymerindustrie.

Massenstrom und Konzentrationswerte

In diesem Dokument geht es vorwiegend um produktionsbezogene BVT-assozierte Emissions- und Verbrauchswerte sowie um nachgeschaltete Techniken, deren konzentrationsbezogene Leistung im BVT-Merkblatt zur CWW zu finden ist. Alle BVT-assozierten Emissionswerte beziehen sich auf die Gesamtemissionen aus Punktquellen und diffusen VOC-Emissionen.

Erläuterung der Anwendung von BVT

Die aufgeführten BVT umfassen allgemeine BVT und spezifische BVT für die verschiedenen, in diesem Dokument behandelten Polymere. Die allgemeinen BVT sind auf alle Arten von Polymeranlagen anwendbar. Die polymerspezifischen BVT sind auf die Polymeranlagen anwendbar, in denen ausschließlich oder überwiegend mit bestimmten Polymertypen gearbeitet wird.

Allgemeine BVT:

- Reduzierung diffuser VOC-Emissionen durch moderne Anlagen mit:
 - Federbalgventilen oder Ventilen mit Doppeldichtung oder gleich wirksamen Vorrichtungen; Federbalgventile werden vor allem für hoch toxische Anwendungen empfohlen;
 - magnetgetriebenen Pumpen oder Spaltpumpen oder Pumpen mit Doppeldichtungen und Flüssigkeitsbarriere;
 - magnetgetriebenen oder gekapselten Kompressoren oder Kompressoren mit Doppeldichtungen und Flüssigkeitsbarriere;
 - magnetgetriebenen oder gekapselten Rührwerken oder Rührwerken mit Doppeldichtungen und Flüssigkeitsbarriere;
 - Minimierung der Anzahl an Flanschen (Verbindungsstücke);
 - wirksamen Dichtungen;
 - geschlossenen Probennahmesystemen;
 - Ableitung kontaminierter Abflüsse in geschlossenen Systemen;
 - Erfassung von Entlüftungen;

- Bewertung und Messung der Verluste durch Leckagen zur Klassifizierung der Komponenten nach Typ, Wartungs- und Prozessbedingungen, um die Elemente mit dem höchsten Potenzial für Verluste auffindig zu machen;
- Einrichtung und Betrieb eines Programms zur Anlagenüberwachung und -instandhaltung und/oder zum Aufspüren und zur Reparatur von Leckagen auf der Grundlage einer Komponenten- und Wartungsdatenbank in Verbindung mit der Bewertung und Messung der Verluste durch Leckagen;
- Reduzierung von Staubemissionen mit einer Kombination der folgenden Techniken:
 - Dichtstromförderung ist effizienter zur Vermeidung von Staubemissionen als Dünnstromförderung,
 - größtmögliche Reduzierung der Geschwindigkeiten in Dünnstromfördersystemen,
 - Reduktion der Staubbildung in Förderleitungen durch Oberflächenbehandlung und richtige Anordnung der Rohre,
 - Zyklone und/oder Filter in den Luftabzügen von Entstaubungseinheiten; vor allem bei Feinstaub ist die Verwendung von Gewebefiltersystemen effektiver,
 - Nasswäscher;
- Reduzierung der An- und Abschaltungen der Anlage auf ein Minimum, um Emissionsspitzen zu vermeiden und den Gesamtverbrauch (Energie, Monomere pro Produkttonne usw.) zu senken;
- Sicherung des Reaktorinhalts bei Schnellabschaltungen (z. B. durch Rückhaltesysteme);
- Verwertung des gekapselten Materials oder Verwendung als Brennstoff;
- Vermeidung von Wasserverschmutzung durch entsprechende Bauweise und Materialien der Rohrsysteme; zur leichteren Wartung und Reparatur werden bei Abwasserleitungssystemen für neue Anlagen und bei der Nachrüstung vorhandener Systeme z. B.:
 - Rohre und Pumpen überirdisch verlegt,
 - Rohre in für Wartung und Reparatur zugänglichen Rohrkanälen verlegt;
- getrennte Abwasserleitungssysteme für:
 - verunreinigtes Prozessabwasser,
 - potenziell verunreinigtes Wasser aus Leckagen und anderen Quellen einschließlich Kühlwasser und Ablaufwasser von Anlagenflächen usw.,
 - nicht verunreinigtes Wasser;
- Behandlung der Spülluft aus Entgasungskessel und der Reaktorenlüftungen mit einer oder mehreren der folgenden Techniken:
 - Recycling,
 - thermische Oxidation,
 - katalytische Oxidation,
 - Adsorption,
 - Fackeln (nur diskontinuierliche Ströme);

- Fackelsysteme für diskontinuierliche Emissionen aus dem Reaktorsystem; Abfackeln diskontinuierlicher Emissionen aus Reaktoren ist nur dann BVT, wenn diese Emissionen nicht wieder in den Prozess rückgeführt oder als Brennstoff eingesetzt werden können;
- Möglichst Nutzung von Strom und Dampf aus Kombikraftwerken; Kraft-Wärme-Kopplung wird normalerweise eingesetzt, wenn die Anlage den erzeugten Dampf nutzt oder eine Absatzmöglichkeit für den erzeugten Dampf vorhanden ist; der produzierte Strom kann in der Anlage genutzt oder abgegeben werden;
- Nutzung der Reaktionswärme durch die Erzeugung von Niederdruckdampf in Prozessen oder Anlagen, wenn interne oder externe Abnehmer für Niederdruckdampf vorhanden sind;
- Wiederverwendung der potenziellen Abfälle einer Polymeranlage;
- Molchsysteme in Mehrproduktanlagen mit flüssigen Rohmaterialien und Produkten;
- Abwasserpufferbehälter vor der Abwasserbehandlungsanlage, um eine konstante Beschaffenheit des Abwassers zu erzielen; das gilt für alle Prozesse, bei denen Abwasser anfällt, z. B. bei der Produktion von PVC oder ESR;
- effiziente Abwasserbehandlung; die Abwasserbehandlung kann zentral oder in einer gesonderten, der Tätigkeit entsprechenden Anlage erfolgen; je nach Beschaffenheit des Abwassers sind zusätzliche gesonderte Teilstrombehandlungen erforderlich.

BVT für Polyethylen:

- Rückgewinnung von Monomeren aus Kolbenkompressoren in LDPE-Prozessen, um sie
 - in den Prozess zurückzuführen und/oder
 - einer Verbrennung zuzuführen;
- Erfassen der Abgase aus den Extrudern; Abgase aus der Extrusionsstufe (hintere Extruderdichtung) in der LDPE-Produktion enthalten viele VOC; durch Absaugen der Dämpfe aus der Extrusionsstufe werden die Emissionen von Monomeren verringert;
- Verringern der Emissionen aus der Aufarbeitung und Lagerung durch Reinigung der Belüftungsabluft;
- Betreiben des Reaktors bei höchstmöglicher Polymerkonzentration; durch Erhöhung der Polymerkonzentration im Reaktor wird die Energieeffizienz des Produktionsprozesses insgesamt optimiert;
- geschlossene Kühlsysteme.

BVT für LDPE:

- Betrieb des Niederdruckabscheiderkessels mit Mindestdruck und/oder
- Wahl des Lösemittels und
- Entgasungsextrusion oder
- Behandlung der Spülluft aus Entgasungskessel.

BVT für Suspensionsprozesse:

- Geschlossene Systeme zur Stickstoffspülung und
- Optimierung des Stripprozesses und
- Recycling von Monomeren aus dem Stripprozess und
- Kondensation des Lösemittels und
- Wahl des Lösemittels.

BVT für Gasphasenprozesse:

- Geschlossene Systeme zur Stickstoffspülung und
- Wahl der Lösemittel und Comonomere.

BVT für LLDPE-Verfahren in Lösung:

- Kondensation des Lösemittels und/oder
- Wahl des Lösemittels und
- Entgasungsextrusion oder
- Behandlung der Spülluft aus Entgasungskessel.

BVT für Polystyrol:

- Minderung und Überwachung der Emissionen aus der Lagerung mit einer oder mehreren der folgenden Techniken:
 - Minimierung der Niveauunterschiede,
 - Gasausgleichsleitungen,
 - Schwimmdächer (nur Großtanks),
 - installierte Kondensatoren,
 - Erfassung von Entlüftungsluft zur Behandlung.
- Erfassen aller Spülströme und der Reaktorentlüftungen;
- Erfassen und Behandlung der Abluft aus der Pelletisierung; normalerweise wird die aus der Pelletisierung abgesaugte Luft zusammen mit der Reaktorabluft und der Spülluft behandelt; das gilt jedoch nur für GPPS- und HIPS-Verfahren;
- Minderung der Emissionen aus der Aufbereitung bei EPS-Verfahren durch eine oder mehrere der folgenden oder gleichwertige Techniken:
 - Dampfausgleichsleitungen,
 - Kondensatoren,
 - Erfassung von Entlüftungsluft zur weiteren Behandlung;
- Minderung der Emissionen aus dem Lösesystem in HIPS-Verfahren durch eine oder mehrere der folgenden Techniken:
 - Zyklone zur Abtrennung von Förderluft,
 - Pumpsysteme für hohe Konzentration,
 - kontinuierliche Löseanlagen,
 - Dampfausgleichsleitungen,
 - Erfassung von Entlüftungsluft zur weiteren Behandlung,
 - Kondensatoren.

BVT für Polyvinylchlorid:

- Geeignete Lagereinrichtungen für das Ausgangsmaterial VCM, die so gestaltet sind und gewartet werden, dass Leckagen und somit die Verunreinigung von Luft, Boden und Wasser verhindert werden:
 - Lagern von VCM in Kühltanks unter atmosphärischem Druck oder
 - Lagern von VCM in Drucktanks bei Umgebungstemperatur und
 - Vermeidung von VCM-Emissionen durch Tanks mit gekühlten Rückflusskühlern und/oder
 - Vermeidung von VCM-Emissionen durch Tanks mit Anschluss an eine VCM-Rückgewinnung oder eine geeignete Abluftbehandlung;
- Vermeidung von Emissionen aus Verbindungsleitungen bzw. -stücken beim Entladen von VCM durch
 - Dampfausgleichsleitungen und/oder
 - Evakuieren und Behandlung von VCM aus Verbindungsleitungen vor dem Entkuppeln;
- Emissionsminderung von VCM-Rückständen aus Reaktoren durch eine geeignete Kombination der folgenden Techniken:
 - weniger häufiges Öffnen des Reaktors,
 - Entspannen des Reaktors durch Entlüftung zur VCM-Rückgewinnung,
 - Ableitung von Flüssigkeiten in geschlossene Behälter,
 - Spülen und Reinigen des Reaktors mit Wasser,
 - Ableitung des Spülwassers in das Strippssystem,
 - Dampfreinigen und/oder Spülen des Reaktors mit Inertgas zur Entfernung von VCM-Rückständen und Überführung der Gase zur VCM-Rückgewinnung;
- Strippen der Suspension oder des Latex, um niedrige VCM-Gehalte im Produkt zu erhalten;
- Abwasserbehandlung mit einer Kombination aus:
 - Strippen,
 - Flockung,
 - biologischer Abwasserbehandlung;
- Vermeidung von Staubemissionen beim Trocknungsprozess mit Zyklonen für Suspensions-PVC, Schlauchfilter für Mikrosuspensions- und Mehrfachschlauchfilter für Emulsions-PVC;
- Behandlung von VCM-Emissionen aus der Rückgewinnung mit einer oder mehreren der folgenden Techniken:
 - Absorption,
 - Adsorption,
 - katalytische Nachverbrennung,
 - Verbrennung;
- Vermeidung und Überwachung von diffusen VCM-Emissionen aus Verbindungen und Dichtungen in der Anlage;
- Vermeidung unbeabsichtigter VCM-Emissionen aus Polymerisationsreaktoren durch eine oder mehrere der folgenden Techniken:

- spezifische Überwachungsinstrumente für die Reaktorbeschickung und die Betriebsbedingungen,
- chemische Inhibitoren zur Unterbrechung der Reaktion,
- Notkühlsystem für den Reaktor,
- Notstrom für das Rührwerk (nur wasserunlösliche Katalysatoren),
- gesteuerte Notentlüftung zum VCM-Rückgewinnungssystem.

BVT für ungesättigte Polyester:

- Abgasbehandlung mit einer oder mehreren der folgenden Techniken:
 - Thermische Nachverbrennung,
 - Aktivkohle,
 - Glykolwäscher,
 - Sublimationsboxen;
- Verbrennung von Abwasser, vor allem aus der Reaktion (meistens zusammen mit Abgas).

BVT für ESBR:

- Gestalten und warten der Lagertanks der Anlage in der Weise, dass Leckagen und somit die Verunreinigung von Luft, Boden und Wasser verhindert werden, und die Lagerung mit einer oder mehrerer der folgenden Techniken erfolgt:
 - Minimierung der Niveauänderungen(nur integrierte Anlagen),
 - Gasausgleichsleitungen (nur benachbarte Tanks),
 - Schwimmdächer (nur Großtanks),
 - Kondensatoren für Entlüftung,
 - verfeinertes Styrol-Strippen,
 - Erfassung der Entlüftung zur externen Behandlung (normalerweise Verbrennung);
- Überwachung und Minimierung von diffusen Emissionen (flüchtiger Verbindungen) mit folgenden oder gleichwertigen Techniken:
 - Überwachung von Flanschen, Pumpen, Dichtungen usw.,
 - Wartung,
 - Probenahme im geschlossenen System,
 - Anlagenerneuerung: mechanische Tandemdichtungen, Dichtungsventile, verbesserte Dichtungen;
- Erfassung der Abluft aus Prozessanlagen zur weiteren Behandlung (normalerweise Verbrennung);
- Wasserkreislaufführung;
- Abwasserbehandlung durch biologische oder gleichwertige Verfahren ;
- Minimierung des Volumens gefährlicher Abfälle durch gute Trennung und Sammlung zur externen Abfallbehandlung;
- Minimierung des Volumens nicht gefährlicher Abfälle durch gutes Management und externes Recycling.

BVT für lösungspolymerisierte butadienhaltige Kautschuke:

- Entfernung von Lösemitteln aus dem Produkt durch eine oder beide der folgenden oder durch gleichwertige Techniken:
 - Entgasungsextrusion,
 - Dampfstrippen.

BVT für Polyamide:

- Behandlung der Abgase aus der Polyamidproduktion durch Nasswäsche.

BVT für Polyethylterephthalatfasern:

- Anlage zur Vorbehandlung von Abwasser mit einer oder mehreren der folgenden Techniken:
 - Strippen,
 - Recycling,
 - oder gleichwertige Technik

und anschließende Behandlung der Prozessabwässer in einer Kläranlage;

- Behandlung der Abgasströme aus der PET-Produktion durch katalytische Nachverbrennung oder gleichwertige Techniken.

BVT für Viscosefasern:

- Einhausung der Spinnmaschinen;
- Kondensation der Abluft aus Spinnstraßen zur Rückgewinnung von CS₂ und dessen Rückführung in den Prozess;
- Rückgewinnung von CS₂ aus Abluftströmen durch Adsorption an Aktivkohle; je nach Konzentration von H₂S in der Abluft stehen verschiedene Technologien für die Rückgewinnung von CS₂ durch Adsorption zur Verfügung;
- Abluftentschwefelungsverfahren basierend auf katalytischer Oxidation mit H₂SO₄-Gewinnung; je nach Masseströmen und -konzentrationen stehen verschiedene Verfahren zur Oxidation schwefelhaltiger Abluft zur Verfügung;
- Rückgewinnung von Sulfat aus Spinnbädern. BVT ist die Entfernung von Sulfat in Form von Na₂SO₄ aus dem Abwasser; das Nebenprodukt ist wirtschaftlich verwertbar und kann verkauft werden;
- Minderung von Zn im Abwasser durch alkalische Fällung mit anschließender Sulfidfällung;
- anaerobe Sulfatminderungstechniken bei sensiblen Wasserkörpern;
- Wirbelschichtofen zur Verbrennung nicht gefährlicher Abfälle und Wärmerückgewinnung zur Dampf- oder Energieerzeugung.

6) BVT-assozierte Emissions- und Verbrauchswerte

Unter Berücksichtigung der allgemeinen und spezifischen BVT werden folgende Emissions- und Verbrauchswerte mit BVT assoziiert (siehe Tabelle):

	VOC (g/t)	Staub (g/t)	CSB (g/t)	Suspendierte Feststoffe (g/t)	Direkte Energie (GJ/t)	Gefährliche Abfälle (kg/t)
LDPE	Neue Anlagen: 700 - 1100 Bestehende Anlagen: 1100 - 2100	17	19 – 30		Rohr: 2,88 – 3,24 * Autoklav: 3,24 – 3,60	1,8 – 3,0
LDPE-Copolymere	2000	20			4,50	5,0
HDPE	Neue Anlagen: 300 - 500 Bestehende Anlagen: : 500 - 1800	56	17		Neue Anlagen: 2,05 Bestehende Anlagen: : 2,05 – 2,52	3,1
LLDPE	Neue Anlagen: 200 - 500 Bestehende Anlagen: : 500 - 700	11	39		Neue Anlagen: 2,08 Bestehende Anlagen: : 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 Abw. Mng.: 18 - 72	10 – 40	50 – 480	10**		0,01 – 0,055
E-PVC	100 - 500 Abw. Mng.: 160 - 700	50 – 200	50 – 480	10**		0,025 – 0,075
UP	40 - 100	5 – 30			2 – 3,50	7
ESBR	170 - 370		150 – 200			
* Berücksichtigt nicht eine potenzielle Gutschrift von 0 bis 0,72 GJ/t für Niederdruckdampf (je nach Absatzmöglichkeiten für Niederdruckdampf).						
** Alternativ werden 1-12 g/t AOX für reine PVC-Produktionsstandorte oder Standorte mit Herstellung von PVC inklusive Vorprodukten erreicht.						
	S in Luft (kg/t)	SO ₄ ²⁻ in Wasser (kg/t)	CSB (g/t)	Zn in Was- ser (g/t)	Direkte Energie (GJ/t)	Gefährliche Abfälle (kg/t)
Viskose- Stapelfasern	12 - 20	200 - 300	3000 - 5000	10 - 50	20 - 30	0,2 - 2,0

Drei Mitgliedstaaten bestanden auf einer von den BVT-assozierten Werten (BVT-AEL) für VCM-Luftemissionen bei der PVC-Produktion abweichenden Meinung (Abw. Mng.). Die von diesen Mitgliedstaaten vorgeschlagenen BVT-AEL sind in der Tabelle angegeben. Sie begründen ihre abweichende Meinung wie folgt: *Der obere Wert gilt für kleine Produktionsstätten. Die große Bandbreite der BVT-AEL ist nicht durch unterschiedliche BVT-Leistungen, sondern durch verschiedene Produktmischungen bei der Herstellung bedingt. Jeder dieser BVT-AEL gilt für Anlagen, die BVT in ihren Verfahren anwenden.*

7) Abschließende Bemerkungen

Der Informationsaustausch zu den besten verfügbaren Techniken für die Polymerherstellung fand zwischen 2003 und 2005 statt. Er war erfolgreich, und auf der Abschlusssitzung der technischen Arbeitsgruppe und danach wurde ein hohes Maß an Übereinstimmung erzielt. Nur eine abweichende Meinung wurde verzeichnet. Diese betraf die BVT-assoziierten Emissionswerte der PVC-Herstellung.

Die Europäische Gemeinschaft initiiert und fördert durch ihre FTE-Programme eine Reihe von Vorhaben, die saubere Technologien, in Entwicklung befindliche Abwasserbehandlungs- und -recyclingtechnologien und Managementstrategien betreffen. Diese Vorhaben können einen wertvollen Beitrag zu künftigen Überarbeitungen des BVT-Merkblatts leisten. Die Leser werden daher gebeten, das Europäische Büro für integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung EIPPCB über jegliche Forschungsergebnisse zu unterrichten, die im Hinblick auf dieses Dokument relevant sind (siehe auch Vorwort dieses Merkblatts).

VORWORT

1. Status dieses Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Wie die Richtlinie berührt auch dieses Dokument nicht die Vorschriften der Gemeinschaft über die Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz.

Dieses Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse eines Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über beste verfügbare Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken“ berücksichtigt werden.

2. Rechtliche Pflichten und Definition der BVT gemäß der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung

Um dem Leser das Verständnis des rechtlichen Rahmens zu erleichtern, in dem das vorliegende Dokument ausgearbeitet wurde, werden im Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung beschrieben und eine Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken“ gegeben. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich der Information. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder berührt in keiner Weise die Bestimmungen der Richtlinie.

Die Richtlinie dient der integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, die durch die im Anhang I aufgeführten Tätigkeiten verursacht wird, damit insgesamt ein hoher Umweltschutz erreicht wird. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Umweltschutz. Bei ihrer Anwendung sollten auch die anderen Ziele der Gemeinschaft, wie die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrie, berücksichtigt werden, so dass sie zu einer nachhaltigen Entwicklung beiträgt.

Im Einzelnen sieht sie ein Genehmigungsverfahren für bestimmte Kategorien industrieller Anlagen vor und verlangt sowohl von den Betreibern als auch von den Durchführungsbehörden und sonstigen Einrichtungen eine integrierte, ganzheitliche Betrachtung des Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotenzials der Anlage. Das Gesamtziel dieses integrierten Konzepts muss darin bestehen, das Management und die Kontrolle der industriellen Prozesse so zu verbessern, dass ein hoher Schutz der gesamten Umwelt gewährleistet ist. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist das in Artikel 3 verankerte allgemeine Prinzip, nach dem die Betreiber alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen zu treffen haben, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, mit deren Hilfe sie ihre Umweltschutzleistungen verbessern können.

Der Begriff „beste verfügbare Techniken“ ist in Artikel 2 Absatz 11 der Richtlinie definiert als „der effizienteste und fortschrittlichste Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet er-

scheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ Weiter heißt es in der Begriffsbestimmung in Artikel 2 Absatz 11:

„Techniken“ beinhalten sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind.

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes sind.

Anhang IV der Richtlinie enthält eine Liste von „Punkten, die bei Festlegung der besten verfügbaren Techniken im Allgemeinen wie auch im Einzelfall zu berücksichtigen sind ... unter Berücksichtigung der sich aus einer Maßnahme ergebenden Kosten und ihres Nutzens sowie des Grundsatzes der Vorsorge und Vermeidung“. Diese Punkte schließen jene Informationen ein, die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 veröffentlicht werden.

Die für die Erteilung von Genehmigungen zuständigen Behörden haben bei der Festlegung der Genehmigungsaufgaben die in Artikel 3 verankerten allgemeinen Prinzipien zu berücksichtigen. Diese Genehmigungsaufgaben müssen Emissionsgrenzwerte enthalten, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter oder technische Maßnahmen erweitert oder ersetzt werden. Entsprechend Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie müssen sich diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und technischen Maßnahmen unbeschadet der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird. Hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall haben die Genehmigungsaufgaben Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzungen vorzusehen und einen hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes sicherzustellen.

Gemäß Artikel 11 der Richtlinie haben die Mitgliedstaaten dafür zu sorgen, dass die zuständigen Behörden die Entwicklungen bei den besten verfügbaren Techniken verfolgen oder darüber informiert sind.

3. Ziel des Dokuments

Entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie hat die Kommission „einen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet“ durchzuführen und die Ergebnisse des Informationsaustausches zu veröffentlichen.

Der Zweck des Informationsaustausches ist unter der Erwägung 25 der Richtlinie erläutert, in der es heißt: „Die Entwicklung und der Austausch von Informationen auf Gemeinschaftsebene über die besten verfügbaren Techniken werden dazu beitragen, das Ungleichgewicht auf technologischer Ebene in der Gemeinschaft auszugleichen, die weltweite Verbreitung der in der Gemeinschaft festgesetzten Grenzwerte und der angewandten Techniken zu fördern und die Mitgliedstaaten bei der wirksamen Durchführung dieser Richtlinien zu unterstützen.“

Zur Unterstützung der unter Artikel 16 Absatz 2 vorgesehenen Maßnahmen hat die Kommission (GD Umwelt) ein Informationsaustauschforum (IEF) geschaffen, unter dessen Schirmherrschaft mehrere technische Arbeitsgruppen eingesetzt wurden. Bei diesem Forum und in den technischen Arbeitsgruppen sind, wie in Artikel 16 Absatz 2 verlangt, sowohl die Mitgliedstaaten als auch die Industrie vertreten.

In dieser Dokumentenreihe werden der Informationsaustausch, wie er gemäß Artikel 16 Absatz 2 stattgefunden hat, genau wiedergegeben und der Genehmigungsbehörde Referenzinformationen für die Genehmigungsaufgaben zur Verfügung gestellt. Mit ihren Informationen über die besten verfügbaren Techniken sollen diese Dokumente als ein wertvolles Mittel zur Verbesserung der Umweltschutzleistung dienen.

4. Informationsquellen

Dieses Dokument enthält eine Zusammenfassung von Informationen, die aus verschiedenen Quellen, einschließlich sachkundiger Angaben der zur Unterstützung der Kommission geschaffenen Arbeitsgruppen, stammen und von den Dienststellen der Kommission geprüft wurden. Alle Beiträge werden dankbar anerkannt.

5. Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments

Die im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen sind als Unterstützung bei der Bestimmung der BVT in speziellen Fällen gedacht. Bei der Bestimmung der BVT und bei den auf BVT basierenden Genehmigungsaufgaben ist stets vom Gesamtziel, d. h. einem hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes, auszugehen.

Der verbleibende Teil dieses Abschnitts beschreibt, welche Art von Informationen die einzelnen Kapitel des Dokuments enthalten.

Kapitel 1 und 2 geben allgemeine Informationen über die Branche und über die in der Branche angewandten industriellen Verfahren. Kapitel 3 enthält Daten und Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bestehender Anlagen. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.

In Kapitel 4 werden eingehender die Verfahren zur Emissionsverminderung und andere Methoden beschrieben, die als die wichtigsten für die Bestimmung der BVT wie auch für die auf BVT basierenden Genehmigungsaufgaben betrachtet werden. Diese Informationen schließen die Verbrauchs- und Emissionswerte ein, die sich mit dem jeweiligen Verfahren erreichen lassen, einige Vorstellungen über die mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und die medienübergreifenden Aspekte sowie Angaben über die Anwendbarkeit der Technik in Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, z. B. neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, wurden nicht berücksichtigt.

In Kapitel 5 werden die Verfahren und die Emissions- und Verbrauchswerte aufgeführt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die für die auf BVT basierenden Genehmigungsaufgaben oder für allgemein verbindliche Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als Bezug gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei den Genehmigungsaufgaben sind lokale, standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit einer Modernisierung zu beachten. Allein die angestrebte Sicherung eines hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes erfordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Umweltauswirkungen, das wiederum oft von lokalen Erwägungen beeinflusst wird.

Obgleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wird, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in Kapitel 5 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht zur Sicherung eines hohen Umweltschutzes einschließlich einer weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsaufgaben nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Daher ist die vollständige Berücksichtigung der im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit ändern, wird dieses Dokument bei Bedarf überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institut für technologische Zukunftsforschung zu senden:

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso s/n, E-41092 Sevilla, Spanien
Telefon: +34 95 4488 284
Fax: +34 95 4488 426
E-Mail: eippcb@jrc.es
Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Best Available Techniques Reference Document in the Production of Polymers

<p>EXECUTIVE SUMMARY I</p> <p>PREFACE XI</p> <p>SCOPE XXIII</p> <p>1 GENERAL INFORMATION ON THE PRODUCTION OF POLYMERS 1</p> <p>1.1 Definition 1</p> <p>1.2 Structure 1</p> <p>1.3 Properties 4</p> <p>1.3.1 General properties 4</p> <p>1.3.2 Thermal properties 4</p> <p>1.4 Main uses 5</p> <p>1.4.1 Fields of application 5</p> <p>1.4.2 Processing technologies 6</p> <p>1.5 Main products 6</p> <p>1.5.1 Polymers based on crude oil 6</p> <p>1.5.2 Polymers based on renewable resources 8</p> <p>1.5.3 Biodegradable polymers 8</p> <p>1.6 Production and market 9</p> <p>1.6.1 General 9</p> <p>1.6.2 Germany 14</p> <p>1.6.3 France 16</p> <p>1.6.4 Spain 18</p> <p>1.6.5 Belgium 20</p> <p>2 GENERAL PROCESSES AND TECHNIQUES APPLIED IN THE PRODUCTION OF POLYMERS 21</p> <p>2.1 Raw materials and raw material requirements 21</p> <p>2.2 Energy 22</p> <p>2.3 Chemical reactions 22</p> <p>2.3.1 Polymerisation (chain growth reaction) 23</p> <p>2.3.2 Polycondensation (step growth reaction) 25</p> <p>2.3.3 Polyaddition 26</p> <p>2.4 Production processes 26</p> <p>2.4.1 Suspension polymerisation 26</p> <p>2.4.2 Bulk polymerisation 27</p> <p>2.4.3 Emulsion polymerisation 28</p> <p>2.4.4 Gas phase polymerisation 29</p> <p>2.4.5 Solution polymerisation 29</p> <p>2.4.6 Summary of processes 30</p> <p>3 POLYOLEFINS 31</p> <p>3.1 General information 31</p> <p>3.1.1 Polyethylene 31</p> <p>3.1.2 Polypropylene (PP) 34</p> <p>3.2 Applied processes and techniques in the production of polyolefins 36</p> <p>3.2.1 Alternative processes 36</p>	<p>ZUSAMMENFASSUNG I</p> <p>VORWORT XI</p> <p>UMFANG XXVII</p> <p>1 ALLGEMEINE INFORMATIONEN ZUR POLYMERHERSTELLUNG 1</p> <p>1.1 Definition 1</p> <p>1.2 Struktur 1</p> <p>1.3 Eigenschaften 4</p> <p>1.3.1 Allgemeine Eigenschaften 4</p> <p>1.3.2 Thermische Eigenschaften 4</p> <p>1.4 Hauptsächlichliche Verwendungen 5</p> <p>1.4.1 Anwendungsgebiete 5</p> <p>1.4.2 Verarbeitungstechniken 6</p> <p>1.5 Hauptprodukte 6</p> <p>1.5.1 Polymere auf Rohölbasis 6</p> <p>1.5.2 Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe 8</p> <p>1.5.3 Biologisch abbaubare Polymere 8</p> <p>1.6 Produktion und Absatzmärkte 9</p> <p>1.6.1 Allgemein 9</p> <p>1.6.2 Deutschland 14</p> <p>1.6.3 Frankreich 16</p> <p>1.6.4 Spanien 18</p> <p>1.6.5 Belgien 20</p> <p>2 ALLGEMEINE PROZESSE UND TECHNIKEN BEI DER POLYMERHERSTELLUNG 21</p> <p>2.1 Rohstoffe und Anforderungen an Rohstoffe 21</p> <p>2.2 Energie 22</p> <p>2.3 Chemische Reaktion 22</p> <p>Polymerisation</p> <p>Kettenwachstumsreaktion 23</p> <p>2.3.2 Polykondensation 25</p> <p>2.3.3 Polyaddition 26</p> <p>2.4 Produktionsprozesse 26</p> <p>2.4.1 Suspensionspolymerisation 26</p> <p>2.4.2 Massenpolymerisation 27</p> <p>2.4.3 Emulsionspolymerisation 28</p> <p>2.4.4 Gasphasenpolymerisation 29</p> <p>2.4.5 Polymerisation in Lösung 29</p> <p>2.4.6 Zusammenfassung der Prozesse 30</p> <p>3 POLYOLEFINE 31</p> <p>3.1 Allgemeine Informationen 31</p> <p>3.1.1 Polyethylen 31</p> <p>3.1.2 Polypropylen (PP) 34</p> <p>3.2 Prozesse und Techniken, die bei der Herstellung von Polyolefinen eingesetzt werden 36</p> <p>3.2.1 Alternative Prozesse 36</p>
--	--

3.2.2	Low density polyethylene	38	3.2.2	Polyethylen niedriger Dichte	38
3.2.3	High density polyethylene	43	3.2.3	Polyethylen hoher Dichte	43
3.2.4	Linear low density polyethylene	50	3.2.4	Lineares Polyethylen niedriger Dichte	50
3.2.5	Polypropylene	52	3.2.5	Polypropylen	52
3.3	Current emission and consumption levels	61	3.3	Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte	61
3.3.1	Low density polyethylene (LDPE)	61	3.3.1	Polyethylen geringer Dichte (LDPE)	61
3.3.2	LDPE copolymers (ethylene-vinylacetate copolymer (EVA))	62	3.3.2	LDPE-Copolymere (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA))	62
3.3.3	High density polyethylene (HDPE)	63	3.3.3	Polyethylen hoher Dichte (HDPE)	63
3.3.4	Linear low density polyethylene (LLDPE)	65	3.3.4	Lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE)	65
3.3.5	Polypropylene (PP)	66	3.3.5	Polypropylen (PP)	66
3.3.6	Economic parameters for the production of polyethylene	67	3.3.6	Ökonomische Parameter bei der Polyethylenherstellung	67
4	POLYSTYRENE	69	4	POLYSTYROL	69
4.1	General information	69	4.1	Allgemeine Informationen	69
4.1.1	General purpose polystyrene (GPPS)	70	4.1.1	Polystyrol für allgemeine Zwecke (GPPS)	70
4.1.2	High impact polystyrene (HIPS)	70	4.1.2	Schlagzähes Polystyrol (HIPS)	70
4.1.3	Expandable polystyrene (EPS)	71	4.1.3	Schäumbares Polystyrol (EPS)	71
4.2	Applied processes and techniques in the production of polystyrene	72	4.2	Prozesse und Techniken, die bei der Herstellung von Polystyrol eingesetzt werden	72
4.2.1	Process overview	72	4.2.1	Verfahrensüberblick	72
4.2.2	General purpose polystyrene (GPPS) process	75	4.2.2	Verfahren für Polystyrol für allgemeine Zwecke (GPPS)	75
4.2.3	High impact polystyrene (HIPS) process	78	4.2.3	Verfahren für schlagzähes Polystyrol (HIPS)	78
4.2.4	Expandable polystyrene (EPS) process	81	4.2.4	Verfahren für schäumbares Polystyrol (EPS)	81
4.3	Current emission and consumption levels	84	4.3	Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte	84
4.3.1	General purpose polystyrene (GPPS)	84	4.3.1	Polystyrol für allgemeine Zwecke (GPPS)	84
4.3.2	High impact polystyrene (HIPS)	86	4.3.2	Schlagzähes Polystyrol (HIPS)	86
4.3.3	Expandable polystyrene (EPS)	88	4.3.3	Schäumbares Polystyrol (EPS)	88
5	POLYVINYL CHLORIDE	91	5	POLYVINYLCHLORID	91
5.1	General information	91	5.1	Allgemeine Informationen	91
5.2	Applied processes and techniques in the production of polyvinyl chloride	94	5.2	Prozesse und Techniken, die bei der Herstellung von Polyvinylchlorid eingesetzt werden	94
5.2.1	Raw materials	94	5.2.1	Rohstoffe	94
5.2.2	VCM supply, storage and unloading	94	5.2.2	VC: Versorgung, Lagerung und Entladungsvorgänge	94
5.2.3	Polymerisation	95	5.2.3	Polymerisation	95
5.2.4	Stripping	98	5.2.4	Strippen	98
5.2.5	Drying	99	5.2.5	Trocknen	99
5.2.6	Sieving and grinding	99	5.2.6	Sieben und Mahlen	99

5.2.7	VCM recovery	100	5.2.7	VC-Rückgewinnung	100
5.2.8	Water treatment.....	100	5.2.8	Abwasserbehandlung.....	100
5.3	Current emission and consumption levels.....	101	5.3	Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte.....	101
5.3.1	Industry standards	101	5.3.1	Industrie-Standards.....	101
5.3.2	Emissions	102	5.3.2	Emissionen.....	102
5.3.3	Energy consumption	103	5.3.3	Energieverbrauch	103
5.3.4	Emission data from an example S-PVC plant	103	5.3.4	Emissionsangaben für eine S-PVC- Beispielanlage.....	103
6	UNSATURATED POLYESTER.....	105	6	UNGESÄTTIGTE POLYESTER	105
6.1	General information	105	6.1	Allgemeine Informationen	105
6.2	Applied processes and techniques in the production of unsaturated polyesters	107	6.2	Prozesse und Techniken, die bei der Herstellung von ungesättigten Polyestern eingesetzt werden	107
6.2.1	Raw materials.....	107	6.2.1	Rohstoffe	107
6.2.2	Process safety hazard issues	109	6.2.2	Verfahrenssicherheits- aspekte	109
6.2.3	Plant layout and operation	109	6.2.3	Anlagenauslegung und - betrieb	109
6.2.4	Storage	110	6.2.4	Lagerung.....	110
6.2.5	Polycondensation	110	6.2.5	Polykondensation.....	110
6.2.6	Curing	114	6.2.6	Aushärten.....	114
6.3	Current emission and consumption levels.....	115	6.3	Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte.....	115
6.3.1	Emission and consumption data from example plants	117	6.3.1	Emissions- und Verbrauchswerte von Beispielanlagen.....	117
6.3.2	Sources of environmental impact.....	117	6.3.2	Quellen für Umweltbelastungen.....	117
7	EMULSION POLYMERISED STYRENE BUTADIENE RUBBER	119	7	EMULSIONS-STYROL- BUADIEN-KAUTSCHUK	119
7.1	General information	119	7.1	Allgemeine Informationen	119
7.2	Applied processes and techniques in the production of emulsion styrene butadiene rubber	122	7.2	Prozesse und Techniken, die bei der Herstellung von Emulsions- Styrol-Butadien-Kautschuk eingesetzt werden	122
7.2.1	Preparation of rubber bales	123	7.2.1	Herstellung von Kautschukballen	123
7.2.2	Oil extension.....	124	7.2.2	Streckung mit Ölen.....	124
7.2.3	ESBR latex.....	124	7.2.3	ESBR-Llatex.....	124
7.2.4	Technical parameters	125	7.2.4	Technische Parameter.....	125
7.3	Current emission and consumption levels.....	126	7.3	Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte.....	126
8	SOLUTION POLYMERISED RUBBER CONTAINING BUTADIENE	127	8	SOLUTION POLYMERISED RUBBER CONTAINING BUTADIENE.....	127
8.1	General Information	127	8.1	Allgemeine Inforamtionen	127
8.1.1	Polybutadiene (butadiene rubber, BR)	128	8.1.1	Polybutadien (Butadienkkautschuk, BR))	128
8.1.2	Solution styrene butadiene rubber (SSBR)	129	8.1.2	Lösungs-Styrol-Buadien- Kautschuk (SSBR).....	129
8.1.3	Styrenic block copolymers (SBC).....	130	8.1.3	Styrol-Blockcoplymere (SBC).....	130
8.2	Applied processes and techniques.....	131	8.2	Angewandte Verfahren und Techniken	131
8.2.1	Purification section	132	8.2.1	Reinigungsstufe	132
8.2.2	Polymerisation section	132	8.2.2	Polymerisationsstufe.....	132
8.2.3	Hydrogenation section	132	8.2.3	Hydrierstufe	132

8.2.4	Blending section	133	8.2.4	Mischstufe	133
8.2.5	Solvent removal and recovery	133	8.2.5	Abtrennung und Rückgewinnung von Lösemitteln	133
8.2.6	Technical parameters for typical solution plants	135	8.2.6	Technische Parameter bei typischen Lösungspolymerisationsan- lagen solution plants	135
8.3	Current emission and consumption levels	136	8.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte	136	
9	POLYAMIDES	137	9	POLYAMIDES	137
9.1	General information	137	9.1	Allgemeine Informationen	137
9.2	Applied processes and techniques in the production of polyamides	139	9.2	Prozesse und Techniken, die bei der Herstellung von Polyamid eingesetzt werden	139
9.2.1	Polyamide 6	139	9.2.1	Polyamide 6	139
9.2.2	Polyamide 66	142	9.2.2	Polyamide 66	142
9.2.3	Spinning techniques	146	9.2.3	Spinnverfahren	146
9.3	Current emission and consumption levels	151	9.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte	151	
9.3.1	Production of polyamides ...	151	9.3.1 Polyamidproduktion	151	
9.3.2	Spinning of polyamides	151	9.3.2 Spinnen von Polyamiden	151	
9.3.3	Potential sources of pollution in polyamide processes	151	9.3.3 Mögliche Quellen für Umweltbelastungen bei Polyamidprozessen	151	
10	POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBRES	159	10	POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBRES	159
10.1	General information	159	10.1	Allgemeine Informationen	159
10.2	Applied processes and techniques in the production of PET fibres	161	10.2	Prozesse und Techniken bei der Herstellung von PET Fasern	161
10.2.1	Continuous polycondensation based on dimethyl terephthalic acid (DMT)	161	10.2.1	Kontinuierliche Polykondensation, ausgehend von Dimethyl terephthalic acid (DMT)	161
10.2.2	Continuous polycondensation based on terephthalic acid (TPA)	162	10.2.2	Kontinuierliche Polykondensation, ausgehend von Terephthalic acid (TPA)	162
10.2.3	Continuous solid state post condensation	163	10.2.3	Kontinuierliche Nachkondensation	163
10.2.4	Batch solid state post condensation	164	10.2.4	Batchweise Nachkondensation	164
10.2.5	Batch polycondensation based on DMT	166	10.2.5	Batch-Polykondensation, ausgehend von DMT	166
10.2.6	Production of spinning chips	167	10.2.6	Herstellung von Spinnchips ...	167
10.2.7	Production of staple fibres	167	10.2.7	Herstellung von Stabelfasern	167
10.2.8	Production of filament yarns	168	10.2.8	Herstellung von Endlos- garnen	168
10.3	Current emission and consumption levels	170	10.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte	170	
10.3.1	Continuous polycondensation based on DMT, TPA and batch DMT-BPU processes	170	10.3.1 Kontinuierliche Polykondensation auf der Basis von DMT, TPA und Batch-DMT-BPU- Verfahren	170	
10.3.2	Post condensation processes	171	10.3.2 Nachkondensations- verfahren	171	
10.3.3	PET processing	171	10.3.3 PET-Weiterverarbeitung	171	
11	PRODUCTION OF VISCOSE FIBRES	173	11	PRODUCTION OF VISCOSE	

11.1	General information	173	FIBRES	173	
11.2	Applied processes and techniques in the production of viscose fibres	174	11.1	Allgemeine Informationen	173
11.2.1	Processes and products.....	174	11.2	Verfahren und Techniken, die bei der Herstellung von Viskosefaser eingesetzt werden	174
11.2.2	Production of staple fibres	176	11.2.1	Verfahren und Produkte.....	174
11.2.3	Production of filament yarns.....	178	11.2.2	Herstellen von Stabelfasern ...	176
11.2.4	Lyocell fibres	179	11.2.3	Herstellung von Endlosgarnen	178
11.3	Current emission and consumption levels.....	181	11.2.4	Lyocellfaser	179
12	TECHNIQUES TO CONSIDER IN THE DETERMINATION OF BAT FOR THE PRODUCTION OF POLYMERS	183	11.3	Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte.....	181
12.1	Generic techniques	184	12	TECHNIKEN, DIE BEI DER FESTLEGUNG DER BVT FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYMEREN ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND	183
12.1.1	Environmental management tools	184	12.1	Allgemeine Techniken	184
12.1.2	Equipment design.....	191	12.1.1	Instrumente des Umweltmanagements.....	184
12.1.3	Fugitive loss assessment and measurement	193	12.1.2	Apparative Auslegung	191
12.1.4	Equipment monitoring and maintenance.....	194	12.1.3	Erfassung und Messung von diffusen Leckverlusten.....	193
12.1.5	Reduction of dust emissions.....	195	12.1.4	Anlagenüberwachung und -wartung.....	194
12.1.6	Minimisation of plant stops and start-ups.....	196	12.1.5	Verminderung der Staubemissionen.....	195
12.1.7	Containment systems	196	12.1.6	Minimierung der Anzahl der Anlagenan- und abfahrvorgänge	196
12.1.8	Water pollution prevention	197	12.1.7	Auffangsysteme	196
12.1.9	Post treatment of air purge flows coming from the finishing section and reactor vents	198	12.1.8	Vermeidung von Gewässerverunreinigungen	197
12.1.10	Flaring systems and minimisation of flared streams.....	200	12.1.9	Nachbehandlung von Abgasen aus der Polymerendbehandlung und den Reaktorentlüftungen.....	198
12.1.11	Use of power and steam from cogeneration plants.....	201	12.1.10	Fackelsysteme und die Verminderung von Abgaseinleitungen in Fackelanlagen.....	200
12.1.12	Recovery of exothermic reaction heat through generation of low pressure steam	202	12.1.11	Nutzung von Strom und Dampf aus Blockheizkraftwerken	201
12.1.13	Use of a gear pump instead of or in combination with an extruder	203	12.1.12	Rückgewinnung der Reaktionswärme bei exothermen Reaktionen durch Erzeugung von Niederdruckdampf	202
12.1.14	Compounding extrusion.....	204	12.1.13	Einsatz von Getriebepumpen an Stelle von oder zusammen mit Extrudern	203
12.1.15	Re-use of waste	205	12.1.14	Koextrusion	204
12.1.16	Pigging systems	206	12.1.15	Abfallverwertung.....	205
12.1.17	Waste water buffer	207	12.1.16	Molchsysteme	206
12.1.18	Waste water treatment.....	208	12.1.17	Abwasservergleichmäßigung	207
12.2	PE techniques	210	12.1.18	Abwasserbehandlung	208

12.2.1	Recovery of monomers from reciprocating compressors.....	210	12.2	Techniken für PE.....	210
12.2.2	Collecting the off-gases from extruders.....	211	12.2.1	Monomerrückgewinnung bei Kolbenkompressoren.....	210
12.2.3	Emissions from finishing and product storage sections.....	211	12.2.2	Fassen der Extruderabgase.....	211
12.2.4	Increase of the polymer concentration in the reactor system to the maximum possible.....	219	12.2.3	Emissionen aus der Aufarbeitung und Lagerung.....	211
12.2.5	Delivery of the product in the original particle shape.....	220	12.2.4	Höchstmögliche Steigerung der Polymerkonzentration im Reaktorsystem.....	219
12.2.6	Closed loop cooling water systems.....	220	12.2.5	Auslieferung des Produktes in der anfallenden Form.....	220
12.3	PS techniques.....	222	12.2.6	Geschlossene Kühlwassersysteme.....	220
12.3.1	GPPS.....	222	12.3	Techniken für PS.....	222
12.3.2	HIPS.....	223	12.3.1	GPPS.....	222
12.3.3	EPS.....	224	12.3.2	HIPS.....	223
12.4	PVC techniques.....	225	12.3.3	EPS.....	224
12.4.1	Prevention of emissions from storage facilities.....	225	12.4	Techniken für PVC.....	225
12.4.2	Prevention of emissions from VCM unloading facilities.....	226	12.4.1	Emissionsvermeidung bei Lagereinrichtungen.....	225
12.4.3	Prevention of emissions from polymerisation.....	227	12.4.2	Emissionsvermeidung bei VC-Entladungseinrichtungen.....	226
12.4.4	Degassing.....	228	12.4.3	Emissionsvermeidung bei der Polymerisation.....	227
12.4.5	Prevention of dust emissions from drying.....	229	12.4.4	Degassing.....	228
12.4.6	Treatment of exhaust gases from the recovery system.....	230	12.4.5	Vermeidung von Staubemissionen bei der Trocknung.....	229
12.4.7	Prevention and control of fugitive VCM emissions.....	231	12.4.6	Behandlung von Abgasen aus dem Rückgewinnungssystem.....	230
12.4.8	Prevention of accidental emissions of VCM.....	232	12.4.7	Vermeidung und Verminderung von diffusen VC-Emissionen.....	231
12.5	UP techniques.....	234	12.4.8	Vermeidung von störungsbedingten VC-Emissionen.....	232
12.5.1	Technologies for the treatment of gaseous waste.....	234	12.5	Techniken für UP.....	234
12.5.2	Thermal treatment of waste water.....	235	12.5.1	Verfahren zur Abgasbehandlung.....	234
12.5.3	Biological treatment of waste water.....	236	12.5.2	Abwasserverbrennung.....	235
12.6	ESBR techniques.....	237	12.5.3	Biologische Abwasserbehandlung.....	236
12.6.1	Storage.....	238	12.6	Techniken für ESBR.....	237
12.7	Viscose fibre techniques.....	239	12.6.1	Lagerung.....	238
12.7.1	Housing of spinning frames.....	239	12.7	Techniken bei der Viskosefaserherstellung.....	239
12.7.2	Recovery of CS ₂ through condensation.....	240	12.7.1	Einhausen von Spinnmaschinen.....	239
12.7.3	Recovery of CS ₂ through adsorption on activated carbon.....	241	12.7.2	CS ₂ -Rückgewinnung mittels Kondensation.....	240
12.7.4	Desulphurisation with H ₂ SO ₄ – production.....	243	12.7.3	CS ₂ -Rückgewinnung durch Adsorption an Aktivkohle.....	241
			12.7.4	Entschwefelung mit H ₂ SO ₄ – Produktion.....	243

12.7.5	Recovery of sulphate from spinning baths.....	245	12.7.5	Sulfatrückgewinnung aus Spinnbädern.....	245
12.7.6	Treatment of waste water streams containing ZnSO ₄	246	12.7.6	Behandlung von ZnSO ₄ -haltigen Abwasserströmen.....	246
12.7.7	Anaerobic sulphate reduction.....	247	12.7.7	Anaerobe Sulfatreduktion.....	247
12.7.8	Treatment of non-hazardous waste.....	248	12.7.8	Behandlung von nicht gefährlichen Abfällen.....	248
12.7.9	Biological waste water treatment.....	249	12.7.9	Biologische Abwasserbehandlung.....	249
13	BEST AVAILABLE TECHNIQUES.....	251	13	BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN.....	251
13.1	Generic BAT.....	254	13.1	Allgemeine BVT.....	254
13.2	BAT for the production of polyolefins.....	258	13.2	BVT bei der Herstellung von Polyolefinen.....	258
13.3	BAT for the production of polystyrene.....	262	13.3	BVT bei der Herstellung von Polystyrol.....	262
13.4	BAT for the production of PVC.....	266	13.4	BVT bei der Herstellung von PVC.....	266
13.5	BAT for the production of unsaturated polyester.....	269	13.5	BVT bei der Herstellung von ungesättigten Polyestern.....	269
13.6	BAT for the production of ESBR.....	270	13.6	BVT bei der Herstellung von ESBR.....	270
13.7	BAT for the production of solution polymerised rubbers containing butadiene.....	272	13.7	BVT bei der Herstellung von lösungspolymerisierten butadienhaltigen Kautschuken.....	272
13.8	BAT for the production of polyamides.....	273	13.8	BVT bei der Herstellung von Polyamiden.....	273
13.9	BAT for the production of polyethylene terephthalate fibres.....	274	13.9	BVT bei der Herstellung von Polyethylenterephthalatfasern.....	274
13.10	BAT for the production of viscose fibres.....	275	13.10	BVT bei der Herstellung von Viskosefasern.....	275
14	EMERGING TECHNIQUES.....	277	14	TECHNIKEN IN ENTWICKLUNG.....	277
14.1	Catalytic heat regenerative process for H ₂ SO ₄ recovery in viscose fibre production.....	277	14.1	Katalytisches, rekuperatives Verfahren zur H ₂ SO ₄ -Rückgewinnung bei der Viskosefaserproduktion.....	277
15	CONCLUDING REMARKS.....	279	15	SCHLUSSBEMERKUNGEN.....	279
	REFERENCES.....	281		QUELLENVERZEICHNIS.....	281
	GLOSSARY.....	283		GLOSSAR.....	283
	ANNEXES.....	289		ANHÄNGE.....	293

List of figures

Figure 1.1: Basic structures of polymers	1
Figure 1.2: Chemical composition of linear AB copolymers.	2
Figure 1.3: Composition of a graft copolymer.....	2
Figure 1.4: Normalised molar mass distribution curves of two different polyethylene samples	3
Figure 1.5: Main uses for polymers in 2003	5
Figure 1.6: Classification of thermoplastic polymers	7
Figure 1.7: Growth of polymer production compared with steel and aluminium.....	9
Figure 1.8: Yearly polymer consumption per capita in the EU-15	9
Figure 1.9: Development and tendency of margins for commodity polymers (e.g. polypropylene)	12
Figure 1.10: Development of margins for engineering plastics (e.g. PBT, POM, and PA).....	13
Figure 1.11: Share from the GDP of the Spanish chemical industry	18
Figure 2.1: General production scheme	21
Figure 2.2: Polymerisation by the opening of a double bond (e.g. ethylene)	23
Figure 2.3: Energy curve of homopolymerisation	24
Figure 2.4: Schematic view of a polycondensation reaction.....	25
Figure 2.5: Schematic view of a polyaddition reaction.....	26
Figure 3.1: Molecular structure of LDPE	32
Figure 3.2: Molecular structure of HDPE.....	33
Figure 3.3: Molar mass distributions of HDPE	33
Figure 3.4: Molecular structure of LLDPE.....	34
Figure 3.5: Base unit of polypropylene.....	34
Figure 3.6: Molecular structures of polypropylene.....	35
Figure 3.7: Flow diagram showing LDPE production	40
Figure 3.8: Flow diagram of an HDPE STR.....	45
Figure 3.9: Flow diagram of an HDPE loop	47
Figure 3.10: Flow diagram showing the HDPE gas phase process.....	48
Figure 3.11: Flow diagram showing the HDPE suspension/gas phase process	49
Figure 3.12: Flow diagram showing the LLDPE solution process	51
Figure 3.13: Generic flow diagram showing the traditional suspension ('slurry') process	54
Figure 3.14: Flow diagram of the Spheripol polypropylene process	55
Figure 3.15: Flow diagram of the polypropylene fluidised bed gas phase process.....	58
Figure 3.16: Flow diagram of the polypropylene vertical reactor gas phase process	59
Figure 3.17: Flow diagram of the polypropylene horizontal reactor gas phase process	60
Figure 3.18: Interpretation scheme for emission and consumption data in this section.....	61
Figure 4.1: Molecular structure of polystyrene.....	69
Figure 4.2: Molecular structure of high impact polystyrene.....	70
Figure 4.3: Chain propagation in the polystyrene process.....	73
Figure 4.4: Flow diagram showing the GPPS process.....	75
Figure 4.5: Flow diagram showing the HIPS process.....	79
Figure 4.6: Flow diagram showing the EPS process	81
Figure 5.1: Flow diagram of an S-PVC process	96
Figure 5.2: Flow diagram of an E-PVC process	97
Figure 6.1: Basic condensation reaction scheme for producing unsaturated polyester resins	105
Figure 6.2: Flow diagram of the UP production process	109
Figure 7.1: Production share of synthetic rubbers	119
Figure 7.2: Main applications of ESR	121
Figure 7.3: Flow diagram of the ESR production process	122
Figure 8.1: Principal flow scheme – solution polymerisation.....	131
Figure 9.1: Basic reaction of AB type polyamides	137
Figure 9.2: Basic reaction of AA-BB type polyamides	138
Figure 9.3: Main applications for polyamides	138
Figure 9.4: Flow diagram of the continuous PA 6 process.....	140
Figure 9.5: Flow diagram of discontinuous PA 6 process	141
Figure 9.6: Flow diagram of the salt concentration process for PA 66 production	143
Figure 9.7: Flow diagram of continuous PA 66 process.....	144
Figure 9.8: Flow diagram of the batch PA 66 polycondensation process.....	146
Figure 9.9: Flow diagram of the spinning process for textile yarns.....	148
Figure 9.10: Flow chart of the spinning process for technical yarns	149
Figure 9.11: Flow diagram of the processing of staple fibres.....	150
Figure 9.12: Flow chart of processing of BCF yarns.....	150
Figure 10.1: Basic reaction of ethylene glycol with terephthalic acid.....	159

Figure 10.2: Flow chart of the PET DMT process	162
Figure 10.3: Flow chart of the PET TPA process	162
Figure 10.4: Flow diagram of continuous solid state polymerisation	164
Figure 10.5: Schematic view of the batch solid state process	165
Figure 10.6: Flow diagram of the DMT-BPU process	166
Figure 10.7: Flow diagram of the production of spinning chips	167
Figure 10.8: Flow diagram of the spinning of staple fibres.....	168
Figure 10.9: Flow diagram of the finishing of staple fibres	168
Figure 10.10: Flow chart of the production of filament yarns.....	169
Figure 11.1: Flow diagram of viscose fibre production process	175
Figure 11.2: Flow diagram of the Lyocell process.....	180
Figure 12.1: Schematic view of a gear pump	203
Figure 12.2: Schematic view of the condensation of CS ₂ from viscose fibre production	240
Figure 12.3: Schematic view of biological waste water treatment.....	249
Figure 14.1: Desulphurisation and H ₂ SO ₄ production with double catalysis	277

List of tables

Table 1.1: Thermoplastics and thermosets consumption for Western Europe for 2001, 2002 and 2003 [38, Plastics_Europe, 2004].....	10
Table 1.2: Plastic processors' consumption by country, new Member States and new accession countries, 2003.....	11
Table 1.3: Polymer consumption in New Member States and accession countries by type of plastic.....	11
Table 1.4: Raw material costs 1993 - 1999.....	12
Table 1.5: Commodity production for EU-25 + Norway + Switzerland	12
Table 1.6: Production capacity for commodity plastics in 2003 for Western Europe	13
Table 1.7: Structure of the German polymer industry in 1998	14
Table 1.8: German commodity polymer production in 2003.....	14
Table 1.9: Number of German producers for commodity polymers.....	15
Table 1.10: Key economic figures of the French polymer production industry in 2000	16
Table 1.11: Basic data from the French polymer industry in 2000.....	17
Table 1.12: Production data from the Spanish polymer industry in 2002.....	19
Table 1.13: Belgian main polymer production data (capacities in 2003)	20
Table 2.1: Dependency of the degree of polymerisation on the conversion rate in a step growth reaction	25
Table 2.2: Product – process matrix for some polymers.....	30
Table 3.1: Growth of polyethylene consumption.....	31
Table 3.2: Main Western European polyethylene production sites in 2001	32
Table 3.3: Western European polypropylene production 2000 – 2002.....	34
Table 3.4: Technical parameters of LDPE.....	42
Table 3.5: Process overview HDPE.....	43
Table 3.6: Technical parameters of HDPE	50
Table 3.7: Technical parameters of LLDPE	51
Table 3.8: Technical parameters of PP	60
Table 3.9: Emissions- und Verbrauchswerte von LDPE-Anlagen.....	62
Table 3.10: Emissions- und Verbrauchswerte pro Tonne EVA-Copolymer.....	63
Table 3.11: Emissions- und Verbrauchswerte von HDPE-Anlagen	64
Table 3.12: Emissionswerte von HDPE-Anlagen in Deutschland	64
Table 3.13: Emissions- und Verbrauchswerte von LLDPE-Anlagen	65
Table 3.14: Wirtschaftliche Parameter bei der Polyethylenproduktion	67
Table 4.1: Development of worldwide polystyrene usage in Mt/yr.....	69
Table 4.2: PS (GPPS + HIPS) producers in EU-15 in 2000	71
Table 4.3: EPS producers in the EU-15 in 2000	71
Table 4.4: Technical parameters of GPPS	76
Table 4.5: Summary of the GPPS process.....	77
Table 4.6: Technical parameters of HIPS	79
Table 4.7: Summary of the HIPS process.....	80
Table 4.8: Technical parameters of EPS.....	82
Table 4.9: Summary of the EPS process.....	83
Table 4.10: Emissions- und Verbrauchswerte pro Tonne Produkt bei GPPS-Anlagen	84
Table 4.11: Emissionsquellen beim GPPS-Prozess	85
Table 4.12: Emissions- und Verbrauchswerte pro Tonne Produkt bei HIPS-Anlagen	86
Table 4.13: Emissionsquellen beim HIPS-Prozess	87
Table 4.14: Emissions- und Verbrauchswerte pro Tonne Produkt bei EPS-Anlagen	88
Table 4.15: Emissionsquellen beim EPS-Prozess.....	89
Table 5.1: Western European PVC production.....	92
Table 5.2: European production sites and capacities in kilotonnes for the year 1999	93
Table 5.3: Typical features of E-PVC processes	98
Table 5.4: VCM-Emissionen nach OSPAR und ECVM	101
Table 5.5: Von ECVM eingebrachte Emissionswerte für S-PVC in g/t	102
Table 5.6: Staub- und VCM-Emissionen bei deutschen S-PVC-Referenzanlagen.....	102
Table 5.7: Von ECVM eingebrachte Emissionswerte für E-PVC in g/t.....	102
Table 5.8: Staub- und VC-Emissionen bei deutschen E-PVC-Referenzanlagen	103
Table 5.9: Üblicher Energieverbrauch bei PVC-Verfahren.....	103
Table 5.10: Verbrauchswerte der S-PVC-Anlage.....	103
Table 5.11: VCM-Emissionen von verschiedenen Quellen.....	103
Table 5.12: Wasserseitige Emissionen der S-PVC-Anlage	104
Table 6.1: Western European UP production 2000 - 2002	106
Table 6.2: UP producing sites in Europe	106
Table 6.3: Raw material overview of UP production processes	107

Table 6.4: Derzeitige maximale Emissions- und Verbrauchswerte.....	115
Table 6.5: Emissions- und Verbrauchswerte bei guter industrieller Praxis.....	116
Table 6.6: Angaben zum Energie- und Wasserverbrauch von UP-Anlagen	117
Table 6.7: Emissionsangaben für UP-Anlagen	117
Table 7.1: European ESBR producers, locations and capacity	120
Table 7.2: Technical parameters of the ESBR process	125
Table 7.3: Emissions- und Verbrauchsangaben bei ESBR-Anlagen (pro Tonne Produkt)	126
Table 8.1: production volume share of the major types of synthetic rubber	127
Table 8.2. Companies and capacities of the 15 plants in Europe producing solution rubber	128
Table 8.3 Technical parameters for typical solution plants.....	135
Table 8.4. Emissionsangaben von 16 Anlagen innerhalb der EU	136
Table 9.1: Western European polyamide production 2000 - 2002.....	138
Table 9.2: Angaben zum Abwasser bei der Herstellung von Polyamid [36, Retzlaff, 1993].....	152
Table 9.3: Emissions- und Verbrauchswerte für Verfahren zur Polyamidherstellung	154
Table 9.4: Emissions- und Verbrauchswerte für die Polyamidverarbeitung [28, Italy, 2004]	155
Table 9.5: Emissions- und Verbrauchsangaben für die PA6-Produktion im kontinuierlichen Verfahren [4, APME, 2004].....	156
Table 9.6 Emissions- und Verbrauchsangaben für die PA6-Produktion im Batchverfahren	156
Table 9.7 Emissions- und Verbrauchsangaben für die PA66-Produktion im kontinuierlichen Verfahren[4, APME, 2004].....	156
Table 9.8: Emissions- und Verbrauchsangaben für die PA66-Produktion im Batchverfahren	157
Table 9.9: Emissions- und Verbrauchsangaben beim Textilgarnprozess	157
Table 9.10: Emissions- und Verbrauchsangaben für die BCF PA-Garn- und Stapelfaserprozesse.....	158
Table 10.1: European PET production 2000 - 2002.....	159
Table 10.2: Technical parameters of continuous solid state post condensation	164
Table 10.3: Technical parameters of batch solid state post condensation	165
Table 10.4: Emissions- und Verbrauchsangaben für Verfahren zur Herstellung von PET	170
Table 10.5: Emissions- und Verbrauchsangaben für Nachkondensationsverfahren	171
Table 10.6: Emissions- und Verbrauchsangaben für PET-Verarbeitungsverfahren	171
Table 11.1: Emissions- und Verbrauchsangaben für die Viskosestapelfaserproduktion.....	181
Table 11.2: Emissions- und Verbrauchsangaben für die Viskosefilamentgarnherstellung	182
Table 12.1: Gliederung der Informationen für den in diesem Kapitel beschriebenen Techniken.....	183
Table 12.2: Kostenfaktoren für unterschiedliche apparative Auslegungen	192
Table 12.3: Kostensituation für den Einbau einer neuen Pumpe.....	192
Table 12.4: Leistung und medienübergreifende Auswirkungen von VOC-Behandlungstechniken.....	198
Table 12.5: Energetischer Wirkungsgrad von Kraft-Wärme-Kopplungssystemen unterschiedlicher Größe	202
Table 12.6: Kostenvergleich zwischen konventionellem und gemolchtem Rohrleitungssystem	207
Table 12.7: Monomergehalt in EVA-Copolymer mit und ohne Einsatz von Entgasungseinrichtungen	217
Table 12.8: Betriebskosten pro Tonne Homopolymer-Produkt (2 MFI) mit (B) und ohne (A) Entgasungsextrusion.....	217
Table 12.9: Bewertungsschema für Emissionsminderungstechniken bei PS-Prozessen.....	222
Table 12.10: Techniken, die bei GPPS-Prozessen eingesetzt werden.....	222
Table 12.11: Techniken, die bei HIPS-Prozessen eingesetzt werden.....	223
Table 12.12: Techniken, die bei EPS-Prozessen eingesetzt werden.....	224
Table 12.13: Techniken, die bei ESBR-Prozessen eingesetzt werden	237
Table 13.1: Zusammenhang zwischen den in diesem Kapitel für die verschiedenen Polymere beschriebenen BVT	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Table 13.2: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von LDPE.....	259
Table 13.3: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von LDPE-Copolymeren.....	260
13.4: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von HDPE.....	260
Table 13.5: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von LLDPE	261
Table 13.6: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von GPPS.....	263
Table 13.7: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von HIPS	264
Table 13.8: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von EPS.....	265
Table 13.9: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte für die Produktion von PVC	268

Table 13.10: Abweichende Meinung – VC-Emissionen in Verbindung mit den BVT.....	268
Table 13.11: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte für die Produktion von UP ..	269
Table 13.12: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte für die Produktion von ESBR pro Tonne Produkt.....	271
Table 13.13: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte für die Produktion von Viskosestapelfasern.....	276
Table 15.1: Timing of the work for this document.....	279

UMFANG

In Artikel 1 der IVU-Richtlinie wird auf industrielle Aktivitäten Bezug genommen, die in Anhang I der Richtlinie definiert werden. Die chemische Industrie wird durch Kategorie 4 des Anhangs I erfasst. Dieses Werk konzentriert sich auf die Herstellung von Kunststoffen in industriellen Anlagen. Es umfasst insbesondere Teilmengen der folgenden Unterkategorien des Anhangs I der IVU-Richtlinie:

- 4.1. Chemieanlagen zur Herstellung von organischen Grundchemikalien wie
 - (a) Basiskunststoffen (Polymeren, Chemiefasern, Fasern auf Zellstoffbasis)
 - (b) synthetischen Kautschuken
 - (c) sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbon-säuren, Ester, Acetate, Ether, Peroxide, Epoxidharze

Mit diesem Rahmen wird eine enorme Vielfalt an produzierten Stoffen abgedeckt. Deswegen beschreibt dieses Werk die Herstellung bei ausgewählten Polymeren, wobei sich die Auswahl nach der Produktionsmenge und der potenziellen Umweltauswirkungen der Produktion sowie der verfügbaren Datengrundlage richtet, und befasst sich mit umweltrelevanten Grundprozessen und –operationen sowie der bei gewöhnlichen Standorten vorzufindenden Infrastruktur. Das Werk kann und soll in seiner aktuellen Fassung chemische Fachbücher über „grüne Chemie“ nicht ersetzen und gibt tatsächlich nur allgemeine Hinweise für die frühen Phasen der Verfahrensplanung; vielmehr befasst es sich hauptsächlich mit Verfahrensänderungen, mit Anlagenbetrieb und –instandhaltung und insbesondere mit dem Umgang mit nicht vermeidbaren Abfallströmen.

Der thematische Rahmen dieses Werkes umfasst nicht die weitere Verarbeitung von Kunststoffen zu Endprodukten. Dagegen werden Weiterverarbeitungsverfahren wie die Faserherstellung oder die Konfektionierung einbezogen, wenn sie technisch an die Polymerherstellung angebunden sind und am gleichen Standort durchgeführt werden und die Umweltauswirkungen der Anlage beeinflussen.

Die Abgas- und Abwasserbehandlung wird in diesem Werk auch thematisiert, wenn die produktionssektorspezifischen Gegebenheiten dies erfordern – jedoch eher in Hinblick auf die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit bei den verschiedenen Polymerprozessen und weniger zur technischen Beschreibung der verschiedenen Behandlungstechniken. Zu dem letzteren Thema findet der Leser nützliche Informationen im BREF „Abwasser-/Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie“.

1 GENERAL INFORMATION ON THE PRODUCTION OF POLYMERS

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

The most important specific terms and abbreviations used in this document can be found in the glossary at the end.

1.1 Definition

Polymers – from Greek ‘poly’ (many) and ‘meros’ (parts) – are a group of chemical products which have a common building principle. They consist of so-called macromolecules which are long chain molecules, containing large numbers of smaller constitutional repeating units. Molecules consisting of a small number of monomers often are called ‘oligomers’ which means ‘some parts’.

There are different types of polymers: natural polymers (for example wool, silk, wood, cotton), half synthetic polymers (natural polymers which are chemically modified, for example casein plastics, cellulose plastics) and synthetic polymers [27, TWGComments, 2004].

Monomers which mostly belong to the group of large volume organic products are nowadays usually produced from petrochemical feedstock (crude oil or gas). Exemptions are the cellulosic materials which are produced from cotton or wood fibres or biodegradable products produced from renewable raw materials.

1.2 Structure

Macromolecules can be linear or branched (containing sidechains) and may be cross-linked, linking one chain with another. Examples of these three types of macromolecules are shown in Figure 1.1.

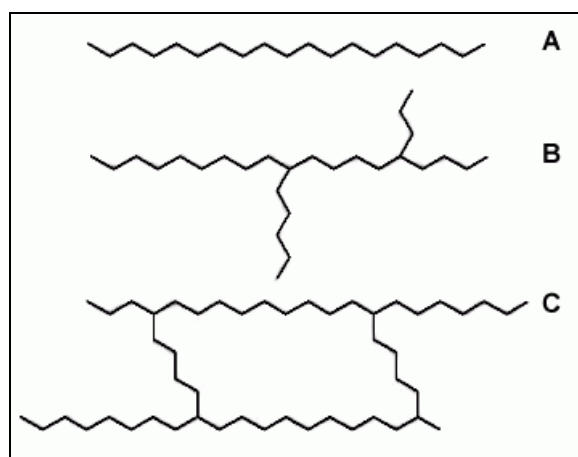


Figure 1.1: Basic structures of polymers

- A) linear polymer
- B) branched polymer
- C) cross-linked polymer

Polymers can be composed from just one type of monomer (homopolymer) or from different types (copolymer). In the case of a linear copolymer consisting of two different monomers (e.g. A and B), the different monomers can basically be arranged in three different ways:

- random copolymer: there is no regularity in the arrangement of the two different monomers in the polymer
- block copolymer: blocks of pure A oligomer alternate with blocks of pure B oligomer
- alternating copolymer: the monomers A and B alternate within the composition of the polymer.

The composition and arrangement of the different monomers in a copolymer strongly influences its physico-chemical properties. Figure 1.2 shows the structure of a linear homopolymer and the three types of linear copolymer mentioned above.

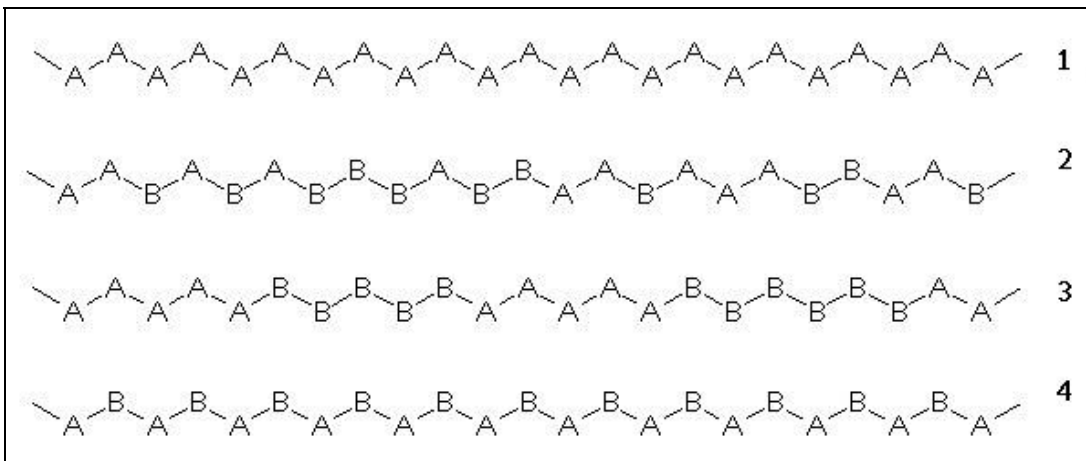


Figure 1.2: Chemical composition of linear AB copolymers.

- 1) homopolymer
- 2) random copolymer
- 3) block copolymer
- 4) alternating copolymer

Apart from the linear copolymers, branched copolymers can be produced by grafting sidechains (consisting of monomer B) onto an existing homopolymeric mainchain (consisting of monomer A) (Figure 1.3).

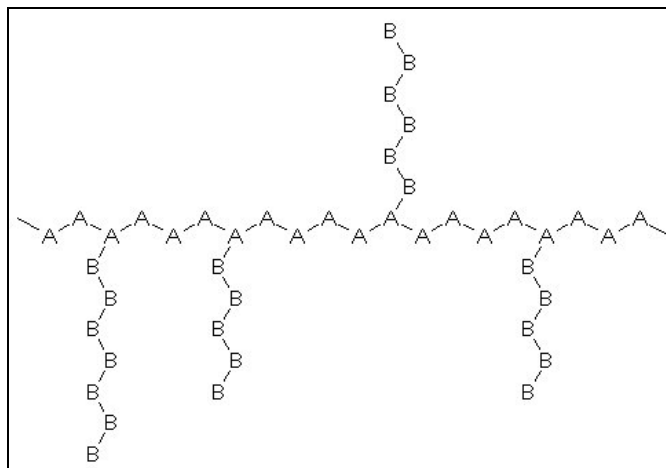


Figure 1.3: Composition of a graft copolymer

The polymerisation reactions are statistically driven processes. Therefore, unlike some natural polymers such as DNA, synthetic polymers always show, due to the reaction mechanisms involved in the production processes, a certain distribution of molar mass and not a distinct molecular weight. The molar mass of synthetic polymers can range from some thousand g/mol up to some million g/mol. As an example, Figure 1.4 shows the normalised molar mass distribution (MMD) curves of two different polyethylene samples.

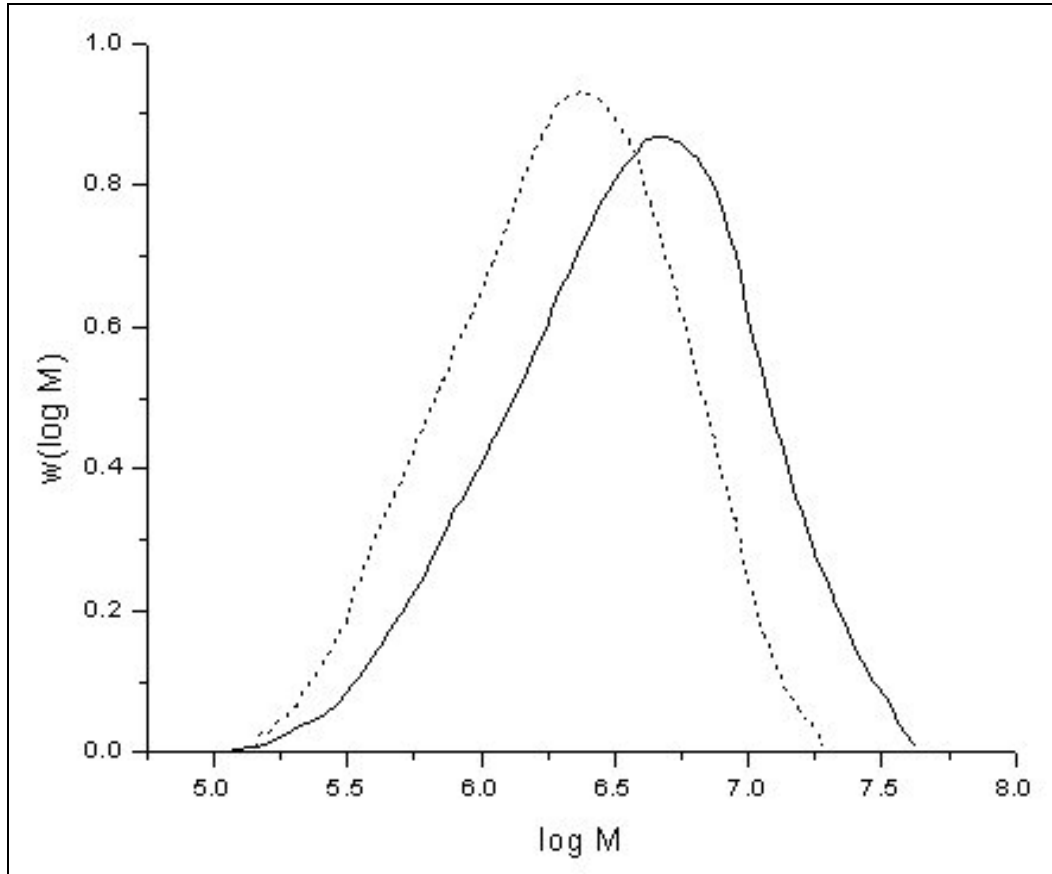


Figure 1.4: Normalised molar mass distribution curves of two different polyethylene samples [29, M. Parth, et al., 2003]

Apart from molar mass and chemical composition, the properties of a polymeric material can be influenced by the shape of the MMD. The samples shown in Figure 1.4 both show a unimodal MMD, but to achieve some special mechanical properties, in some cases it is necessary to produce polymers with bimodal or multimodal MMD, as in natural polymers such as natural rubber (NR). This can be achieved by two subsequent polymerisation steps.

1.3 Properties

1.3.1 General properties

The underlying building principle is very flexible so that polymers with an extensive range of properties and property combinations can be produced. Polymers in the shape of objects, fibres or films may be:

- rigid or flexible
- transparent, translucent or opaque
- hard or soft
- weather resistant or degradable
- resistant to either high or low temperature.

In addition, they may be compounded with fillers, blended with other products (e.g. glass fibres) forming so-called composites or with other polymers yielding polymer blends.

A certain polymer is usually not the only material which can be used in any given field of application. Alternative materials exist and polymers have to be successful in a competitive market. Polymers often bring advantages to numerous applications, for example:

- weight reductions and consequent transport and fuel savings
- electrical insulating properties suitable for wiring, switches, plugs, power tools and electronics
- optical transparency suitable for packaging, lighting and lens applications
- corrosion resistance which is important for plumbing, irrigation, rainwear and sports articles
- resistance to chemicals, fungi and mildew
- ease of processing making complicated shapes possible
- cost savings over alternative solutions.

1.3.2 Thermal properties

Usually, substances can exist in three possible physical states: solid, liquid and gas. In polymeric materials, things are not so straightforward. For example, most polymers will decompose before they boil, and cross-linked polymers decompose before they melt.

According to their basic thermal properties, four different types of polymers are distinguished.

1.3.2.1 Thermoplastics

Thermoplastics are polymeric materials, which are more or less rigid at room temperature and can be melted by heat.

1.3.2.2 Thermosets

Thermosets are also rigid at room temperature, but due to the cross-links in their molecular structure, they cannot be melted.

1.3.2.3 Rubbers or elastomers

Rubbers are flexible at room temperature. Most of them are amorphous materials and do not show a melting point. They have a glass transition point instead which is well below room temperature. Below this glass transition temperature they are rigid.

1.3.2.4 Thermoplastic elastomers

Thermoplastic elastomers are block copolymers or polymer blends that are flexible and show properties similar to vulcanised rubbers at room temperature, but which can be softened or melted by heat. This process is reversible, so the products can be reprocessed and remoulded.

1.4 Main uses

1.4.1 Fields of application

Polymeric materials are used in simple household items like plastic bags as well as in advanced optical or electronic components or in medical applications. The main fields of application for Western Europe are shown in Figure 1.5. which does not include data about elastomers and cellulosic fibres. For 2003, the total amount of consumed thermoplastics and thermosets in Western Europe was 48788 kilotonnes.

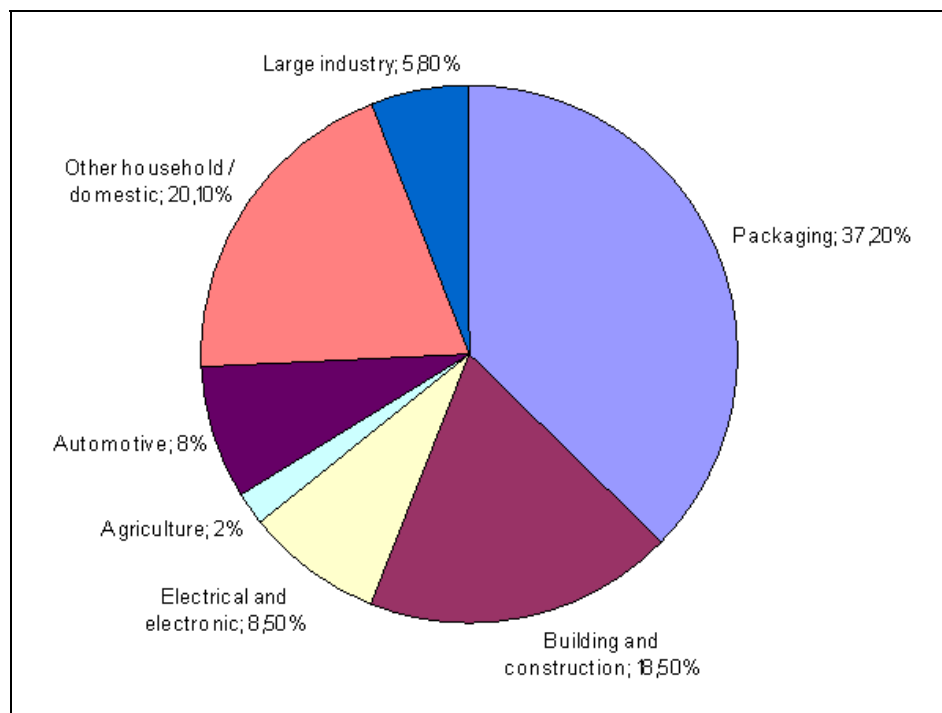


Figure 1.5: Main uses for polymers in 2003

1.4.2 Processing technologies

A range of processing technologies are used to convert raw polymers into the required shape of the final product. This conversion step is normally entirely separate from the manufacturing site of polymer pellets. The processing step itself is mainly a physical transformation step using different technologies such as:

- extrusion for pipes, profiles, sheets and cable insulation
- injection moulding for products of different, often very complex shapes like machine parts, electrical plugs and medical equipment such as syringes; thermoplastics and thermosets
- blow moulding for bottles, containers and films
- calendering for films and sheeting
- rotomoulding for large shapes
- pultrusion for rods, tubes, etc.
- blown film for thermoplastics
- cast film for thermoplastics
- coating for thin layers on different substrates
- pressing for resins
- spinning for fibres
- transfer moulding for thermosets
- compression moulding for thermosets
- vulcanisation for rubbers
- blending generally applicable technique.

Usually, chemical reactions do not occur during these processing steps, except during the vulcanisation of rubber, during the in-process cross-linking of certain types of cable insulations made from polyethylene and when processing certain resins with in-situ polymerisations. Such special processing steps are described in literature [14, Winnacker-Kuechler, 1982].

1.5 Main products

1.5.1 Polymers based on crude oil

Different market requirements have resulted in a wide range of polymeric materials which are grouped into:

structural materials where the polymer is the main and most visible structural component with the subgroups:

- commodity polymers (polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinyl chloride, ESBR, etc.). Such polymers are used in large quantities at relatively low costs for major applications like tubes, films, profiles, containers, bottles, sheets, tyres, etc.
- engineering polymers and speciality rubbers (ABS, polyamides, polyesters, polyacetals, polymethyl methacrylates, EPDM, NBR, etc.). Such polymers are used for special requirements at an intermediate cost level often for very small parts (clips, valves, special machine parts, etc.)
- high performance products (polyimide, polytetrafluoroethylene, polysulfone, polyetherketone, fluorinated and silicone rubbers, etc.). Such low volume, high priced materials are used to meet extreme requirements like high temperature, weather or solvent resistance, special wear or optical properties, extreme purity for critical medical applications, etc.)

- thermosetting polymers (polyesters, epoxies, phenolics and alkyd resins) often used as coating resins and binders for fibrous reinforcements in a range of applications from boats to brake linings.

and **functional materials** where polymers are used as an aid to achieve a special function. They mostly constitute a small and often invisible part of the total system only with the following sub-groups:

- commodity applications like dispersants, detergents, flocculants, thickeners, superabsorbers or adhesives and glues. Here, large volume polymers based on polyvinyl acetate, polyacrylic acid and its derivatives, and polyvinyl alcohol are used
- special technical applications like membranes, optical fibres, products with electrical conductivity, and light emitting products. Here, high priced materials are used in small amounts where the functionality, and not predominantly the mechanical properties, is important.

A classification of thermoplastic products (not including elastomers and thermosetting resins) is shown in Figure 1.6.

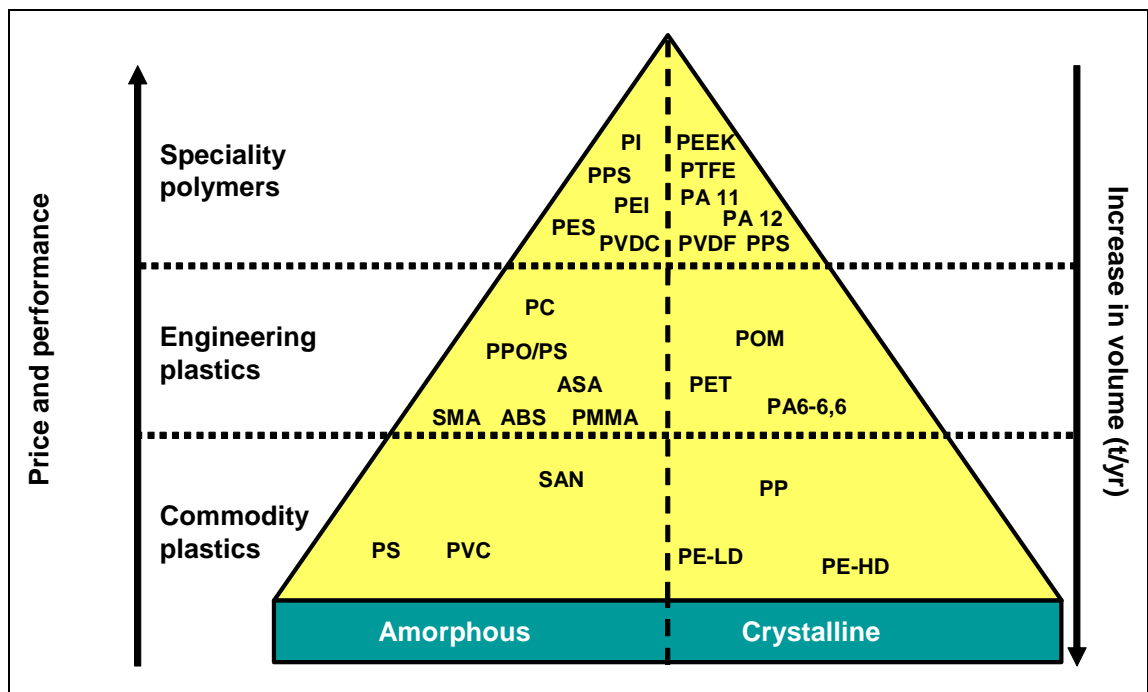


Figure 1.6: Classification of thermoplastic polymers

Generally, amorphous polymers have a disordered structure, have a softening point and are very often transparent, while crystalline polymers have an ordered structure, have a softening and a melting point and are mostly opaque.

Amongst the polymers based on crude oil, seven groups of polymers – polyolefins (PE and PP), polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC), polyethylene terephthalate (PET), emulsion polymerised styrene butadiene rubber (ESBR), polyamides (PA) and unsaturated polyester resins (UP) constitute approximately 80 % of the total consumption of polymers.

Within each product group, there exists a wide variety of individual product grades optimised for the specific application (tailor-made).

For example:

- PE with good flow properties for injection moulding or, for instance, boxes or containers
- PE with excellent long-term stability for pipes
- PE with good blow moulding properties for petrol tanks in automobiles.

They are not interchangeable for these specific applications. Some have a low molecular weight; some have a high molecular weight, and while some have a narrow molecular weight distribution, others offer an extremely wide molecular weight distribution. The final mechanical, rheological and other physical properties depend on these parameters.

1.5.2 Polymers based on renewable resources

Historically, the first polymers were produced from renewable resources:

- fibres from cellulose (cotton) or derivatives (cellulose acetate)
- fibres from polypeptides (wool)
- plastics from cellulose acetate
- rubber from tree resin (polyisoprene).

While some of these products stayed competitive (rubbers, viscose fibres), others – especially in the field of thermoplastic material applications – did not, mainly for economic reasons or insufficient properties but sometimes also due to high environmental costs.

Newer attempts to develop wood-based plastics ('synthetic wood') remained limited to niche applications (laminates for flooring, boats, musical instruments).

Corn derived products (e.g. polylactic acid) and blend systems of starch and petrochemically produced polymers present new opportunities to use renewable resources as raw materials for plastics.

Generally, renewable raw materials can be used to produce either long-term living products like construction materials for automobiles, ships and for the building and construction sector, or short-term living products like compostable packaging or biodegradable mulch films.

1.5.3 Biodegradable polymers

The market for biodegradable materials is limited to niche applications. General politically motivated goals in the past, like substituting commodity products for environmental reasons, provoked several costly industrial developments over many years. Finally, some of them proved unrealistic since the alternatives failed in properties as well as in processability and economics and sometimes also due to an undefined environmental outcome.

This class of polymers is not described in this document because their production in the European Union currently does not represent a significant environmental impact.

Today, biodegradable products are developed for markets where biodegradability is considered a technical advantage like for instance:

- mulch film in agriculture
- garbage bags for composting which can provide easier handling and eco-efficient benefits for waste management
- paper coating
- hygiene films including funeral applications, sanitary towels.

Biodegradability does not depend on the origin of the raw materials but on the chemical structure. Thus, materials from renewable as well as from synthetic resources are on the market. While cellophane, starch and polyhydroxybutyrate have existed on the market for many years, newer developments include poly (L-lactide) as well as numerous fossil based biodegradable polymers, e.g. copolyesters.

A legal situation recognising organised composting as one means of recycling and a standardised testing of the degradation behaviour are important preconditions for their successful development.

The total market segment requiring biodegradability is currently estimated to be about 50 - 200 kt/yr in Western Europe. The actual consumption is around 8 kt/yr according to CEH Marketing Research Report in the Chemical Economics Handbook – SRI International 2000.

1.6 Production and market

1.6.1 General

In 2003, approximately 169 million tonnes of plastics are produced worldwide. Figure 1.7 shows the growth of plastic versus steel and aluminium.

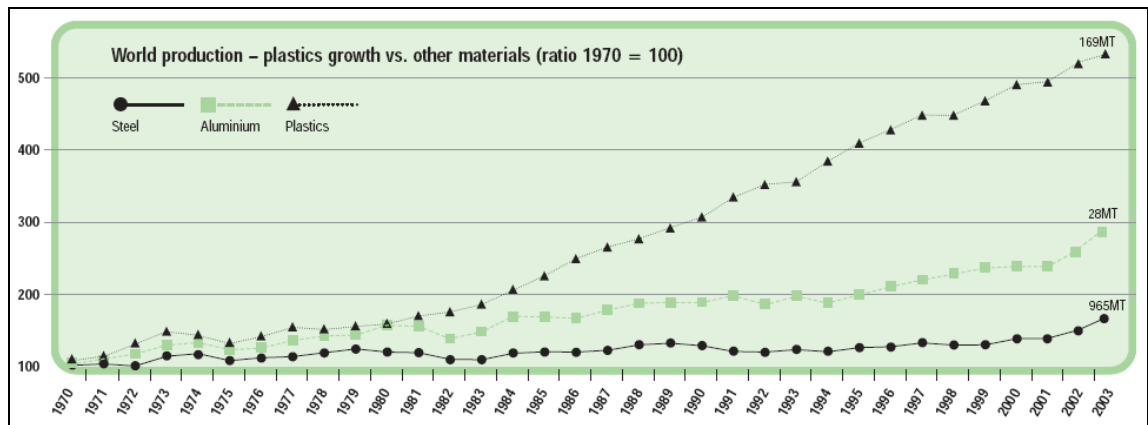


Figure 1.7: Growth of polymer production compared with steel and aluminium

The regional differences of structural polymers consumption within Western Europe (EU-15) are still quite high if the consumption/capita/year total is taken as a yardstick, and this is shown in Figure 1.8.

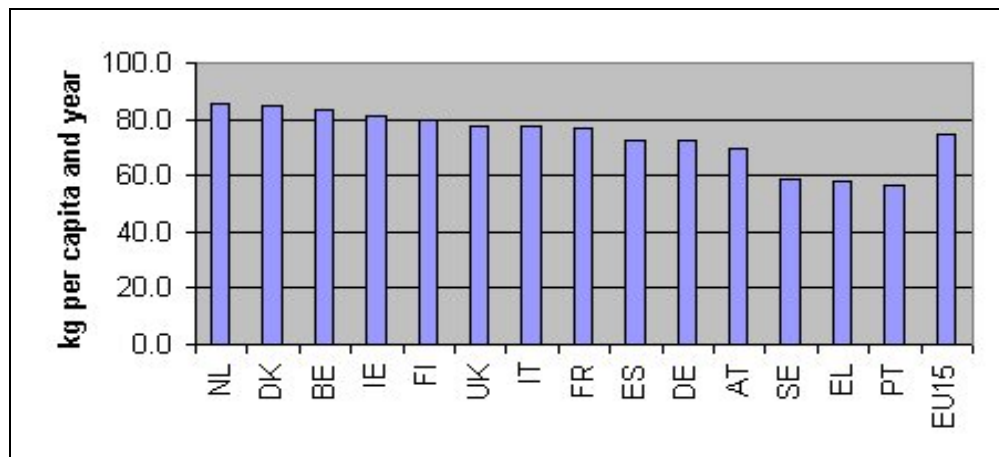


Figure 1.8: Yearly polymer consumption per capita in the EU-15

Generally, the polymer industry consists of polymer manufacturers, converters and machine manufacturers. Around 71200 people in EU-15 are employed in polymer manufacturing while the wider industry chain including machine manufacturers and converters, employs approximately 1.4 million people (2003).

Around 45 companies in EU-15 – mainly multinationals – produce the large volume thermoplastic materials which are sold to around 30000 small and medium sized companies which process the polymers into products for end use.

Table 1.1 shows the EU-15 consumption data for thermoplastics and thermosets and their relative share. The products discussed in this document cover about 80 % of the overall consumption of thermoplastics and thermosets.

Product/kilotonnes per year	2001	2002	2003	Share 2003
LDPE/LLDPE	7758	7996	8062	16.5 %
HDPE	5047	5348	5430	11.1 %
Subtotal PE	12805	13344	13492	27.6 %
PP	7247	7707	7879	16.1 %
PVC	5725	5748	5832	11.9 %
PET	3424	3678	3802	7.8 %
PS/EPS	3083	3118	3136	6.4 %
Polyamides	1305	1330	1328	2.7 %
Other thermoplastics	530	556	594	1.2 %
ABS/SAN	792	788	803	1.6 %
Acrylics	368	363	298	0.6 %
PMMA	302	317	327	0.7 %
Polycarbonates	411	446	471	1.0 %
Acetals	176	181	186	0.4 %
Subtotal thermoplastics	36168	37576	38148	78.2 %
Amino	2664	2615	2630	5.4 %
Polyurethanes	2493	2575	2672	5.5 %
Phenolics	1001	976	980	2.0 %
Unsaturated polyester	484	480	490	1.0 %
Alkyd	357	360	370	0.8 %
Epoxy	400	397	398	0.8 %
Other thermosets	3120	3100	3100	6.3 %
Subtotal thermosets	10519	10503	10640	21.8 %
Total	46648	48079	48788	100 %

Table 1.1: Thermoplastics and thermosets consumption for Western Europe for 2001, 2002 and 2003 [38, Plastics_Europe, 2004]

Table 1.2 shows the consumption data for new the Member States and the new accession countries for thermoplastics and thermosets in 2003.

Country	Consumption in 2003 (kilotonnes)
Cyprus	40
Czech Republic	710
Estonia	70
Hungary	580
Latvia	50
Lithuania	90
Malta	20
Poland	1730
Slovakia	250
Slovenia	180
Bulgaria	260
Romania	280
Total	4260

Table 1.2: Plastic processors' consumption by country, new Member States and new accession countries, 2003
[38, Plastics_Europe, 2004].

Table 1.3 shows the share of the total European consumption of new Member States and accession countries by the type of plastic:

Product	Amount)	Share
HDPE	550	13 %
LDPE	760	18 %
PP	780	18 %
PVC	800	19 %
EPS	140	3 %
PET	300	7 %
PS	390	9 %
Others	540	13 %

Table 1.3: Polymer consumption in New Member States and accession countries by type of plastic
[38, Plastics_Europe, 2004]

The growth of polymers is expected to continue, albeit at slower rates than in the past in Europe, with stronger growth in other areas, especially in Asia. Driving forces are the growth of population and the increase in the standard of living in these regions. New applications and further substitution of other materials will contribute to further growth in Europe.

The following trends for **commodity polymers** are observed:

- the increased quality and availability of commodity plastics widens the field of applications resulting in larger markets and also increased market shares. Thus, special plastics or special grades may often no longer be necessary. This opens the way for standardisation. Products from different producers become exchangeable with a corresponding effect on the price
- the unit margins from polymer manufacture are decreasing due to the continuing availability (over-supply) and an increasing scale of operation (average plant size). The situation for a typical commodity plastic (polypropylene) is shown in Figure 1.9.

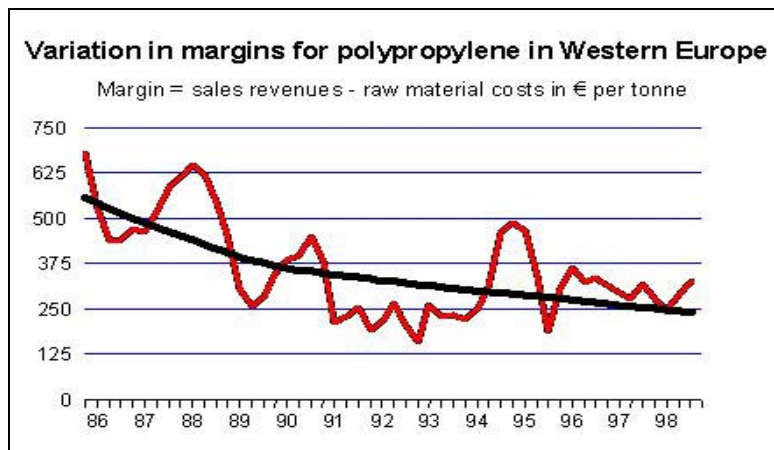


Figure 1.9: Development and tendency of margins for commodity polymers (e.g. polypropylene)

- raw material costs are the major share of the total cost. Their price is international. The prices for feedstock are highly cyclical. Table 1.4 gives price information for the period 1993 – 1999 for lowest, highest and 3rd quarter of 1999 cost figures.

Prices EUR/t	Highest 93/99 EUR/t/date	Lowest 93/99 EUR/t/date	3 rd quarter 1999 EUR/t/date
Naphtha	182 /1 st quarter 97	94 /1 st quarter 99	178 /3 rd quarter 99
Ethylene	521 /2 nd quarter 97	321 /2 nd quarter 93	360 /3 rd quarter 99
Propylene	453 /2 nd quarter 95	222 /1 st quarter 93	320 /3 rd quarter 99
Benzene	289 /4 th quarter 94	186 /1 st quarter 99	240 /3 rd quarter 99

Table 1.4: Raw material costs 1993 - 1999

- the decrease in unit margins is partially compensated by an increase in plant size leading to the so-called ‘world scale capacities’ of between 100000 – 450000 t/yr for commodity plastics depending on the product and 50000 – 100000 t/yr for engineering resins. These large units essentially allow a very significant reduction of fixed costs, while the variable costs are unchanged or only slightly modified. This is the driving force for producers to co-operate, to form joint ventures or to sell their business. Therefore, the numbers of producers has decreased significantly in Western Europe in recent years while the overall capacity has grown
- the increased competitive pressure on plants located in Western Europe can only be compensated by rationalisation, building of highly efficient world scale plants and the continuing development of high quality products and innovative new applications.

The situation for the years 2001, 2002, and 2003 for these commodity plastics, which represent 75 % of the total amount of polymers sold, is shown in Table 1.5.

Commodity plastic/kilotonnes per year	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

Table 1.5: Commodity production for EU-25 + Norway + Switzerland [39, APME, 2003]

Compared to the production data shown in Table 1.5, there is a significant overcapacity available in Europe. Table 1.6 shows the capacity figures for Western European commodity production in 2003.

	Capacity in kilotonnes
LDPE	5900
LLDPE	3400
HDPE	7300
PP	9300
PVC	600
PS	2800
EPS	1000
PET	2300

Table 1.6: Production capacity for commodity plastics in 2003 for Western Europe

In principle, **engineering plastics** and **high performance polymers** are affected by these trends in the same way, as the margin development for polyesters and polyacetal shows (see Figure 1.10.)

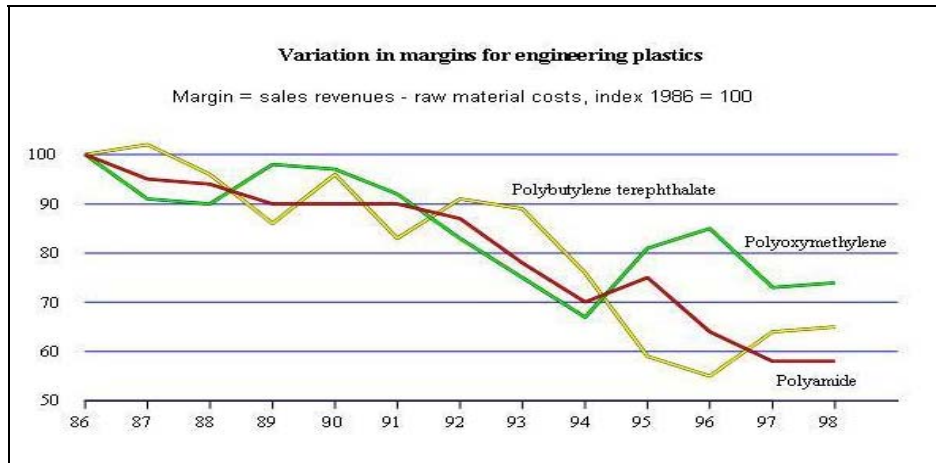


Figure 1.10: Development of margins for engineering plastics (e.g. PBT, POM, and PA)

However, certain technical services and new product developments, for instance product modification, blends, composites, etc. still have a higher influence in this market sector.

Engineering resins very often are used to start a new application and later when the development seems secure, ‘over-engineering’ will be reduced. This sometimes causes a change to more economic commodity plastics.

1.6.2 Germany

[16, Stuttgart-University, 2000]

The German plastics industry has an important place in the world market. In 1998, 7.9 % of the world's plastic production came from Germany. This makes Germany the world's third largest producer of plastics after the US (27.2 %) and Japan (8.9 %).

The importance of the plastics industry in Germany for the national economy is also significant. In 1998, the plastics industry accounted for 6.4 % of total industrial production; the chemical industry 8.1 %.

The plastics industry includes production, processing and mechanical engineering for plastics. However, only the plastics producing industry can be seen as part of the chemical industry. The share of industrial production (chemical industry including plastics) is thus 14.5 %. The chemical industry takes third place behind mechanical engineering (19.6 %) and automotive construction (17 %).

The overall branch can be split into three parts; plastics production, plastics processing and mechanical engineering for plastics. The structure of these three partial sectors differs significantly. Whereas plastics production is dominated by only a few firms with high turnovers, plastics processing and mechanical engineering for plastics are characterised by a large number of smaller and very small companies (see Table 1.7).

	Number of companies	Employees	Turnover (EUR million)
Production	55	60600	16100
Processing	6000	280000	36400
Mech. Engineering	180	27500	5600

Table 1.7: Structure of the German polymer industry in 1998

The plastics production industry is export oriented, like the majority of the German economy. A foreign-trade surplus of EUR 3360 million was made in 1998, which is around 20 % of the total turnover of the sector. The EU-15 is the largest trading partner in the plastics field; 72 % of exports and 82 % of imports are to or from EU-15 countries.

Although a wide variety of products are manufactured in the plastics sector, the majority of the market is accounted for by only a few commodities or 'bulk plastics'. The thermoplastics group is the largest plastics group and the bulk plastics amongst thermoplastics are PE, PP, PVC, PS and PA. These five materials alone account for 54.5 % of total plastics production. Table 1.8 shows production related data concerning the polymers mentioned above for 1998.

Product	Production (million tonnes)	Share (%)
PE	2.875	30
PVC	1.915	20
PP	1.785	18.6
PA	0.565	5.9
Diverse (including PS/EPS)	2.420	25.5
Total production	9.560	100

Table 1.8: German commodity polymer production in 2003

The commodity plastics are only manufactured by a few producers in plants with a high product output. Table 1.9, showing the number of manufacturers for some plastics, is based on a VKE survey, though only 40 % of the companies were included.

Product	Number of producers
PE	3
PE	4
P	5
EPS	2
PC	4
PA	9
SAN	2

Table 1.9: Number of German producers for commodity polymers

1.6.3 France

[21, G. Verrhiest, 2003]

France produces 15 % of total European plastics, and ranks second in the European scale behind Germany. On the world scale, France ranks in fourth position, behind the US, Japan, and Germany.

With a production of 6.56 million tonnes in 2001, the French production of plastics has increased by 0.9 % from 2000 to 2001. However, regarding the turnover, there has been a downturn in the plastics production sector in France, of 3 % between 2000 and 2001, representing EUR 7700 million. This downturn was partly caused by the decrease in oil prices during this period.

The increasing globalisation of markets and the diminishing importance of tariff walls have led to an intensification of worldwide competition on which the companies responded with a consolidation strategy.

In 2001, the French national consumption of plastics was 5.35 million tonnes. The plasturgy is responsible for 85 % of the consumption, with 40 % being absorbed by the packaging industry, 25 % by construction activities, and 13 % for the automotive industry. The key economic figures from the plastics production sector in France in 2000 are given in Table 1.10¹.

Number of companies	46
Number of employees	9300
Turnover tax-free (TO)	EUR 62700 million
Investments and leasing	EUR 235 million
Added value per person	EUR 94000
Personal expenses per person	EUR 52000
Exports/TO	62.7 %
Added value (tax-free)/TO	13.8 %
EBITDA*/TO	35.6 %
Net income/added value (tax-free)	6.9 %
*Earnings before interests, taxes, depreciation and amortisation	

Table 1.10: Key economic figures of the French polymer production industry in 2000

The French situation concerning production, imports, exports and consumption of polymers is summarised in Table 1.11 (all data are from 2001).

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

Polymer	Production (kt/yr)	Imports (kt/yr)	Exports (kt/yr)	Consumption (kt/yr)
PP	1388	274	646	840
PVC	1213	312	851	745
PUR	(capacity = 320)			
Phenoplasts	75	49	55	70
Aminoplasts	220	163	27	380
Alkyds resins	35	22	11	48
Unsaturated polyesters	154	27	97	83
LDPE	788	358	450	549
LLDPE	504	130	55	314
HDPE	500	432	352	614
Polyethylene terephthalate	96	347	18	345
Polystyrene	387	118	293	274
Expandable polystyrene	180	68	102	119
Vinyl polymers (others than PVC)	37	55	29	66
Acrylic based polymers	200	193	350	118
PMMA	30			

Table 1.11: Basic data from the French polymer industry in 2000

In 2001, the mean price of plastic materials was about EUR 1270 per tonne for import, and EUR 1110 per tonne for export. The production of plastic materials varies with time and with different patterns from one plastic to another. In 2001, the development in French production, compared to 2000, was for some basic plastic materials as follows:

- polyethylene (PE) + 6.2 %
- polypropylene (PP) – 0.1 %
- polyvinyl chloride (PVC) – 3.7 %
- styrene polymers (PS-PSE) – 1.0 %
- polyethylene terephthalate (PET) + 6.7 %
- coatings polymers – 0.4 %
- performance polymers + 2.6 %
- unsaturated polyesters – 2.3 %.

1.6.4 Spain

[22, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

In 2002, the chemical industry contributed about 4.5 % to the Spanish gross domestic product (GDP). About 47 % of the turnover of the whole chemical industry was achieved by the polymer producing industry (not including elastomers) as is shown in Figure 1.11.

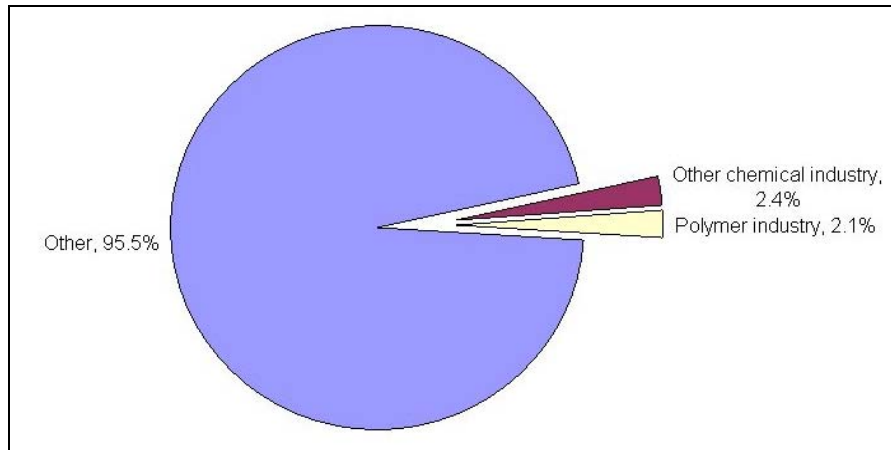


Figure 1.11: Share from the GDP of the Spanish chemical industry

In 2002, the capacity of the Spanish polymer industry was 4800 kilotonnes of which 3780 kilotonnes were actually produced. This gives a capacity utilisation of 85 %. Table 1.12 summarises the production data and the annual development.

Product	Production in kilotonnes	% difference to previous year
Polyethylene LD	390	+ 3.6
Polyethylene HD	345	- 3.5
Polypropylene	680	+ 3.6
Polystyrene	240	+ 13.1
PVC	415	+ 4.8
PET	348	+ 6.3
Subtotal commodities	2418	+ 4.0
Alkydic resins(1)	39	+ 3.7
Aminoplastics: Urea resins (2)	264	- 12.3
Moulding powder/liquid resins	46	+ 26.3
Phenoplastics: Moulding powder + 42.7	5	+ 42.7
Liquid and solid resins + 8.4	60	+ 8.4
Unsaturated polyesters	86	+ 8.5
Subtotal thermosets	500	- 2.5
ABS/SAN	128	+ 32.0
PMMA (3)	17	- 1.7
Epoxy resins	19	+ 0.3
Polycarbonate (4)	-	-
Polyamide	5	- 32.7
Subtotal engineering plastics	169	
Vinyls (5)	87	+ 3.3
Polyurethanes	206	+ 12.3
Regenerated cellulose	-	-
Others (6)	412	+ 9.3
Subtotal other plastics	705	+ 9.1
Total	3792	+ 4.6
(1) not including self consumption of large paint manufacturers		
(2) 100 % solid		
(3) estimated figures		
(4) production included in others, production started in 1999		
(5) polyvinyl acetate and polyvinyl alcohol		
(6) including PC, LLDPE and others.		

Table 1.12: Production data from the Spanish polymer industry in 2002

1.6.5 Belgium

[40, Fechiplast_Belgian_Plastics_Converters'_Association]

Belgium has an unusually high concentration of plants manufacturing plastics. In addition, the port of Antwerp has attracted a large number of petrochemical industries.

In 2003, Belgium produced over 8070 kilotonnes of plastics worth EUR 6883 million.

Table 1.13 shows the production capacity data for major types of plastics in Belgium in 2003.

Product	kilotonnes
PP	2000
HPDE	1485
LDPE	905
PUR	700
PS & EPS	705
PVC	645
PC	200

Table 1.13: Belgian main polymer production data (capacities in 2003)

2 GENERAL PROCESSES AND TECHNIQUES APPLIED IN THE PRODUCTION OF POLYMERS

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

The production of polymers follows the scheme given in Figure 2.1 with monomers, comonomers, catalysts, solvents as well as energy and water on the input side and the product, off-gases, waste water and wastes on the output side.

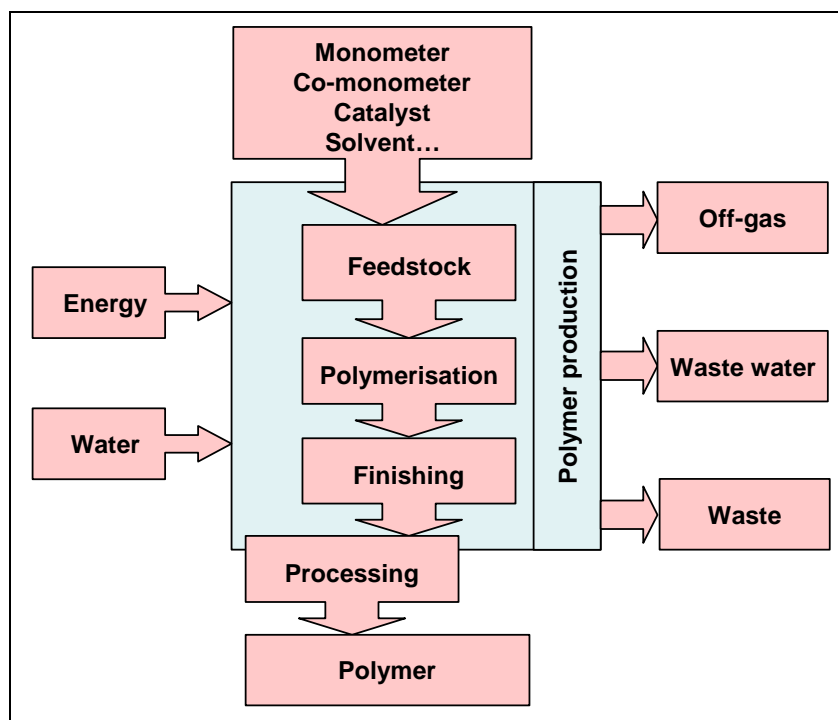


Figure 2.1: General production scheme

2.1 Raw materials and raw material requirements

The actual polymer production process needs – due to the nature of the process – extremely pure raw materials. Thus, side products from monomer synthesis, impurities from storage containers, oxygen, degradation products or stabilisers added for transport, have to be removed before use. A general purity of 99.99 % is often not sufficient if extremely high molecular weight products should be obtained. In these cases, a purity of 99.9999 % is required, as it is in the case of polytetrafluoroethylene. Special precautions are taken for impurities which interfere in the process and for oxygen due to safety concerns. Inerts, like nitrogen or nonreactive gases, are sometimes permissible up to a certain ppm level.

General purification units like distillation, extraction or fractionated crystallisation are usually part of the monomer supply; the most common monomers are described in the BREF Document dealing with large volume organic chemicals (LVOC). If the polymerisation unit needs a special monomer quality and the required additional purification is part of the polymer plant, it is included in this document.

Important monomer groups are:

- ethylene, propylene, butadiene, isoprene, styrene
- vinyl chloride, vinyl esters, vinyl ethers, chloroprene
- acrylic and methacrylic esters, -amides and -nitriles
- adipic acid, hexamethylene diamine, caprolactam
- terephthalic acid, ethylene glycol
- formaldehyde
- aromatics, like phenol, cresol, bisphenol A
- maleic anhydride.

2.2 Energy

Energy is needed for the production of polymers, even in the case of polymerisation systems where the process itself is exothermic, i.e. generates energy. The demand for energy also depends on the local situation if the polymerisation unit is integrated into a larger complex with, for example, the need for low pressure steam or not. Thus, the swap of energy between different plant sites has to be taken into account.

2.3 Chemical reactions

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

The production of polymers consists essentially of three parts:

- preparation
- reaction step
- separation of products.

Preparation means – starting with monomers of a specified quality – usually the mixing of the individual required components. It may mean homogenisation, emulsification or mixing gases and liquids. This may occur before entering the reactor or just inside the reactor. Sometimes, an additional distillation of the delivered monomer prior to the preparation is required.

The **actual reaction step** may be a polymerisation, a polycondensation or a polyaddition step which are of fundamentally different natures.

After the actual **reaction**, a **separation** process to obtain a polymer of a certain purity and state follows. Usually, thermal and mechanical unit operations are applied. Polymers may include residual monomer and solvents which are often difficult to remove. Special consideration has to be given to this subject in the polymers industry in a perspective of life-cycle impact of the products. In the context of the IPPC Directive, the focus is on the minimisation of the emissions of monomers at the industrial site [27, TWGComments, 2004]. Separated monomers, mostly as gases, can be directly returned to the process, returned to the monomer unit to be prepared for purification, transmitted to a special purification unit, or flared off. Other separated liquids and solids are sent to a centralised clean-up or recycling unit. Additives needed for processing or for protection may be added to the polymer at this point.

In most cases, polymers need stabilisation or additives in order to meet the requirements of the intended application. Thus, antioxidants, UV-stabilisers, processing aids, etc. may be added after the actual reaction but before forming the pellets.

Polymerisation (chain growth reaction)

2.3.1.1 General reactions

[27, TWGComments, 2004]

Polymerisation is the most important reaction process and produces amongst others the plastics polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) and polystyrene (PS). The reaction principle includes the opening of the double bond of a monomer (Figure 2.2) and linking many monomeric molecules together forming a saturated long chain macromolecule.

These reactions are usually exothermic, thus producing energy.

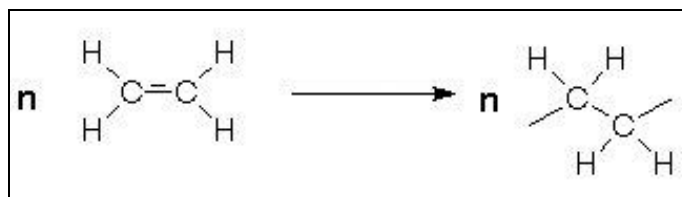


Figure 2.2: Polymerisation by the opening of a double bond (e.g. ethylene)

The number of molecules combined, n , may vary at the low end between 10 – 20. The products are then called telomers or oligomers. For polymers, n is between 1000 and 100000 or more. The polymer growth occurs very rapidly, in seconds or minutes. Thus, fully formed macromolecules exist almost from the beginning of the reaction. However, the overall time required for a high conversion of monomer to polymer is often several hours.

Depending on the activation (type of reaction initiation), a differentiation is made between radical and ionic polymerisation:

- radical initiators may be oxygen, or for higher process temperatures, organic peroxides or azocompounds or simply heat as in the case of polystyrene, and for lower processing temperatures redox systems such as persulphate/bisulphite
- ionic (including organo-metallic) catalysts are mostly of a very complex nature and often require a separate production process within the plant. Modern ionic catalysts are so effective that removal of the catalyst after polymerisation is not required for most of the applications. Only one gram of transition metal, for instance, produces more than 200 tonnes of final products. Thus, the residual concentration of the transition metal is no more than a few parts per million.

Initiators very often need special care since they are either potentially explosive like peroxides or react vigorously with water and are flammable such as metal alkyls. Usually, initiator concentrations vary and are between 0.1 – 0.5 wt-%. Dissociation products of the radical initiator are removed from the polymer or built-in, while decomposed metal alkyl residues of the initiator remain in the product and sometimes have an influence on end use properties.

Since the concentration of the active growing chain is very low (10^{-5} mol/l) utmost purity of the monomer is required to avoid termination of the catalyst. This effect is used to modify the molecular weight by adding a defined amount of a specified ‘impurity’ called a chain transfer agent. Hydrogen is an example often used for such chain transfer reactions. Oxygen needs to be kept at very low levels since it acts as a poison for transition metal catalysts. Oxygen can act as an inhibitor at low temperatures in free radical polymerisation, while at high temperatures it will accelerate the reaction. Therefore, polymerisations are carried out in inert atmospheres.

The actual polymerisation may be carried out in bulk, in water or in organic solvents or dispersants.

The course of the reaction process can be generally described as:

- start reaction
- growth reaction
- termination reaction.

Figure 2.3 shows the energy curve over the reaction time of homopolymerisation from ethylene to polyethylene.

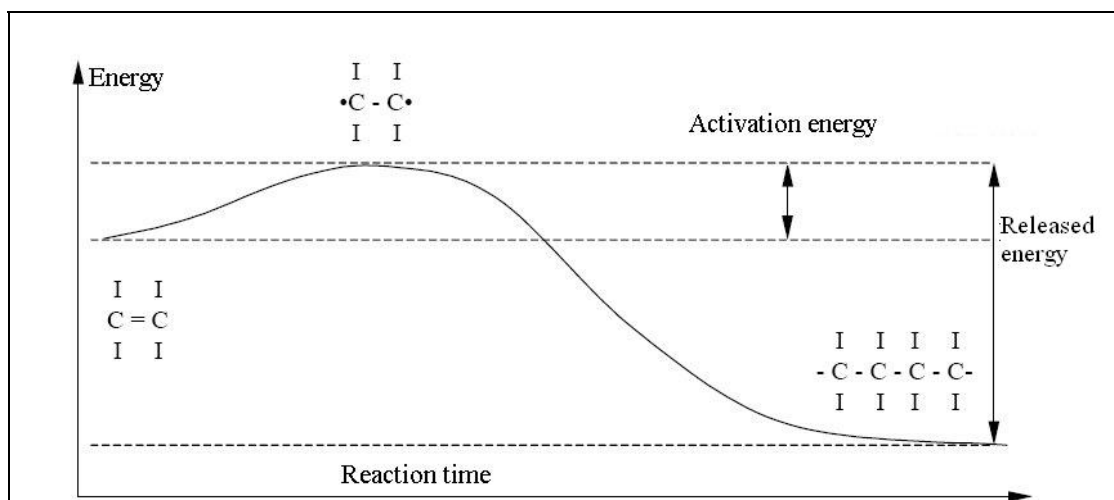


Figure 2.3: Energy curve of homopolymerisation

2.3.1.2 Typical features

The main concern for safety is the control of the reaction temperature and of oxygen due to the exothermic nature of the process and the resulting danger of a runaway reaction. The rate of polymerisation increases with temperature while the rate of heat transfer decreases with increasing conversion due to increased viscosity. An effective process control is essential for keeping the reaction under control.

Residual monomers constitute one of the major by-products at the end of the reaction. They are usually not emitted but either separated or returned into the process in a closed loop or sent to a separate treatment unit or burnt, if possible with energy recovery. Residual monomers may also be dissolved in the final product. The reduction to legally specified or lower levels requires additional treatment during the work-up phase.

Auxiliaries such as initiators, chain transfer agents or sometimes emulsifiers or colloidal stabilisers either become part of the product or are separated.

Some of the monomers, dispersants and additives used can be dangerous for human health and/or the environment, and available information on the reduction of their emissions or their substitution has to be taken into account when selecting BAT [27, TWGComments, 2004].

Polymerisation reactors tend to build up solid layers of product along the inside walls of the reactor or the heat exchangers after extended periods of running. The exact conditions for this unwanted side-effect are different for each monomer and each process. This layer will interfere with the necessary removal of heat and may cause product impurities resulting, for instance, in so-called 'fish eyes' in film applications. Therefore, it is removed from time to time. The necessary opening of the reactor may cause emissions of unreacted monomers and/or solvents.

2.3.2 Polycondensation (step growth reaction)

2.3.2.1 General reactions

The reaction principle includes the reaction of a monomer with two distinctive reactive functional groups or the combining of two bifunctional monomers forming a polymer and generating a by-product which is, in many cases, water. A schematic view of the reaction is shown in Figure 2.4.

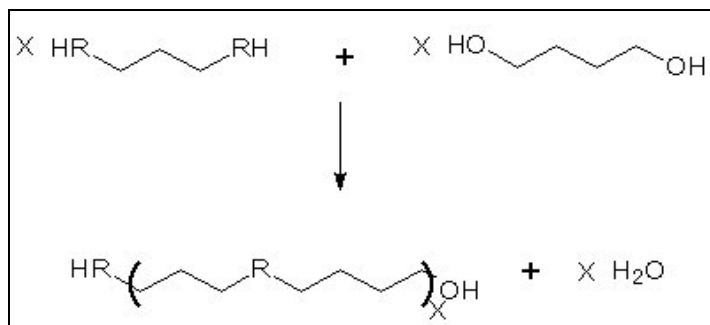


Figure 2.4: Schematic view of a polycondensation reaction

The reactive groups may be for instance:

- alcohol plus acid for polyesters
- amine plus acid for polyamides.

This process is, like most of the chemical reactions, an equilibrium process; it may be shifted in either direction depending on the conditions. High yields are achieved only by careful removal of the by-products (water or alcohols) which are formed. Otherwise, the by-product would interfere and reduce the molecular chain length. The by-product is removed by heat and by high vacuum towards the end of the reaction. This gets increasingly problematic as the viscosity of the reaction medium increases. Sometimes, a thermal after-treatment in the solid phase is used to increase the molecular weight even further. In any case, a special reactor design is needed for the last phase of the reaction.

Polycondensation is considered to be a ‘step growth reaction’. The process often (but not always) needs a catalyst which is usually a metal salt or a combination of metal salts.

The degree of polymerisation is generally lower than in the case of chain polymerisation (between 1000 and 10000) due to inherent process characteristics. The molecule grows step by step at a relatively slow rate. The growth proceeds slowly from monomer to dimer, trimer, etc. until full sized macromolecules are formed only at very high conversion rates towards the end of the reaction time as illustrated by the Table 2.1:

Degree of polymerisation	Conversion needed
2	50 %
10	90 %
100	99 %
1000	99.9 %
10000	99.99 %

Table 2.1: Dependency of the degree of polymerisation on the conversion rate in a step growth reaction

Generally, polycondensation reactions are carried out either in bulk or in organic solvents.

2.3.2.2 Typical features

The control of oxygen is important not only for safety reasons, but also for product quality. Oxygen causes side reactions resulting in products which discolour the end-product and increase the concentration of low molecular weight products. These parts either remain in the product or have to be removed and sent for waste treatment, for instance incineration. The high reaction temperature at the end of the reaction may also lead to degradation products, which also cause discoloration. Localised heat spots have to be avoided.

The build-up of solid layers in the inside of the reactors or heat exchangers also occurs in these reactions (see Section 2.3.2.1).

2.3.3 Polyaddition

The reaction principle includes the opening of a reactive ring, or a reactive group forming a polymer (see Figure 2.5).

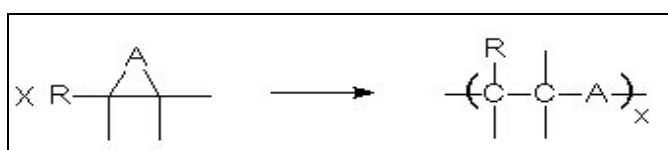


Figure 2.5: Schematic view of a polyaddition reaction

If A is an oxygen atom, polyepoxides are obtained; if the ring reacts with another bifunctional group like diols, diamines or carbonic acid anhydrides, epoxy resins are formed.

The characteristic of these processes closely follows those of polycondensation reactions; thus, a stepwise growth with all the limitations as described in Section 2.3.2 can be observed. An advantage – also from an environmental point of view – is that there are no low molecular weight products formed.

2.4 Production processes

Generally, the reaction of monomers to polymers may be carried out discontinuously or continuously by one of the following processes:

- suspension polymerisation
- bulk polymerisation
- emulsion polymerisation
- gas phase polymerisation
- solution polymerisation.

2.4.1 Suspension polymerisation

In suspension polymerisation, the chemical reaction takes place in droplets that are in suspension in a solvent. Suspension polymerisation is characterised by a good transfer of the reaction heat, a low dispersion viscosity and low separation costs on the one side but also by the fact that it is a discontinuous process, and there are relatively high amounts of waste water, significant reactor wall fouling and suspension agents remaining in the final product and in the waste streams.

Typical products made by suspension processes are:

- polyvinyl chloride
- polymethyl methacrylate
- polystyrene (HIPS and EPS)
- polytetrafluoroethylene
- polyolefins as slurry in mineral oil fractions.

Suspension polymerisation produces latex particles in the size range from 1 to 1000 μm . This process comprises monomer + initiator + solvent (usually water) + surfactant. The monomer and the initiator are both insoluble in the solvent (water), e.g. styrene and benzoyl peroxide; hence the monomer is dispersed as droplets (as in emulsion polymerisation), but the initiator is present in these droplets (and not in the aqueous phase). The role of the surfactant is purely to stabilise these droplets.

There are no micelles in the aqueous phase. The focus of polymerisation is now totally inside the monomer droplets. Hence, the polymerisation resembles a (micro-) bulk polymerisation, but confined to each monomer droplet separately.

Heat transfer problems are greatly diminished, compared to an actual bulk polymerisation, because the aqueous phase can conduct away most of the heat generated. The size distribution of the final particles should closely follow that of the initial monomer emulsion droplets (provided coalescence is avoided).

2.4.2 Bulk polymerisation

In bulk polymerisation, the polymer is produced in a reactor where only the monomer and a small amount of an initiator are present. Bulk polymerisation processes are characterised by high product purity, high reactor performances and low separation costs, but also by high viscosities in the reactors. Bulk processes cause reactor fouling, and in the case of polycondensation products, a high vacuum is required.

Typical products made by bulk processes are:

- polyolefins
- polystyrene
- polyvinyl chloride
- polymethyl methacrylate
- polyamides
- polyesters.

This is the usual method for step-growth (condensation) polymerisation. The reaction is often carried out at a high temperature, but there are no real problems with heat transfer out of the reaction vessel (i.e. temperature build-up). The degree of polymerisation increases linearly with time, so that the viscosity of the reaction mixture only increases relatively slowly; this allows for efficient gas (e.g. water vapour) bubble transfer out of the system as well.

This method can be used for chain-growth polymerisation, but only on a small scale, preferably at low temperature. Heat and bubble transfer may give problems, since the degree of polymerisation (and hence, also the viscosity of the reaction mixture) increases very rapidly from the beginning of the reaction.

For certain monomers (e.g. vinyl chloride), the polymer is insoluble in its own monomer (above some critical molar mass). Hence, in these cases, the polymer precipitates (as aggregated, swollen particles) from the monomer after a while. Eventually all the monomer is converted to polymer.

2.4.3 Emulsion polymerisation

In emulsion polymerisation, the chemical reaction takes place in droplets that are in suspension in a solvent – like in the case of suspension polymerisation – but also in emulsion structures called micelles, and in the solvent. Emulsion processes typically show a low dispersion viscosity, good heat transfer, high conversion rates and are suitable for the production of high molar mass polymers. They are also characterised by high separation costs, reactor wall fouling and emulsifiers remaining in the product and in the waste streams.

Typical products made by emulsion processes are:

- ABS
- polyvinyl chloride
- PTFE
- SBR
- NBR
- PVA
- PMMA
- polyacrylates for paints.

Emulsion polymerisation produces latex particles in the size range from 0.03 to 0.1 μm . The process comprises monomer + initiator + solvent (usually water) + surfactant (usually anionic, e.g. sodium dodecyl sulphate).

The monomer has only a very limited (but finite) solubility in the solvent (e.g. styrene in water). Most of it is present initially in dispersed droplets (hence the term emulsion polymerisation); one role of the (anionic) surfactant is to help stabilise these droplets, by adsorbing at the droplet/water interface. However, some of the monomer is present in the water phase.

Most of the surfactant is present as micelles, again in the water phase, and some of the monomer will be solubilised in the micelles.

Thus, the monomer is actually distributed in three locations: droplets, aqueous solution (small amount) and micelles. The initiator is soluble (and therefore present) in the water phase. The initial locus of polymerisation is, therefore, again in the aqueous solution (as in dispersion polymerisation), i.e. that is the first monomer to polymerise.

The growing, oligomeric free-radical chains will co-micellise in with the existing micelles from the added anionic surfactant. The primary locus of polymerisation now switches to the micelles, where the solubilised monomer can now begin to polymerise. As polymerisation (in the micelles) continues, particles form, as in dispersion polymerisation, and the distribution of monomer, is gradually pulled to the right. Polymerisation continues in the growing particles until all the monomer in the droplets and free solution is exhausted. The size of the final particles is controlled by the number of micelles present (i.e. the initial surfactant concentration).

2.4.4 Gas phase polymerisation

In gas phase polymerisation, the monomer is introduced in the gaseous phase and put in contact with a catalyst deposited on a solid structure. Gas phase processes allow an easy removal of the reaction heat, they are low in emissions and waste and no additional solvents are needed. Gas phase processes are not applicable for all end-products and the investment costs are relatively high, partially caused by the high pressure equipment needed for most of the processes.

Currently, gas phase processes are only applied to the polyolefins:

- polyethylene
- polypropylene.

This process is often used, e.g. in Ziegler-Natta type polymerisations of ethylene and propylene where the catalyst is supported on inert silica particles so the reaction therefore takes place at the surface. This helps control the stereochemistry (especially for isotactic polypropylene).

2.4.5 Solution polymerisation

In solution polymerisation, the chemical reaction takes place in a solution of the monomer in a solvent. Solution polymerisation processes are characterised by a good transfer of the reaction heat, a low dispersion viscosity and little reactor wall fouling, but also by the low reactor capacities, high separation costs, often the use of inflammable and/or toxic solvents and traces of solvent contaminating the final product.

Typical products made by solution processes are:

- polyacrylonitrile
- polyvinyl alcohol
- SBR
- BR
- EPDM
- polyethylene.

Solution polymerisation comprises monomer + initiator + solvent. This is the preferred method to use for chain-growth polymerisation. The solvent helps heat dispersal and reduces the rapid build-up in viscosity in the reaction mixture.

The polymer may or may not be soluble in the solvent; in the latter case (e.g. styrene + methanol) the polymer precipitates from solution (above some critical molar mass).

2.4.6 Summary of processes

Most of the commercial polymers are produced by the processes described in Sections 2.4.1 to 2.4.5 in one way or another, as some have to be produced by different processes in order to achieve products with different properties for different applications. Table 2.2 summarises the possible ways of production for some important polymers.

	PE	PP	PVC	PET	PS	PA
Suspension	X	X	X		X	
Bulk	X	X	(X)	X	X	X
Emulsion			X			
Gas phase	X	X				
Solution	X					

Table 2.2: Product – process matrix for some polymers

3 POLYOLEFINS

3.1 General information

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

3.1.1 Polyethylene

Polyethylene is the most widely produced polymer worldwide and everyone comes into contact with it daily. Right from the start, PE was seen as an addition to the world of materials, although initially, its value was established as insulation for electricity cables. Nowadays, the strength of polyethylene lies in its intrinsic properties, its broadly accepted usefulness, and its large application potential.

Polyethylene can be made into soft and flexible, as well as tough, hard and sturdy products. It is found in objects of all dimensions with simple and complicated designs. Among others, it can also be turned into everyday objects, packaging, pipes and toys.

The world consumption of polyethylene is growing at above the average economic growth figures. Total use in the world was estimated at 62 million tonnes in 2001; that gives an average of nearly 10 kg/person worldwide. In Western Europe, the volume of polyethylene used in 2001 was close to 11 million tonnes (about 35 kg/person). Table 3.1 shows the growth of polyethylene consumption over the years 1987 to 2001.

	1987	1996	2001
Western Europe (kt/yr)	6873	9755	11330
Eastern Europe (kt/yr)	2177	1720	3110
Rest of the world (kt/yr)	24713	38500	49100

Table 3.1: Growth of polyethylene consumption

Polyethylene products are still replacing traditional materials such as paper or metals. Three main types of polyethylene can be distinguished. The total of these types is used in more than 90 % of all polyethylene applications.

Polyethylene is produced all over Europe; the plants are usually in the vicinity of refineries which support them with the raw materials. The main production sites (in Western Europe) for polyethylene are shown in Table 3.2. Due to mergers and joint venture formations, the number of European producers has decreased over the last few years. Some of the European producers are part of worldwide polyethylene producing companies; others only focus on Europe. The largest PE producers in the world are Dow, ExxonMobil and Equistar, followed by Borealis and Basell. Equistar does not produce in Europe, but all the others do. Besides these four companies, Polimeri Europa, DSM, BP, Repsol, Atofina and Solvay, who formed a joint venture with BP, are the other important producers in Europe.

Country	Number of production sites	Products
Austria	1	LDPE, HDPE
Belgium	8	LDPE, HDPE
Finland	1	LDPE, LLDPE, HDPE
France	11	LDPE, LLDPE, HDPE
Germany	11	LDPE, LLDPE, HDPE
Italy	7	LDPE, LLDPE, HDPE
Netherlands	2	LDPE, LLDPE, HDPE
Norway	1	LDPE, HDPE
Portugal	1	LDPE, HDPE
Spain	5	LDPE, LLDPE, HDPE
Sweden	1	LDPE, LLDPE, HDPE
United Kingdom	3	LDPE, LLDPE, HDPE

Table 3.2: Main Western European polyethylene production sites in 2001

Depending on the physico-chemical properties of the product, different types of polyethylene are distinguished. The different product types require different production processes where the main distinction is the density of the final product.

3.1.1.1 Low density polyethylene (LDPE)

Low density polyethylene is the oldest type of polyethylene. It is produced in a high pressure process. It is a soft, tough and flexible kind of polyethylene due to its highly branched molecular structure. The typical density of LDPE lies between 915 and 935 kg/m³. When it is deformed, it can recover its original shape due to its natural elasticity. The 'high pressure' polyethylene shows a higher melt flow index (MFI) and therefore, processes easier than most other types of polyethylene.

It is used for strong, supple items like lids. It has been used as an insulation material for a long time. Nowadays, the most popular application is film, some examples being carrier bags, packaging material and agricultural film covers.

Figure 3.1 shows the highly branched molecular structure of low density polyethylene.

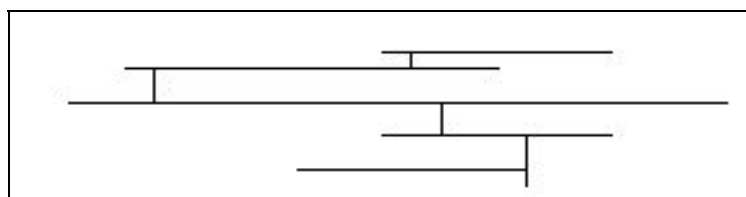


Figure 3.1: Molecular structure of LDPE

3.1.1.2 High density polyethylene (HDPE)

Caused by its high crystallinity, high density polyethylene is the most rigid and least bendable amongst the different types of polyethylene. HDPE has hardly any side branches. Therefore, the density is always higher than 940 kg/m^3 . The rigid and somewhat hard character is useful for a wide range of applications.

Figure 3.2 shows the almost linear molecular structure of high density polyethylene.

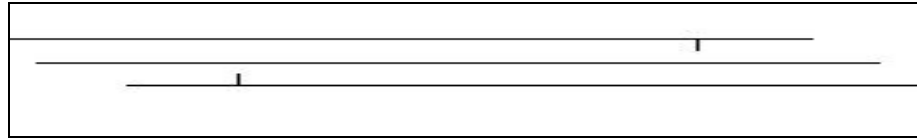


Figure 3.2: Molecular structure of HDPE

According to their molecular mass distribution, two main types of HDPE can be distinguished as shown in Figure 3.3. Type 1, which has a narrow molecular mass distribution, is used to make, for example, the crates for fruits, vegetables or drinks. Type 2, which has a broader molecular mass distribution, can be found in non transparent bottles, containers and pipes. Although HDPE is quite rigid, it also can be used to make very thin films from type 2, which are very light and can crackle.

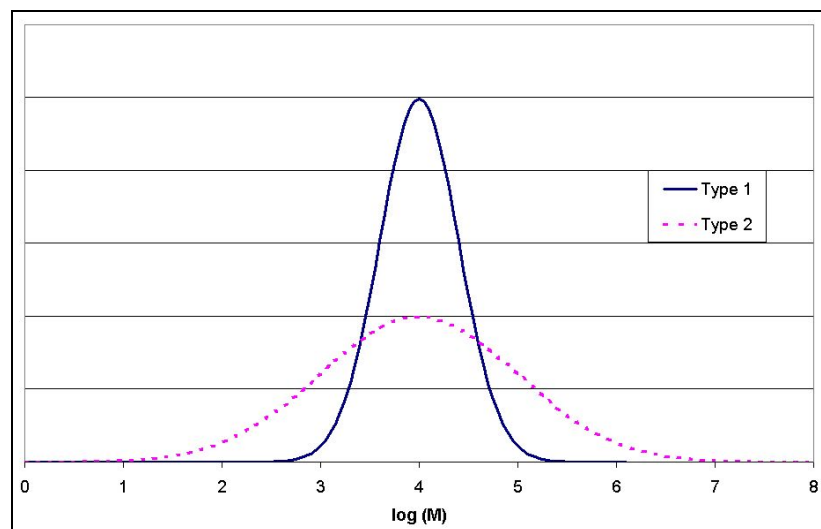


Figure 3.3: Molar mass distributions of HDPE

3.1.1.3 Linear low density polyethylene (LLDPE)

This is the youngest of all the PE types. It looks similar to HDPE but has lower crystallinity due to a larger number of short chain branches. Therefore, it also has a lower density (normally lower than 940 kg/m^3). However, PE with densities between 930 and 940 kg/m^3 is often called MDPE or medium density polyethylene.

LLDPE is used to make flexible as well as rigid products. LLDPE is often used in mixtures with one of the materials mentioned previously in order to make thinner films. It is also used in packaging made up of multilayer films. LLDPE is very tough and keeps its shape. These properties are useful for the manufacture of larger objects like lids.

Figure 3.4 shows the molecular structure of LLDPE with the typical short chain branches caused by specific comonomers.

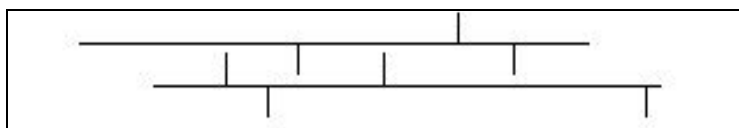


Figure 3.4: Molecular structure of LLDPE

3.1.2 Polypropylene (PP)

[15, Ullmann, 2001, 16, Stuttgart-University, 2000]

Polypropylene (PP) is one of the economically most important thermoplastic materials. The Western European production in 2002 reached approximately 8000 kt. The development of Western European polypropylene production for the years 2000 – 2002 is shown in Table 3.3. Polypropylene is found in an extremely wide range of applications whether transparent or pigmented, such as food packaging, textiles, automotive components, medical devices and consumer goods.

Year	2000	2001	2002
Production volume	7004 kt	7230 kt	7805 kt

Table 3.3: Western European polypropylene production 2000 – 2002

Similar to polyethylene, polypropylene is produced all over Europe; in many cases even on the same sites and by the same companies.

Polypropylene's properties are decisively determined by the applied polymerisation process and the catalysts used. As shown in Figure 3.5, the base unit of PP consists of three carbon and six hydrogen atoms.

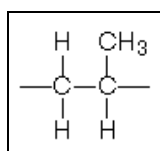


Figure 3.5: Base unit of polypropylene

PP is a linear polymer and is classified as a polyolefin. The methyl (CH₃) group is characteristic. Depending on the spatial arrangement of these groups to the main -CC-chain, one differentiates between atactic PP (aPP) with an irregular CH₃ arrangement, isotactic PP (iPP) with CH₃ groups on one side of the carbon chain and syndiotactic PP (sPP) with an alternating CH₃ arrangement as shown in Figure 3.6. Increasing the tacticity (regularity of the CH₃ arrangement) leads to an increase in the degree of crystallinity, fluxing temperature, tensile strength, rigidity and hardness.

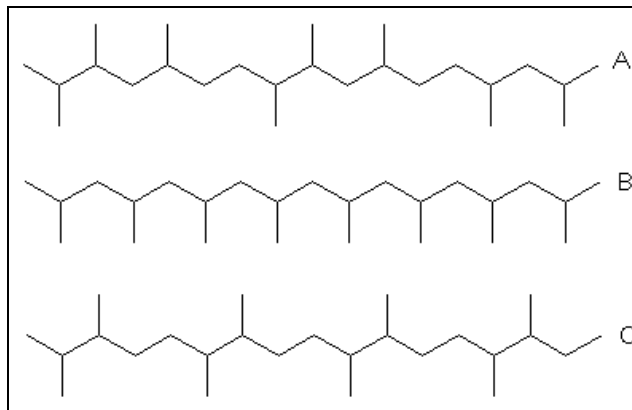


Figure 3.6: Molecular structures of polypropylene

- A) atactic polypropylene
- B) isotactic polypropylene
- C) syndiotactic polypropylene

Isotactic polypropylene is currently of great industrial interest (the degree of crystallisation is 40 to 60 %). Non-crystalline atactic PP is used as elastomer components in PP copolymers. The production of syndiotactic PP has only recently become possible through the progress made in catalyst research. It is characterised by a high flexibility, though it crystallises slower and to the same extent as iPP.

PP shows hardly any stress cracking, is brittle as a homopolymer (though it is impact resistant in polymer blends), has a higher dimensional stability under heat than PE and is not as resistant to oxidation. Parameters such as degree of crystallisation, melting range, tensile strength, rigidity and hardness rise with an increasing isotactic share. PP has a complex structure, and four different superstructures can be determined. Exposure to oxygen and high energy radiation lead to brittleness and the decomposition of PP. Natural PP is quite translucent (PP films, for example, are very transparent), is not resistant to UV without stabilisation, water-repellent, chemically resistant to acids (apart from oxidising acids), lyes, saline solutions, solvent, alcohol, water, fruit juices, milk as well as oils, greases and detergents. PP is not resistant to aromatic and chlorinated hydrocarbons, benzene, gasoline and strong oxidants.

Polypropylene has a rather high melting point, low density, good stiffness and toughness. These properties depend upon the degree of crystallinity and type and level of comonomer incorporated within the product. Polypropylene products may be compounded with rubber to modify their low temperature properties or with mineral fillers or glass fibres to increase stiffness and dimensional stability.

3.2 Applied processes and techniques in the production of polyolefins

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

3.2.1 Alternative processes

3.2.1.1 Low density polyethylene processes

The high pressure LDPE process is very generic and the basic design does not change from company to company. The major variation is in reactor type, tubular versus autoclave. The choice between tubular or autoclave reactor is mainly dictated by the desired product. In principle, the tubular process is preferred to make resins with good optical properties, while only the autoclave process can make good extrusion coating resins and more homogeneous copolymer products. General purpose products can be manufactured from both technologies. The ethylene conversion level achieved in the tubular process is typically higher than for the autoclave process, however, due to the typical lower operating pressure level in the autoclave process, the final energy consumption per tonne polyethylene produced can be the same for both processes. Important factors which influence the conversion level and also the consumption of energy are:

- the molecular weight distribution (MWD) of the polyethylene resin to be produced: broader MWD products are produced at higher ethylene conversion levels than narrow MWD products
- heat transfer: for the tubular process, ethylene conversion can be further increased while maintaining the desired product quality (5 to 15 % conversion increase), through extending the heat transfer capability (increasing the heat exchange area through lengthening the reactor and/or improving the heat transfer coefficient)
- initiation system: optimisation of the initiation system can lead to a higher conversion level for the same product properties. The autoclave process is typically operated with organic initiators. The tubular plants can be operated with oxygen only, peroxides/oxygen or peroxide only as the initiation system. Tubular reactors operating with peroxides as the initiator typically reach a higher conversion level than reactors using an oxygen only initiation system. The introduction of an organic initiator will require the usage of hydrocarbon solvents as the peroxide carrier for the injection of the initiator.

Thus, reactor selection (tubular or autoclave) and the state of technology applied will influence the conversion level, the required operating pressure and also the energy consumption; however, product design and quality requirements for the application can have an even stronger impact on these parameters. The difference in target applications and MWD quality requirements could easily lead to a difference of 20 % in conversion level and also in energy requirements among produced resins. Differences in product mix and quality targets could easily explain a 10 % deviation in energy consumption for plants using the same technology and hardware.

3.2.1.2 Linear low density polyethylene processes

The main processes for manufacturing LLDPE are the gas phase and the solution processes. In Europe, the ratio between the gas phase and the solution processes for producing LLDPE is about 60 to 40. The process selection is based on the following factors:

- desired product properties
- α -olefin choice
- product density
- unimodal or bimodal molecular weight distribution
- access to technology
- overall economics.

The gas phase process is the preferred process to produce polymers made with butene-1 as the comonomer, while the solution process is preferred for manufacturing of products based on octene-1 as the comonomer. Hexene-1 can be easily applied in both processes. Hexene-1 and octene-1 resins have better mechanical properties than butene-1 based resins.

In the gas phase process, the polymer is kept in the solid phase, while the monomer and comonomer are used as a gaseous carrier to maintain the fluidised bed and to remove heat. The solid state requirement imposes a limit to the maximum operating temperature and lower polymer density capability. The newest generation of gas phase processes can be operated in the condensing mode, which greatly improves heat removal and reactor productivity. For this purpose, a comonomer (hexene-1) and/or a 'condensable' solvent (for instance hexane) is added to the process. By condensing these components in the recycling loop, the heat removal capacity is greatly enhanced. Gas phase LLDPE processes can also produce HDPE (Section 3.2.3.2).

In the solution process, the polymer is dissolved in the solvent/comonomer phase. Higher α -olefins form a good blend with the hydrocarbon solvent (typically in the range from C6 to C9); while the application of butene-1 as a comonomer might require a higher operating pressure to ensure single-phase conditions. The solution process is very versatile in polymer density capability. Typically, solution reactors are run adiabatically, although it is possible to include circulation coolers in the reactor system. The use of coolers will improve the polymer to solvent ratio in the reactor effluent and so will reduce the energy required for evaporating the solvent fraction. The achievable polymer to solvent ratio can be limited by a maximum operation temperature of the catalyst system, heat removal capability and maximum allowable process viscosity. The process viscosity should not negatively affect reactor mixing and/or heat transfer removal capability.

The required physical state of the polymer in the reactor system, solid or dissolved in solvent, imposes two completely different operating temperature regimes for the reactor systems; either below the polymer melting point for the gas phase process or above it for the solution process. This difference in reactor operating temperature translates to differences in reactor productivity, required volume and product change over time. The solution process has smaller reactor volumes and shorter product change over times.

Both processes can produce unimodal and bimodal molecular weight distributions. Currently, bimodal MWDs may have to be produced in dual reactor systems. They are energy intensive and require more capital and increase the control complexity. Some licensors claim now to achieve similar product quality with a single reactor by using a dual site catalyst with bimodal capability.

Gas phase process technology is widely available and is offered by several technology providers, namely Univation, BP, Basell, etc. The set up of gas phase processes is, in principle, generic and proprietary information on condensing mode, dual reactor operation, catalyst systems, etc. is protected through patents.

The solution process is less generic. The companies having a strong technology foothold in the solution process technology include Mitsui, Nova Chemicals (Sclairtech process), Dow and DSM (Stamicarbon Compact process). Differences in process set-up and operating conditions are considered as proprietary information.

3.2.1.3 High density polyethylene processes

The slurry suspension and the gas phase processes are the two main categories of processes to produce high density polyethylene. HDPE processes can be further sub-categorised into:

- a suspension process with stirred tank reactor(s) and C5 to C9 hydrocarbon as the diluent
- a suspension process with loop reactor(s) and hexane as the diluent
- a suspension process with loop reactor(s) and isobutane as the diluent
- a gas phase process with a fluidised bed reactor
- a suspension/gas phase process combination consisting of a loop reactor with propane as the diluent in series with a fluidised bed reactor.

The main differences between processes and products produced by these processes are related to:

- the cooling mode applied. Evaporation and condensation of solvent, external cooling of the loop, cooling of the gaseous recycle flow, the latter potentially combined with a condensable solvent
- mono or dual reactor systems
- the blend ratio of polymers produced in the primary and secondary reactor
- the capability of removing polymer waxes
- the catalyst systems applied: Ziegler-Natta, chromium or metallocene catalysts
- the type of solvent applied: ranges from supercritical propane to C9 solvent.

The choice of process for a new large-scale plant will depend on the best combination of process efficiency and product mix capability. This might vary from producer to producer.

There is an extensive choice of HDPE process technologies and include companies like Asahi, Basell, Borealis, BP, Chevron/Phillips, Solvay, Univation and others.

3.2.2 Low density polyethylene

Two types of reactors are used for the production of LDPE: either a stirred vessel (autoclave) or a tubular reactor. The autoclave reactor operates adiabatically. The tubular reactor is cooled with a jacket. The autoclave reactor has a length to diameter ratio (L/D) between 4 and 16. Tubular reactors have L/D ratios above 10000. The inner diameter of the high pressure tubes used for the tubular reactors range between 25 and 100 mm. The operating pressure ranges between 100 and 250 MPa (1000 – 2500 bars) for the autoclave reactor and between 200 - 350 MPa (2000 - 3500 bar) for the tubular reactor. A basic flow diagram for LDPE processes is shown in Figure 3.7.

Apart from the different types of reactors used, the autoclave and tubular reactor processes are very similar. The two types of reactors produce, however, products which have a different molecular structure and are, therefore, used in different product applications.

Modern crackers produce ethylene of sufficient purity to be used in the high pressure process without the need for additional purification. The fresh ethylene is normally delivered to the high pressure plant by a pipeline grid. If the high pressure plant is located on the same site as the cracker, the ethylene can be delivered directly from the cracker.

The supply pressure can range between 1 and 10 MPa. A first compressor (primary or medium pressure compressor) increases the ethylene pressure to 20 – 30 MPa. The number of compression steps depends on the pressure of the ethylene which is supplied to the plant. If this pressure is above 3 MPa, the primary compressor typically has two compression stages. Because the ethylene gas is used as a heat sink for the heat generated by the exothermic reaction, the ethylene gas is not totally converted to a polymer in the reactor. The unreacted gas is recycled back into the process. This recycled ethylene is combined with the fresh ethylene at the outlet discharge of the primary compressor. The combined gas streams are fed to the suction of the high pressure compressor. This compressor increases the pressure of the reactor up to 150 – 350 MPa in two steps. The process gas is cooled with cooling water and/or chilled water between the two compression steps.

To tailor the application properties of the polymer, different initiation systems and chain transfer agents (modifier) are used. Typical initiators are oxygen or organic peroxides. To control the molecular weight distribution of the polymer produced, polar modifiers (aldehydes, ketones or alcohols) or aliphatic hydrocarbons are fed into the monomer stream.

The reactor is protected by pressure relief devices which guarantee an immediate release of the reactor content in case a runaway reaction occurs. The runaway reaction of ethylene causes a sharp increase in pressure and temperature. These sharp increases cause the activation of the emergency relief system. Because of the fast response required, the emergency relief systems of the reactor vent the content of the reactor to the air.

The operating pressure is controlled by a valve at the reactor outlet. The pressure is reduced by this high pressure valve from the reactor pressure down to 15 - 30 MPa. Because the ethylene polymer mixture heats up due to the pressure reduction (the so-called Reverse Joule Thomson effect), the reaction mixture is cooled in a heat exchanger at the exit of the reactor. The polymer and unreacted gas are separated in a first separator (HPS or high pressure separator) operating at 15 – 30 MPa. The unreacted gas stream from the HPS is then cooled in a series of cooling water coolers. Part of the exothermic reaction heat can be recuperated in this section to generate low pressure steam. This steam can be consumed internally, thereby significantly improving the energy efficiency of the process. Typically, each cooler is followed by a smaller separator in which the waxy oligomers are removed from the recycled gas. Although most of the unreacted gas is removed from the polymer in the HPS, at least one additional separation step is necessary to remove the dissolved gas almost completely (<1 wt-%) from the melted polymer. This separation step is carried out in a low pressure separator (LPS, also called an extrusion hopper) at operating pressures down to 0.15 MPa. The pressure at this separation step is a compromise between a low level of residual ethylene monomer in the final product and compression energy savings. The gas separated from the polymer in this second separation step is also recycled back into the process. It is compressed in several stages up to the supply pressure of the fresh ethylene. A small side-stream is sent back to the cracker or to a dedicated purification unit to limit the build-up of impurities in the process.

The low pressure separator (LPS) is, in most cases, mounted directly onto a hot melt extruder. The polymer is fed directly into this hot melt extruder and pelletised in an underwater pelletiser. If required by the application of the product, additives can be added to the melted polymer in the extruder. After pelletising, the product is dried, temporarily stored and tested for quality. If required, the product is blended in specially designed silos to smoothen small quality variations which occurred during the polymerisation. During the intermediate storage, the product is degassed by air to remove the last residual ethylene from the product. If higher pressures are used in the LPS, degassing hot melt extruders can be used to remove the residual ethylene from the product. After quality control, degassing and blending, the product is pneumatically conveyed into storage silos or directly sent to the packaging or bulk loading areas.

Special equipment and technology is required because of the high operating pressure used. Key operating characteristics and design details are mostly treated as proprietary information. The design rules for the reactors are those of thick-walled vessels and tubes. The high pressure requires the use of reciprocating compressors and pumps. The most typical and important compressor used in the high pressure process is the high pressure compressor, sometimes also called the hyper compressor. The losses which occur in these compact machines by leaking gas across the piston rings in the cylinders, are normally recycled internally within the LDPE process.

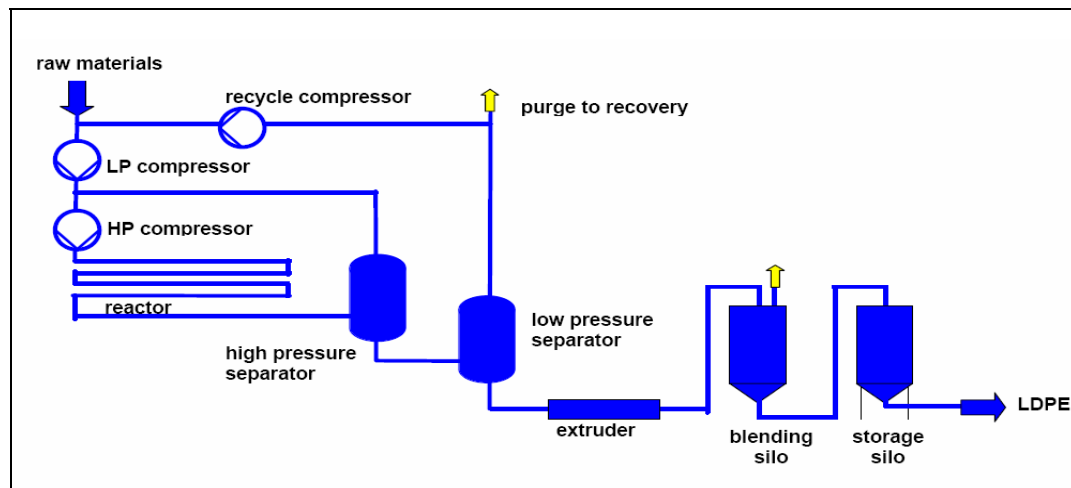


Figure 3.7: Flow diagram showing LDPE production

3.2.2.1 Autoclave reactor

The autoclave reactor has an agitator to obtain good quality mixing and performs as an adiabatic CSTR (continuous stirred tank reactor). The volumes of the autoclave reactors can vary between 250 litres (reactors of the 1960s) up to 1500 litres for the more recent reactors. The residence time can vary between 30 - 60 seconds depending upon the technology used. In most technologies, the electric motor driving the agitator is built inside the top zone of the reactor. The ethylene entering the reactor is used to cool the motor.

The elongated form of the reactor is due to the manufacturing requirements (it is fabricated from thick-walled forging). The length/diameter ratio (L/D) of the autoclave is also set by the product properties required. Longer autoclaves allow developing temperature profiles along the reactor length by dividing the reactor into multiple zones. The use of different temperature profiles allows tailoring of the product properties. The reaction temperature is controlled in each temperature zone by the injection of controlled amounts of organic peroxides which act as initiators. These initiators decompose under the influence of the temperature and generate the free radicals which start the polymerisation reaction. To maintain the temperature at a given set point, different types of initiators are used. It is important that the initiators are completely consumed before they exit the reactor with the gas stream. If an excessive amount of free radicals exit the reactor, the polymerisation reaction can continue outside the reactor. This causes upsets in the process and poor quality products. The initiators are dissolved into a hydrocarbon solvent. This solution is injected through side holes in the wall of the vessel. Some technologies also use these side holes to inject a controlled amount of ethylene gas. The cooling action of this gas is used to control the temperatures in the reactor. The operating temperatures of autoclave reactors vary between 180 and 300 °C. The reactor walls also have holes for the installation of thermoelements and pressure relief devices.

In the high pressure polymerisation of ethylene, the fresh ethylene is used as the heat sink for the heat generated by the exothermic polymerisation reaction. The conversion to polymer, at adiabatic conditions, is calculated with the following formula:

$$\text{Conversion (\%)} = 0.075 * (\text{reaction temperature} - \text{ethylene inlet temperature}).$$

3.2.2.2 Tubular reactor

The commercial tubular reactors are typically between 1000 and 2500 metres long. They are built up of high pressure tubes each 10 to 15 metres long in a serpentine like structure within a concrete bay. In the 1960s, the internal diameter of the high pressure tubes was limited to 25 mm. Recent progress in the metallurgy of high strength materials has allowed the manufacture of high pressure tubes of up to 100 mm of internal diameter (ID). These high pressure tubes have $D_{\text{outside}}/D_{\text{inside}}$ ratios of 2.1 to 2.5. Thermo-elements are installed along the length of the reactor to follow the progress of the polymerisation reaction. As for the autoclave reactor, inlets for an initiator, fresh ethylene gas and pressure relief devices are installed at selected locations along the reactor.

The first section of the reactor is used as preheater. The ethylene temperature must be sufficiently high to start the reaction. While only organic peroxides are used as an initiator for the autoclave reactor, oxygen (air) is also used to generate the free radicals needed to initiate the polymerisation reaction in the tubular reactor. The initiation temperature can, therefore, range from 140 °C (peroxides) to 180 °C (oxygen). When oxygen is used as the initiator, the air is added to the ethylene gas in the lower pressure zones of the process. In the case of peroxide initiators, the amount added is controlled by adjusting the speed of high pressure pumps. The control of the polymer chain length by temperature does not give enough freedom to tailor the polymer properties. Therefore, a chain transfer agent (modifier) is necessary. Typically, polar modifiers (aldehydes, ketones or alcohols) are used. While at high polymerisation temperatures, even normally less active aliphatic hydrocarbons can be used.

The injection of an initiator or a mixture of ethylene/air at different points in the reactor generates a number of zones with higher temperatures (so-called peaks) followed by cooling zones in which the reaction heat is removed from the ethylene/polymer mixture. These temperature peaks/cooling cycles can be repeated several times along the length of the reactor. Because of the heat transfer through the walls of the reactor, the tubular reactor has a higher conversion rate to polymer than the autoclave. Conversion rates of up to 36 % are achieved (autoclave reactors achieve approximately 20 %). The conversion to polymer influences the properties of the product. At higher conversion rates, the degree of branching increases.

The exothermic heat can be recuperated from the reactor via the cooling jackets. In this way, low pressure steam can be produced. The generation of steam can make the tubular reactor a net producer of low pressure steam. Modern high pressure plants use closed cooling water systems to minimise the intake of fresh water for cooling purposes. At the same time, proper conditioning of the cooling water allows maximum protection of the high strength materials used in the process against corrosion.

3.2.2.3 Technical parameters

Product type	LDPE	LDPE
Reactor type	tubular reactor	autoclave reactor
Mechanical dimensions	inner diameter pipe: 25 - 100 mm L/D ~ 10000 - 50000	volume: 250 - 1500 litres
Operating pressure	200 - 350 MPa	100 - 250 MPa
Operating temperature	140 - 340 °C	180 - 300 °C
Initiators	oxygen and/or organic peroxides 0.2 - 0.5 g/kg PE	organic peroxides 0.2 - 1 g/kg PE
Conversion to polymer	up to 36 %	up to 20 %
Current maximum plant capacity	300000 t/yr	200000 t/yr

Table 3.4: Technical parameters of LDPE

3.2.2.4 Other ethylene based polymers made by the high pressure process

Besides LDPE, there are some more plastics produced using the same high pressure technology, such as:

- ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA)
- ethylene-acrylic acid copolymers (EAA)
- ethylene methacrylic acid copolymers (EMA)
- most grades of linear low density polyethylene (LLDPE)
- very low density polyethylene (VLDPE)
- ultra low density polyethylene (ULDPE).

These families of resin are produced in commercial scale high pressure processes. To produce these types of polymers, additional investment is needed, e.g. in corrosion protection, refrigeration capacity, extrusion equipment and process units to recycle the comonomers after purification back into the process.

EVA copolymers are the most important on a volume basis. The total LDPE copolymer market for Europe is estimated at 720 kt/yr. The EVA copolymers volume is 655 kt/yr of which 450 kilotonnes are above 10 wt-% VA).

More information on copolymers can be found in Section 3.3.2

3.2.3 High density polyethylene

There are two main types of processes used for the production of high density polyethylene (HDPE) and both type 1 (narrow molecular weight distribution) and type 2 (broad molecular weight distribution) HDPE can be produced by these processes:

- the suspension (slurry) process
- the gas phase process.

Besides these two processes, HDPE type 1 can also be produced by a solution process.

The HDPE processes normally use either a Ziegler type (titanium-based) or a Philips type (chromium-based) supported catalyst. Recently, metallocene catalysts have also been introduced. In general, the Ziegler catalyst can be used in all these processes to produce type 1 HDPE. The loop reactor which uses isobutane as a diluent, and the gas phase reactor can be operated at higher temperatures than STR suspension processes using a higher boiling solvent and the first two processes are, therefore, more suitable for the production of type 2 HDPE by using chromium catalysts.

The loop reactor processes and the gas phase reactor processes normally have only one reactor, while the STR processes typically have two or more reactors to reach a reasonable plant capacity and to have the flexibility to produce type 2 HDPE (broad molecular weight distribution) using a Ziegler catalyst.

A comonomer (butene-1, hexene-1) is used to control the polymer density and hydrogen is used for molecular weight control. Compared to the gas phase process, the slurry processes are limited in their capability of producing lower density polyethylene, because the solubility of the polyethylene in the diluent increases with decreasing density of the polymer. Dissolved polymer in the diluent causes high viscosity and an increased risk of fouling of the reactor and downstream equipment. The solubility in hexane is higher than in isobutane. The gas phase process does not have the problem with dissolved polymers and can, therefore, produce both HDPE and LLDPE by applying different types of catalysts.

An overview of HDPE processes and parameters is shown in Table 3.5.

Process type	Reactor type	Number of reactors	Diluent	Catalyst	HDPE type 1	HDPE type 2
Suspension	STR	Single	C5 - C8	Ziegler	Yes	No
		Cascade	C5 - C8	Ziegler	(Yes)	Yes
	Loop	Single	C5 - C8	Ziegler	Yes	No
		Single	Isobutane	Philips	No	Yes
		Single	Isobutane	Ziegler	Yes	No
		Cascade	Isobutane	Ziegler	(Yes)	Yes
		Single	Isobutane	Metallocene	Yes	No
Gas phase	FBR	Single	–	Ziegler	Yes	No
		Single	–	Philips	No	Yes
		Cascade	–	Ziegler	(Yes)	(Yes)
Combined suspension/ gas phase	Loop/FBR	Cascade	Propane	Ziegler	(Yes)	Yes
Solution	STR		C6 - C9		Yes	No

Table 3.5: Process overview HDPE

Traditionally, chromium catalysts have been used in single loop and gas phase reactor processes to produce type 2 HDPE products (broad molecular weight distribution), while Ziegler catalysts have been used for products with a narrow molecular weight distribution (type 1 HDPE).

However, in processes with at least two reactors in cascade, it is possible to control (broaden) the molecular weight distribution and the comonomer distribution of the final product by operating each reactor under different conditions. The products produced in this way are normally referred to as bimodal and are generally considered to have a better performance than unimodal products of the same density and molecular weight. Especially stirred tank reactors, but also loop reactors, are used for production of bimodal HDPE.

A dual reactor process consisting of a loop operated in supercritical propane followed by a fluidised bed gas phase reactor has been developed especially for the production of bimodal polyethylene. This reactor combination gives the flexibility to both broaden the molecular weight distribution and to produce low density PE thus expanding the feasible operating window in terms of density of the final bimodal product to cover the whole range from LLDPE to HDPE.

A disadvantage with the slurry processes is that the diluent contained in the slurry from the reactor has to be separated from the polymer powder and purified before it is recycled back into the reactor. This process step is more complicated and more expensive than the corresponding recycling system for the gas phase process. Using a light diluent (isobutane, propane) makes it possible to separate most of the diluent by a direct flash of the slurry from the reactor, which is not feasible with heavier diluents due to the higher boiling point.

3.2.3.1 Suspension processes

3.2.3.1.1 Stirred tank reactors

Over the years, several suspension process variants have been developed based on the use of Ziegler catalysts. In early plants, a cleaning stage was needed to remove the residues of the catalyst from the product. Owing to the increased activity of catalysts, it has, for quite a few years now, been possible to dispense with this. The modern stirred tank slurry plants usually use hexane as the diluent. Some old plants use heavier hydrocarbons, which often require steam stripping for removal of the diluent from the polymer.

Figure 3.8 shows a process flow diagram of a typical modern STR suspension process. Only one reactor is shown in the flow diagram, although a series connection of several reactors is possible. The pressure in the reactors is between 0.5 and 1 MPa, permitting the construction of large reactors with up to 100 m³ volume. The reaction temperature is between 80 and 90 °C, and hexane is used as the diluent.

The main feed to the reactor consists of recycled diluent. The ethylene and comonomer feed streams are run through purification beds to remove traces of catalyst poisons. A controlled amount of ethylene monomer, a comonomer and hydrogen as well as a suspension of a catalyst/cocatalyst (alkyl aluminium) mixture is fed to the reactor. In the subsequent 'run-down' reactor, the dissolved ethylene is almost completely consumed. The remaining ethylene can be recovered and sent back to a nearby cracker or used as fuel gas.

The polymer concentration in the slurry is an important process parameter. A high concentration permits a high production rate for a given reactor volume, but the heat transfer to the reactor cooling jacket and the operation of the stirrer in the reactor become more difficult. The maximum polymer slurry concentration is dependent on many factors, for example the type of solvent, grain size and shape, but basically on the cluster density of the polymer particles. The concentration of the polymer slurry may range between 15 and 45 % by weight, but is mostly between 30 and 35 % by weight.

After leaving the reactor, the polymer slurry is passed to a centrifuge which removes most of the solvent. The separated solvent is returned to the reactor. In a fluidised bed dryer, the polymer is dried in a stream of hot nitrogen and freed of the remaining solvent. The solvent can be condensed out of the outlet gas from the fluidised bed dryer for recycling. A small purge stream containing mainly nitrogen is taken out of the fluidised bed recycling stream to control the accumulation of light inert material and catalyst poisons. This purge gas is normally sent to a flare.

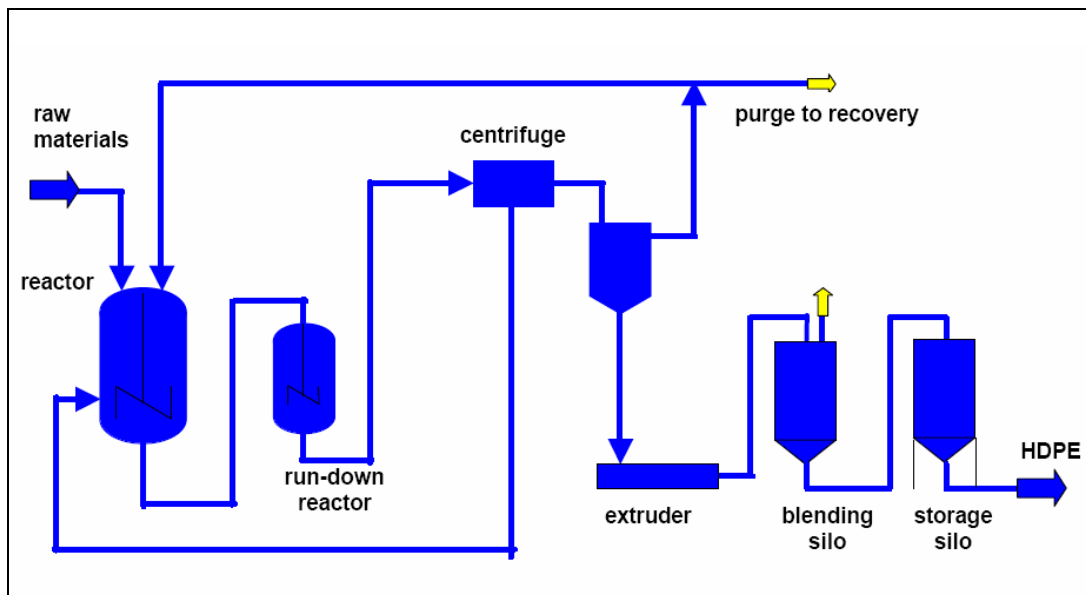


Figure 3.8: Flow diagram of an HDPE STR

3.2.3.1.2 Loop reactor processes

The loop reactor consists of a long pipe equipped with a cooling water jacket and arranged into a closed loop, in which the slurry is pumped around at a high velocity (6 - 10 m/s) with an in-line axial pump. The loop reactor was originally developed to avoid deposits which had proven troublesome in the stirred tank reactor. The reactor has a high surface to volume ratio, which facilitates heat transfer and permits short residence times. The loop reactor usually consists of four or six vertical pipes with a height of up to 50 metres. Some producers have chosen to arrange the loop pipe in a horizontal position.

Typical reaction conditions are 90 – 110 °C and 3 – 4.5 MPa. The diluent used is normally iso-butane, which facilitates the separation by vaporisation in a low pressure flash tank and permits higher operating temperatures than longer chained organic solvents. After treatment in purification beds to remove catalyst poisons, the ethylene monomer, comonomer and recycled diluent are fed to the loop reactor. The catalyst is flushed out of the feed container into the loop reactor by the diluent. The polymer concentration in the reactor slurry may range from 30 to 50 wt-%. The slurry from the reactor is passed through a sedimentation zone, where the polymer concentration increases up to 55 – 65 wt-%, and the slurry is then fed to the flash tank, where the hydrocarbons evaporate at a low pressure of about 0.15 MPa.

The evaporated gases from the flash tank are filtered, compressed and fed to a distillation column, where the unreacted ethylene is separated from the diluent and comonomer. Due to the high conversion of ethylene in the loop reactor (96 – 98 %) the amount of separated ethylene rich stream is quite small and can be partly recycled back into the loop reactor, but a small purge stream is needed to control the accumulation of light inert material. The diluent and the comonomer from the distillation are recycled back into the reactor after having poisons such as water in an alumina or molecular sieve bed removed.

The polymer powder from the flash tank bottom falls by gravity into a heated rotary dryer and then to a purge column to remove a maximum amount of hydrocarbons in the polymer powder. After that, the powder can be sent either by gravity to a purge bin with nitrogen sweeping or directly transferred by a conveying system to a fluff silo. This pneumatic conveying system can be either a positive conveying system with nitrogen or a vacuum conveying system with air. In the purge column and in the purge bin, residual hydrocarbons are reduced to a very low level by nitrogen sweeping. The small amounts of hydrocarbons in the nitrogen rich purge gas can be recovered or the stream is sent to a flare.

From the purge bin, the powder, with a low residual hydrocarbon level, is fed to the extruder feed bins, from where the powder is fed to the extruder together with necessary stabilisers and additives. The powder is melted and homogenised and cut to pellets in an underwater pelletiser. The pelletiser water is recycled and a small side-stream has to be discharged. This waste water contains small amounts of hydrocarbons due to the direct contact with the pellets.

The wet pellets are then dried in an air dryer and pneumatically conveyed to intermediate storage silos. During the intermediate storage, the product can be further degassed by air to remove the last residual hydrocarbons. The air from the dryer, the air from the silos and the pneumatic conveying system are discharged directly to the air. After final degassing, quality control and blending, the product is pneumatically conveyed into storage silos or directly sent to the packaging or bulk loading areas.

In addition to the general type of slurry loop process described above, slightly different loop reactor processes also exist. A short summary of two of these processes is shown below.

3.2.3.1.2.1 *Slurry process with horizontal loop reactors*

A small number of producers in the world operate a suspension process with a horizontal loop reactor, instead of a vertical loop reactor, for the production of HDPE. The choice of a horizontal reactor has a historical reason and gives no specific advantages or disadvantages. The diluent is isobutane and both type 1 as well as type 2 HDPE can be produced. The reactor temperature is typically 100 °C and the pressure is 4 – 5 MPa. The reactor outlet is flashed removing most of the diluent. The PE product is transferred from isobutane to a water phase. The PE powder is recovered from this water phase through centrifuging and drying. The dry powder is fed to an extruder.

3.2.3.1.2.2 *Slurry process with loop reactors using hexane as the diluent*

The diluent used is hexane and the catalyst is of the Ziegler type. The pressure in the reactor is 3 - 4 MPa and the temperature is 80 – 90 °C. After leaving the polymerisation reactor, the polymer slurry is passed to a stripper where steam and hot water are injected for removing the solvent. The separated solvent still contains catalyst residues and water. The solvent is returned to a recovery unit where it is purified and dried before being reinjected into the reactor. The wet polymer is passed to a centrifuge which removes most of the water. In a fluidised bed dryer, the polymer is dried in a stream of hot air. The polymer is then passed to a rotating valve and sent to the extruder by pneumatic conveying transport (see Figure 3.9).

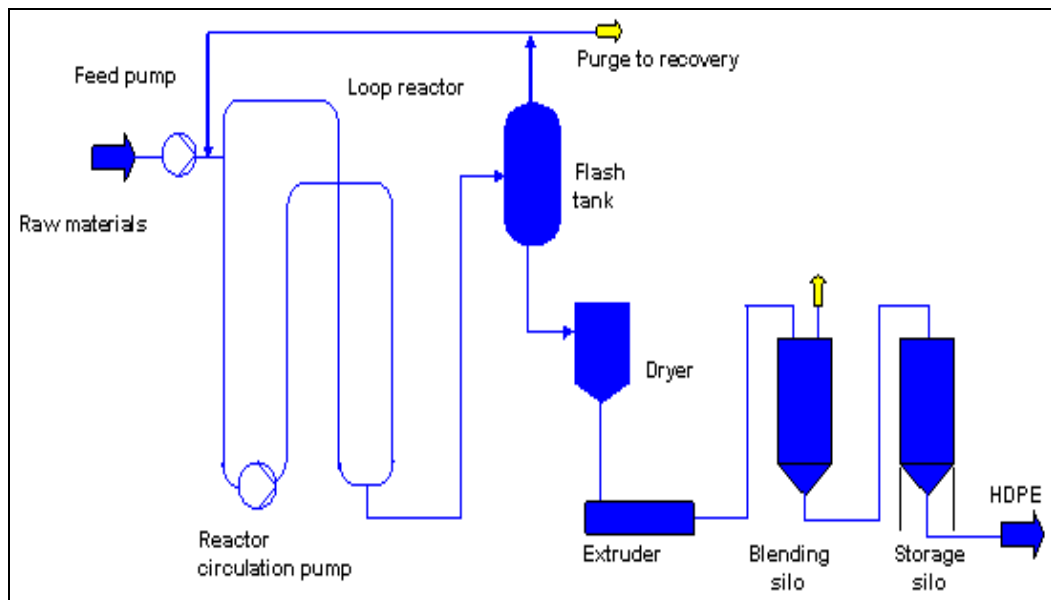


Figure 3.9: Flow diagram of an HDPE loop

3.2.3.2 Gas phase processes

The fluidised bed reactor is a vertical pressure vessel with a total height of up to 40 m. A fluidised bed of polymer particles in gaseous ethylene is maintained by a recycle compressor. The ethylene recycling gas enters the reactor through a distributor plate at the bottom to achieve an even gas flow over the entire cross-section and to hold the particles when the gas flow is turned off. In the characteristically conical upper part of the reactor, the gas velocity decreases with the increasing diameter of the reactor to keep the particles in the fluidised bed. The gas leaves the reactor at the top. It is cleaned from entrained particles by a cyclone, the reaction heat is removed by a recycle gas cooler and the gas is then routed back to the bottom reactor inlet.

Feed ethylene is normally delivered to the plant by a pipeline grid or directly from a cracker on the same site. As the process is highly sensitive to impurities, sulphur compounds, acetylene and other impurities are removed from the feed ethylene by purification beds. The cleaned feed ethylene is then compressed to the required reaction pressure and enters the reactor loop at the bottom of the reactor. A metal oxide catalyst, aluminium alkyl in hydrocarbon as a cocatalyst, lower olefins as comonomers and other auxiliary chemicals are fed directly into the reactor loop. Typically, different product types can be produced by selecting the catalyst system, the comonomers and the reaction conditions.

The reaction temperature is 80 to 105 °C and the reaction pressure of 0.7 to 2 MPa is controlled by the ethylene feed compressor. Polymer and gas are extracted from the fluidised bed by valves at the bottom section of the reactor and expanded to a lower pressure of approx. 0.15 MPa in a degassing vessel to separate polymer particles from monomers.

The gaseous monomers from the degassing vessel are filtered, cooled and recompressed by the monomer recovery compressor to the reaction pressure. The recovery gas is cooled by a series of heat exchangers and finally by a cooling medium from a cold box. Condensing liquid hydrocarbons are delivered back to the solvent supply system; the remaining gas is recycled to the reactor loop. A small side gas stream has to be separated from the recycling gas to limit the build-up of impurities. It mainly contains ethylene and can be used as fuel gas or can be fed back to a cracker. The technology is in continuous development with a number of processes cooling the recycling gas stream sufficiently to condense some of the comonomers (known as super condensing). The comonomer is recycled back into the reactor as combined feed and coolant. The latest development is the introduction of a solvent in the circulating stream to improve heat transfer through condensation.

The product granules are pneumatically conveyed to a purge hopper. By purging with a nitrogen steam mixture, monomers are further removed from the granules. The purge and conveyor gas streams are recycled. To limit the build-up of impurities, a side-stream is sent to a dedicated treatment unit to reduce its VOC content before being discharged into the air.

The degassed polymer granules are fed to a melting extruder and pelletised in an underwater pelletiser. If required, additives can be added to the melted polymer. The pelletiser water is recycled; a small side-stream has to be discharged. The resulting waste water contains a small amount of hydrocarbons due to the direct contact with the pellets.

The wet pellets are sent to an air dryer and pneumatically conveyed to intermediate storage silos. During intermediate storage, the product can be further conditioned by air to remove the last residual ethylene. The air from the dryer and the air from the silos and the pneumatic conveying system are discharged directly into the air. After final degassing, quality control and blending, the product is pneumatically conveyed into storage silos or directly sent to the packaging or bulk loading areas (see Figure 3.10).

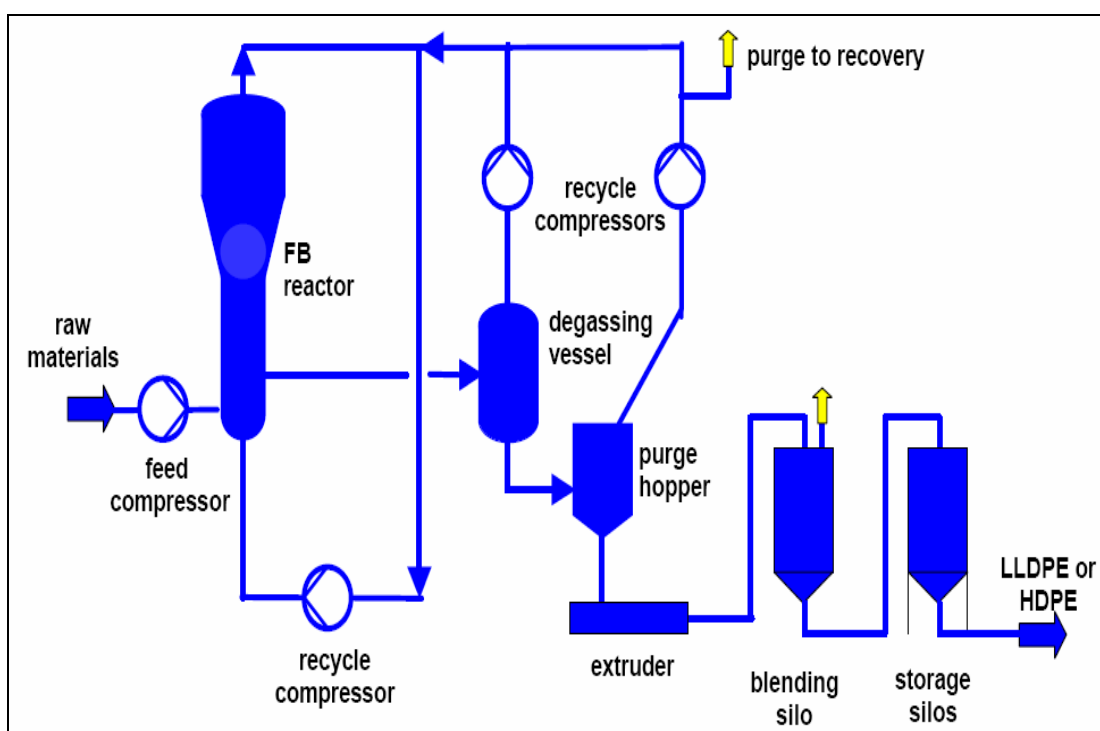


Figure 3.10: Flow diagram showing the HDPE gas phase process

3.2.3.3 Combined suspension/gas phase process

Borealis has developed a dual reactor polyethylene process (Borstar) consisting of a loop reactor operating in series with a gas phase reactor which needs a flash separation of the polymer powder between the reactors. The Borstar process is especially suited for bimodal HDPE and LLDPE but can also produce unimodal polyethylene. Special features of this dual reactor process are the use of supercritical propane as the diluent in the loop reactor and an independent control of the reactor conditions due to the flash step. The solubility of polyethylene in supercritical propane is lower than in traditional subcritical diluents. When producing bimodal polyethylene, this allows the loop to produce low molecular weight polyethylene with a lower density than in other slurry processes. In the gas phase reactor, the polymerisation is continued by producing a high molecular weight copolymer. By adjusting the polymerisation conditions in both reactors, it is possible to control the molecular weight distribution, comonomer distribution and density to give the desired properties to the final products.

The process, set up with a loop reactor part and a gas phase reactor part, is similar to corresponding single reactor processes. The catalyst is mixed with propane diluent and fed into a pre-polymerisation reactor. Cocatalyst, ethylene, comonomer and hydrogen are also fed into this reactor. The pre-polymerised slurry, together with the main feeds, is then fed into the slurry loop reactor, designed for supercritical conditions and typically operated at 85 – 100° C and 5.5 – 6.5 MPa. This reactor produces a low molecular weight, high density product. The reactor content is sent to a flash tank where diluent and unreacted components are separated from the polymer produced in the loop reactor. The diluent is condensed and recycled back into the loop reactor.

The polymer from the flash tank is fed to a fluidised bed reactor for further polymerisation. No additional new catalyst is needed; the polymer continues to grow on the same catalyst particles, resulting in a homogeneous polymer structure. The gas phase reactor operates at 75 – 100 °C and 2 MPa. Fresh ethylene, comonomer and hydrogen are fed into the reactor. In this step, a high molecular weight copolymer is produced.

Polymer and gas are extracted by a valve at the bottom section of the reactor and expanded at lower pressure in a degassing vessel to separate polymer particles from monomers. The gaseous monomers are recompressed by the monomer recovery compressor and routed back to the reactor cycle. The product granules are further degassed with nitrogen sweeping in a purge hopper. The degassed polymer granules are fed to an extruder. The product pellets are dried and transferred to blending silos. Finally, the product is conveyed into a storage silo or directly sent to packaging or bulk loading areas (see Figure 3.11).

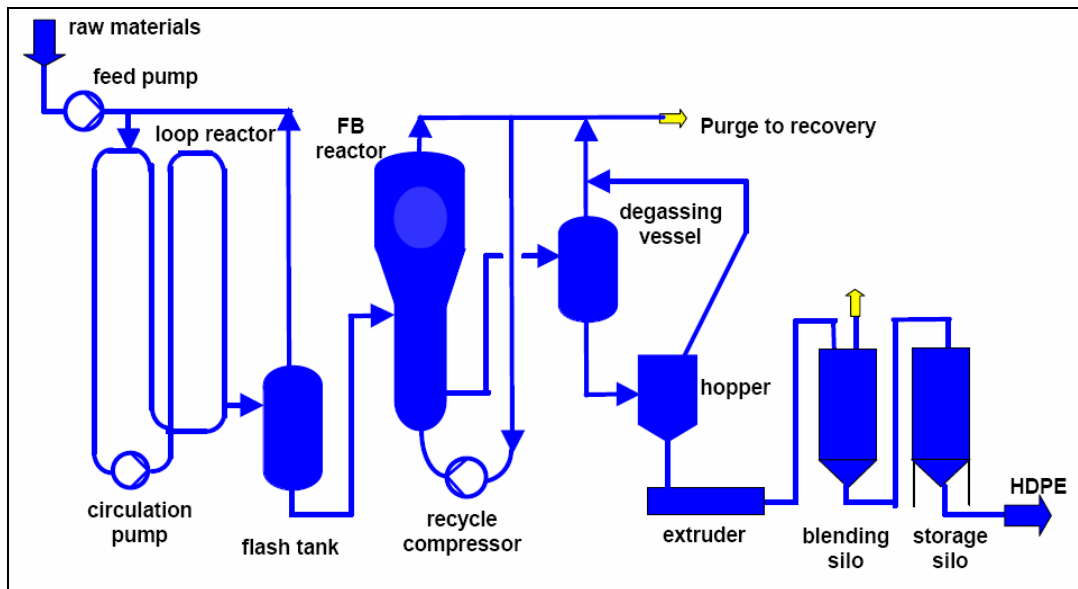


Figure 3.11: Flow diagram showing the HDPE suspension/gas phase process

3.2.3.4 Technical parameters

Reactor type	Fluidised bed	Stirred tank	Loop
Reactor volume	200 - 400 m ³	15 - 100 m ³	15 - 100 m ³
Polymerisation pressure	0.7 - 2 MPa	0.5 - 1 MPa	3 - 6.5 MPa
Polymerisation temperature	80 - 105 °C	70 - 90 °C	80 - 110 °C
Suspending agent	None	C5 - C8 hydrocarbons	Isobutane, hexane, propane
Catalyst/cocatalyst	Organometallic compound, Aluminium alkyl	Organometallic compound, Aluminium alkyl	Organometallic compound, Aluminium alkyl
Max. plant capacity	450 kt/yr	320 kt/yr	350 kt/yr

Table 3.6: Technical parameters of HDPE

3.2.4 Linear low density polyethylene

3.2.4.1 Solution process

In the solution reactor, the polymer is dissolved in a solvent/comonomer system. Typically, the polymer content in a solution reactor is controlled at between 10 and 30 wt-%. A hydrocarbon solvent in the range of C6 to C9 is typically used as the diluent in the solution process.

α -olefins in the range from propylene to decene-1 can be used as a comonomer. The solution process is very suitable for making copolymers based on higher α -olefins such as hexene-1 and octene-1, as these comonomers are very compatible with the solvent system. Furthermore, the solution process is the only process suitable to make copolymers with higher α -olefins such as octene-1. Companies having a technology foothold in the polyethylene solution process include Dow, DSM (Stamcarbon Compact process), Nova Chemicals (Sclairtech process) and Mitsui. Both Ziegler-Natta and metallocene coordination catalysts can be applied in the solution process.

Due to the fact that polar components will act as catalyst poison, all feed streams to the reactor, including recycling streams, have to pass purification through beds. After cleaning, all feed streams are pressurised to reactor pressure. Typically, the solution reactor pressure is controlled at between 3 and 20 MPa, while the reactor temperature is typically maintained above 100 °C. However, they can differentiate in respect of single and dual reactor configuration and whether the reactors are run adiabatically or with external cooling. Single or dual reactor systems are dictated by product mix requirements. The use of external cooling can increase the polymer content in the reactor. This is favourable for the consumption of energy as less solvent has to be evaporated, but will add to the construction cost of the reactor. The reactor effluent is sent to heaters and solvent evaporators.

The product is processed and granulated by means of an extruder and/or gear pump system. Additives are typically added by means of a side arm extruder. At this stage, the solution process has an energy advantage because it does not require a polymer melt step compared to the gas phase and slurry processes. The finishing and storage stages are identical to other polyethylene processes. The solvent evaporator overhead is condensed and sent forward for purification and mixing with other feed streams.

In the recycling stage, the following purge flows are taken away from the process:

- small liquid purge stream to remove excess solvent and inert impurities from the process. Typically, this stream is used as fuel for a steam boiler or sold as naphtha feedstock
- small gaseous purge stream to remove residual volatile inerts from the process. This stream is typically recycled back into a cracker or used as fuel in a furnace.

Figure 3.12 depicts a general flow diagram for the solution processes applied by the various producers. Although the process steps shown are generic, the actual design and operation conditions of unit operations in these process steps might differ significantly from producer to producer and are considered as proprietary knowledge.

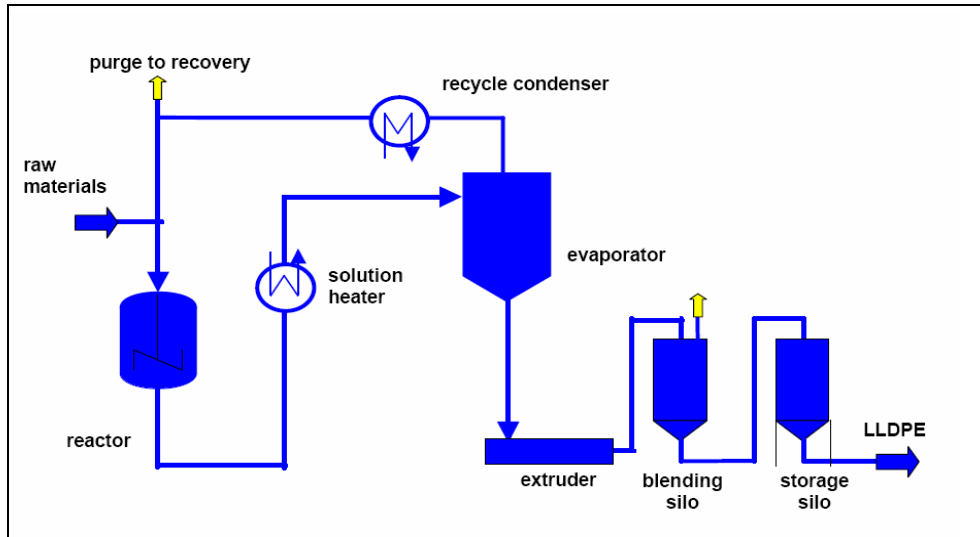


Figure 3.12: Flow diagram showing the LLDPE solution process

3.2.4.2 Fluidised bed reactor

The fluidised bed reactor used for the production of LLDPE is the same as for the production of HDPE described above in Section 3.2.3.2 and is not described again. A number of fluidised bed reactor plants are designed to produce both HDPE and LLDPE according to market requirements but, in general, plants tend to operate and produce one type only.

3.2.4.3 Technical parameters

Process	Gas phase	Solution
Reactor temperature	80 - 105 °C	>100 °C
Reactor pressure	0.7 - 2 MPa	2 - 20 MPa
Polymer content in reactor	Not applicable	10 - 30 wt-%
Residence time in reactor	1 - 3 hours	5 - 30 minutes
Solvent	C5 - C7 hydrocarbons	C6 - C9 hydrocarbons
Comonomer	butene-1, hexene-1	propylene, decene-1
Catalyst	Ziegler or metallocene	Ziegler-Natta or metallocene
Max. capacity	450 kt/yr	300 kt/yr

Table 3.7: Technical parameters of LLDPE

3.2.5 Polypropylene

Most of the processes applied for the production of polypropylene are very similar to the ones used to produce high density polyethylene. Nevertheless, this section describes the most important and most widely used processes for the production of polypropylene. Generally, two different types of processes are applied in the production of polypropylene:

- gas phase processes
- suspension processes.

The traditional suspension processes using an organic diluent, are known within the PP nomenclature as 'slurry' processes. Modern suspension processes use a liquid monomer instead of a solvent. And they are known in the PP world as 'bulk' processes.

3.2.5.1 Catalysts used for the production of polypropylene

The further development of the catalysts used for polypropylene synthesis had far-reaching consequences for process development. Due to the development of new processes based on the possibilities offered by the new catalysts and the changing range of properties of polymers, the development of catalysts for polypropylene synthesis will be briefly described:

3.2.5.1.1 1st generation catalysts

These catalysts were first introduced in the 1960s in slurry processes. The active centres of these catalysts are located at points of missing chlorine atoms in TiCl_3 crystals. These catalysts have low yields (1 t/kg catalyst), produce 5 to 10 % atactic polypropylene and require de-ashing and atactic removal from the final product

3.2.5.1.2 2nd generation catalysts

These have been in use since the 1970s in suspension and gas phase processes, and their yields are around 10 t/kg catalyst. De-ashing is still required and the content of atactic product is 3 - 5 %.

Solvay catalysts:

These catalysts were developed from the 1st generation. At low temperatures (below 100 °C) the active violet γ or δ form of the brown β - TiCl_3 is formed. Through the smaller size of the primary crystallites, the surface area and activity of the catalyst was increased. The 1st and 2nd generation catalysts (unsupported catalysts) were used in suspension processes with hexane as a solvent, in mass polymerisation processes (Rexene, Phillips), in the BASF gas phase process (vertical agitation) and in the solution process (Eastman).

First supported catalysts:

TiCl_3 was still used as active catalyst species. Solvay started using MgO and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as support (carrier) for the titanium components. Later on milled (activated) MgCl_2 with a special random crystal structure was used. Further improvement was achieved through Lewis bases (electron donors) by which the isotacticity of the product was increased with no significant reduction in the activity of the catalyst. All 1st and 2nd generation catalysts had to be removed from the polymer.

3.2.5.1.3 3rd generation catalysts

These have been in use since the 1980s in both suspension and gas phase technology, and their yields are 15 - 25 t/kg with a content of atactic product of around 5 %.

These catalysts consist of milled catalytic components on a support material (synthesis procedure: mill MgCl_2 with internal donor, titanate at a high temperature with TiCl_4 , wash with boiling heptanes, dry, polymerised with $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). A great increase in activity for 3rd generation catalysts was achieved through separate titanation. No removal of catalyst residues is needed. Still, the atactic polymer has to be removed. Thus, the production processes with 3rd generation catalysts do not differ too much from older processes. Only the 'simplified slurry' process of Montedison and Mitsui made cleaning of the polymer from the catalyst and atactic PP obsolete.

3.2.5.1.4 4th generation catalysts

4th generation catalysts are the current industry standard. Their yield is 30 – 50 t/kg and the content of atactic product is 2 – 5 %.

4th generation catalysts consists of phthalate/silicon donors and a spherical support which is used for a fluid monomer in a homopolymer reactor. This generation of catalysts made a cleaning of the polymer from catalyst and atactic shares obsolete. A wealth of processes and process variants were developed. The processes described in Sections 3.2.5.2 and 3.2.5.3 were introduced in this development phase.

3.2.5.1.5 5th generation catalysts

These catalysts extend the performance of 4th generation PP catalysts. They are based on, e.g. new diether and succinate donor technology leading to an increased activity and improved product performance. Higher yields result in lower catalyst residues and lower specific catalyst consumption per tonne of polymer. Furthermore, these catalysts extend the production capability and product range of single reactor plants.

3.2.5.1.6 Metallocene catalysts

Today, less than 5 % of polypropylene is produced using metallocene catalysts. Metallocene catalysts are mainly ZrCl_2 catalysts supported on silica in combination with co-catalysts like methylaluminoxane (MAO). These catalysts show very specific characteristics and may also be combined with Ziegler-Natta catalysts. These catalysts are mainly used to produce specific product ranges and they influence plant configurations.

3.2.5.2 Suspension processes

A flow diagram of the traditional polypropylene suspension ('slurry') process is shown in Figure 3.13. Propylene, diluent (C_6 to C_{12} saturated hydrocarbons), hydrogen, a catalyst and a cocatalyst are continuously fed to the polymerisation section, which normally consists of one or more stirred tank reactors in series. Polymerisation is carried out at 60 – 80 °C and at pressures below 2 MPa. The polymerised polypropylene forms small powder particles suspended in the diluent. A small amount of atactic polypropylene is formed as a by-product in the polymerisation step and is partly dissolved in the diluent. The slurry is continuously withdrawn from the last reactor after which unreacted propylene is removed from the slurry and recycled to the reactor.

Next the polymer slurry is either treated in an alcohol and water wash system or fed directly to a slurry concentrating device (centrifuges) from where the wet polymer powder is fed to a dryer. After the dryer, the polymer powder is transferred to the extruder, where additives are mixed in, the powder is melted, homogenised and cut into pellets in a similar way as in other polyolefin processes.

The treatment of the polymer slurry from the reactor depends on the type of catalyst used in the polymerisation. Originally the slurry PP processes were designed for use of low activity and low stereospecific catalysts (2nd generation). This meant that both catalyst residues and atactic PP had to be removed to get an acceptable final product. The polymer slurry was put in contact with alcohol and water in a sequence of washing steps to decompose and extract the catalyst residues from the polymer. The polymer powder was then removed from the liquid phase by, e.g. centrifuges, washed and dried. The alcohol/water solution, containing catalyst residues and the diluent/atactic PP solution, was purified in an extensive distillation unit to recover alcohol and diluent for re-use in the process. The catalyst residues were discharged from the process with the waste water stream. The atactic PP was separated and recovered as a by-product from the recycled diluent. Both the alcohol and diluent recovery systems were energy intensive (typical steam consumption ≥ 1 t steam/t PP).

Today this traditional slurry PP process, including alcohol/water wash, is used only for production of speciality products like capacitor films and medical applications, where it is necessary to remove all traces of the catalyst from the final product.

Some producers have converted their slurry plants to use high yield catalysts. In these plants the alcohol/water wash is by-passed or removed, which reduces the energy consumption and waste streams.

Some PP plants originally designed to use low activity/low stereospecific catalysts in bulk reactors (loop or CSTR reactors) have been converted to use 4th generation catalysts. These processes are similar to the ones described in Sections 3.2.5.2.1 and 3.2.5.2.2.

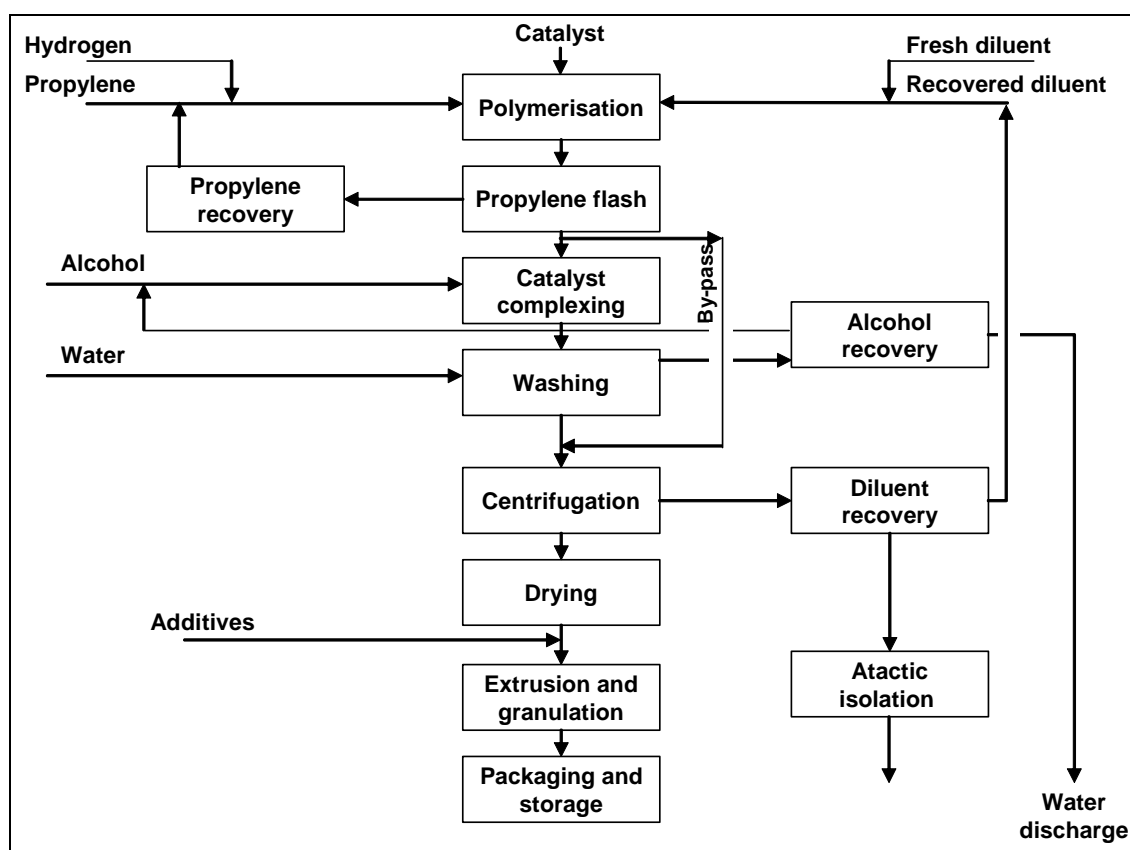


Figure 3.13: Generic flow diagram showing the traditional suspension ('slurry') process

The individual suspension PP processes of various manufacturers differ with respect to process conditions and equipment employed. In modern PP suspension processes the polymerisation of homopolymers and random copolymers takes place in liquid propylene (bulk polymerisation). The polymerisation can be continued in one or several gas phase reactors, especially when impact copolymer is produced. Examples of these types of processes are:

- the Spheripol process
- the Hypol process
- the Borstar process

These processes will be described in more detail in the following sections.

3.2.5.2.1 Spheripol process

Figure 3.14 shows the process flow diagram for a plant according to the Spheripol process. It can be used to produce homopolymers and impact resistant copolymers, depending on the catalyst used. The activity of the catalyst systems is high enough so that they do not need to be removed from the product. The concentration of the remaining catalyst is less than 100 g/t including all inert supporting material and depends on the process used. The high stereospecificity of the catalyst prevents the formation of atactic PP and thus, atactic PP does not have to be removed from the polymer.

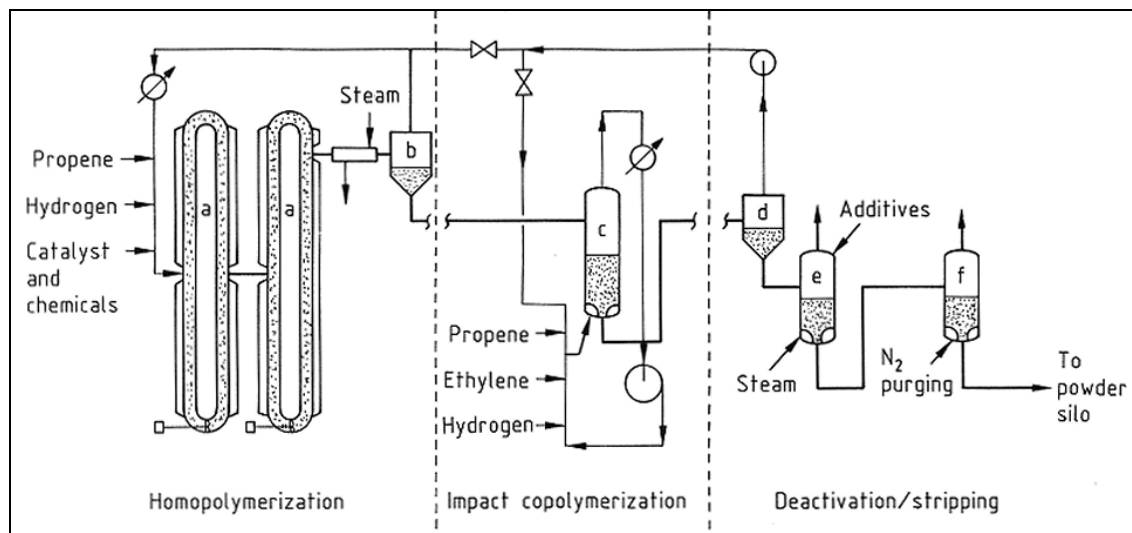


Figure 3.14: Flow diagram of the Spheripol polypropylene process
[15, Ullmann, 2001]

- A) loop reactors
- B) primary cyclone
- C) copolymer fluidised bed
- D) secondary and copolymer cyclone
- E) deactivation
- F) purging

Polymerisation is carried out at temperatures of approximately 70 °C and pressures of around 4 MPa in liquid propylene which circulates in one or more loop reactors. A single axial agitator in each loop ensures high volume flowrates and thus a good exchange of heat to the water-cooled reactor walls. This also prevents particles from precipitating out of the suspension. The typical polypropylene concentration is approximately 40 wt-%. The catalyst, cocatalyst and a stereoregulator on the basis of a Lewis base are continuously fed into the reactor. The first seconds of polymerisation with the fresh, highly active catalyst are decisive for the course of the reaction. This is why some plants have a pre-polymerisation stage in which the catalyst components react at a lower temperature and monomer concentration. This can take place in a stirred tank or loop reactor. The pre-polymerised material is then put into the loop reactor as normal. The mean residence time for a single reactor is one to two hours. Two loop reactors can be operated in series to even out the dwell time, modify the polymer and increase production.

A continuous flow of suspension runs through the heated zone into a cyclone. This cyclone is directly connected to the cyclone of the deactivation/stripping step during homopolymer production; the copolymerisation stage is hereby bypassed. Any propylene which does not react, is evaporated in the first cyclone, is condensed with cooling water and recycled back into the reactor. A compressor is required for the second cyclone. The polymer is then conveyed into tanks and the catalyst deactivated with steam. Residual moisture and volatile substances are removed with a flow of hot nitrogen before the polymer is conveyed to the storage tank and stabilised or extruded into granulate.

3.2.5.2.2 Hypol process

Mitsui developed an analogue suspension process using their own catalyst system. The process differs from the Spheripol process in a way that a pre-polymerisation takes place in a CSTR in connection with a washing step. Two autoclave reactors are used in series; the heat is dissipated to the reactors by evaporating liquid propylene. The suspension is then forwarded to a heated and agitated evaporation reactor in which polypropylene is removed from the polymer and returned to the production process, similar to the Spheripol process. The two processes thus only differ with respect to the reactors and catalysts used, allowing a common consideration of the data for emission and consumption values.

3.2.5.2.3 Borstar process

The Borstar PP process is based on the Borstar PE process described in Section 3.2.3.3. When homopolymers and random copolymers are produced, the reactor configuration consists of a propylene bulk loop reactor and a fluidised bed gas phase reactor operated in series. During heterophasic copolymer production, the polymer from the first gas phase reactor is transferred into a second smaller gas phase reactor where the rubbery copolymer is made.

The catalyst is continuously pre-polymerised before entering the main loop reactor, which is designed for supercritical conditions and typically operated in the temperature range of 80 to 100 °C and 5 to 6 MPa pressure with propylene as the diluent (bulk polymerisation). The slurry from the loop reactor is fed directly into the gas phase reactor without any flash separation step. The gas phase reactor is typically operated at 80 to 100 °C and 2.2 to 3 MPa.

The powder withdrawn from the gas phase reactor is separated from the associated gas and purged with nitrogen to remove residual hydrocarbon before it is transferred to extrusion. The recovered gas is compressed and returned to the gas phase reactor. Because most of the propylene from the loop reactor is consumed in the gas phase reactor, the recycle stream to the loop reactor is very small.

A second gas phase reactor is used to produce the rubber phase of a heterophasic copolymer. The powder is withdrawn, purged with nitrogen and sent to extrusion like in the homopolymer case. The gas associated with the powder is recovered and recycled back to the gas phase reactor.

The Borstar PP process concept combined with a special nucleation technology broadens the product flexibility in terms of MFI, molecular weight distribution, comonomer distribution, softness and rigidity. Due to the high operating temperature, the catalyst activity is typically 60 - 80 kg PP/g catalyst.

3.2.5.3 Gas phase processes

In gas phase processes, gaseous propylene comes into contact with the solid catalyst which is intimately dispersed in dry polymer powder. Industry uses two different methods of carrying out this reaction depending on the chosen method of heat removal. The Unipol PP process uses a modification of the Unipol polyethylene fluidised bed system. The Novolen PP process and Innovene PP process use mechanically agitated dry powder beds with evaporative cooling in vertical and horizontal reactors, respectively. Unipol PP was originally developed by Union Carbide and Shell, the Novolen PP process by BASF and the Innovene PP process by Amoco.

3.2.5.3.1 Gas phase process in a fluidised bed reactor

The typical feature of this process is the fluidised bed reactor which widens at its top to reduce the gas velocity and entrainment of particles. Continuously fed flows of catalyst, monomer and hydrogen are mixed thoroughly in the fluidised bed. A large cooler in the loop for gas recirculation draws off the reaction heat from the considerable gas volume flows. In this system, the fluidised bed reactor acts like a back-mixing autoclave reactor; there is no excessive separation of coarse particles. For copolymerisation, a second fluidised bed reactor is added (as shown in Figure 3.15). The reaction conditions are below 88 °C and 4 MPa.

The polymer and associated gases are discharged from the reactor directly above the distributor plate with time-controlled valves passing through a cyclone into a tank filled with nitrogen to remove residual monomers from the polymer. With modern catalysts, neither the catalysts nor the atactic polymers have to be extracted.

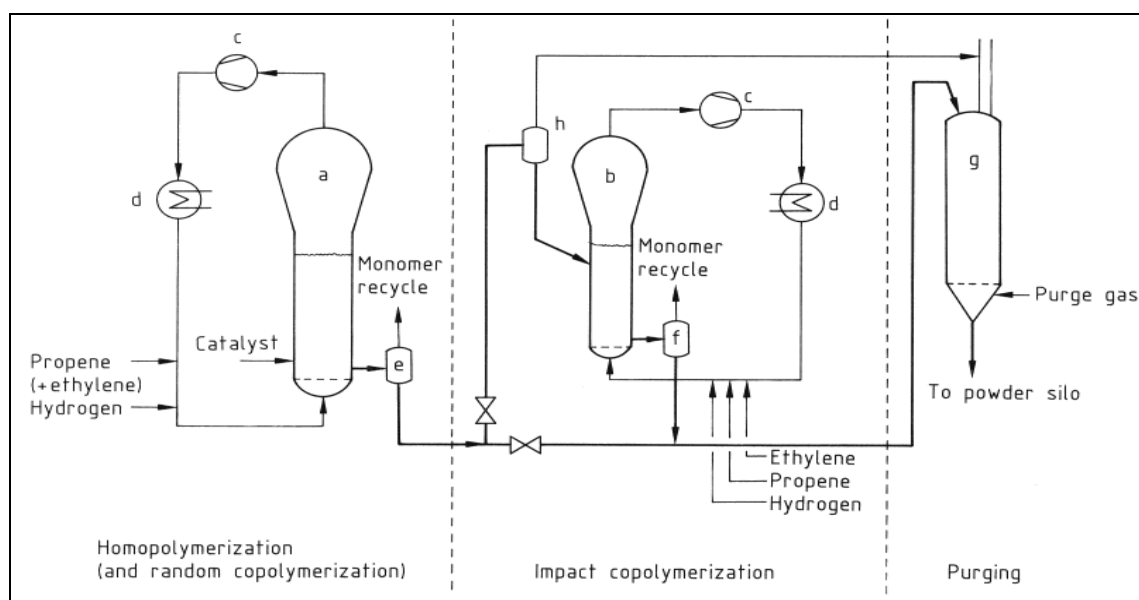


Figure 3.15: Flow diagram of the polypropylene fluidised bed gas phase process
[15, Ullmann, 2001]

A)	primary	B)	copolymer	C)	
	fluidised bed		fluidised bed	
D)	coolers	E + F)	discharge cyclones	G)	purge

3.2.5.3.2 Gas phase process in a vertical reactor

Figure 3.16 shows the continuous process for making homopolymers, impact copolymers, and random ethylene-propylene copolymers using high activity, highly stereospecific catalysts. The reactor vessels with capacities of 25, 50, or 75 m³, are equipped with proprietary helical agitators, which give excellent agitation. Homopolymerisation only needs the primary reactor, into which the catalyst components are fed. These must be very well dispersed in the powder bed to avoid build-up. The reaction conditions of 70 – 80 °C and 3 – 4 MPa ensure that the monomer phase is gaseous in the reactor. Low concentrations of hydrogen are used to control the molecular mass over wide ranges. The temperature is controlled by removing gaseous propylene from the reactor head space, condensing it with cooling water, and then recycling it back into the reactor, where its evaporation provides the required cooling, as well as further aeration of the stirred powder bed. Each tonne of polymer made requires approximately six tonnes of liquid propylene to be evaporated as coolant.

Powder and associated gas discharge continuously from the primary reactor dip tube directly into a low pressure cyclone. Propylene carrier gas from this cyclone is recycled to the reactor after compression, liquefaction, and sometimes, distillation. The powder then passes to a purge vessel where a deactivator quenches all residual catalyst activity, and nitrogen strips out traces of propylene from the hot powder. From here, powder is conveyed into silos for stabilisation and extrusion into granules. This process also offers a post-granulation steam-stripping package to remove any oligomers and oxidised residues from the granules for demanding applications.

BASF pioneered their gas phase process with commercial production in 1969. The products made were based on high molecular mass polymers (i.e. containing atactic PP and catalyst residues) having reduced stereoregularity. At the beginning of the 21st century, such grades still find niche markets, although they are vulnerable to competition from random copolymers. Production is to be phased out shortly. This process is also carried out with cheaper 2nd generation catalysts like TiCl₃/Al(C₂H₅)₂Cl, which then requires an additional dry powder dechlorination stage.

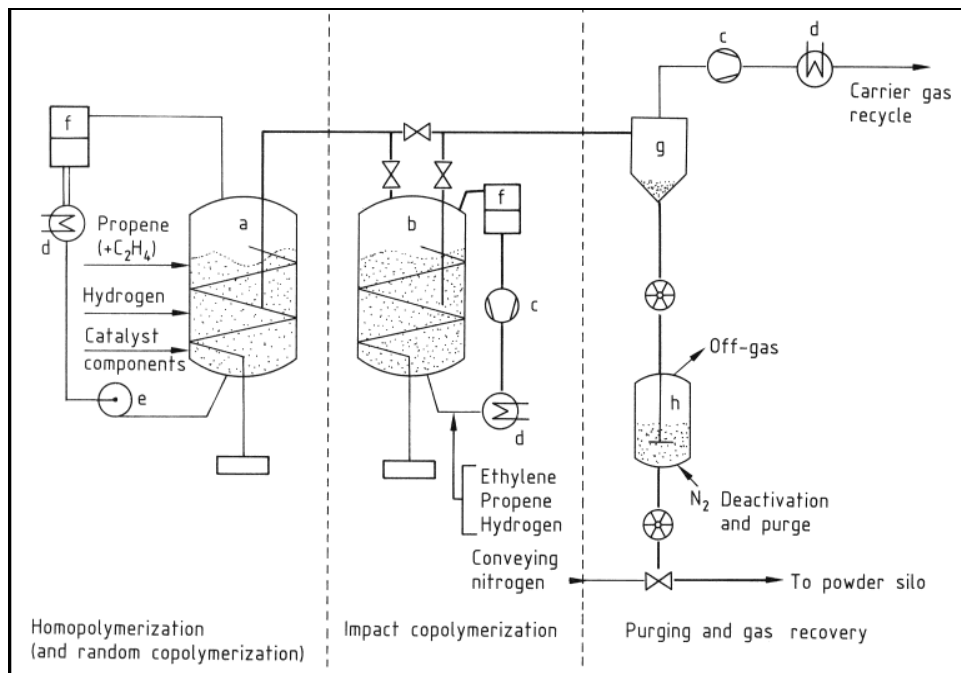


Figure 3.16: Flow diagram of the polypropylene vertical reactor gas phase process [15, Ullmann, 2001]

- A) primary reactor
- B) copolymeriser
- C) compressors
- D) condensers
- E) liquid pump
- F) filters
- G) primary cyclone
- H) deactivation/purge

3.2.5.3.3 Gas phase process in a horizontal reactor

This process uses a horizontally stirred reactor instead of the vertical helical agitator of the process described in Section 3.2.5.3.2. The condensed recycled monomers are sprayed into the top of the reactor provide cooling, while uncondensed monomers and hydrogen injected into the base maintain the gas composition. Figure 3.17 also includes a deactivation and purge step (b) similar to the previously described processes (Spheripol, Hypol, vertical reactor gas phase). All these processes, including the horizontal reactor gas phase, use 4th generation catalysts.

The inventors claim that their reactor achieves some degree of plug flow, roughly equivalent to that of two to three stirred tank reactors in series.

As with the vertical gas phase process, this process was also developed with a second reactor in series for impact copolymer production. In this case, ethylene is added to the second reactor.

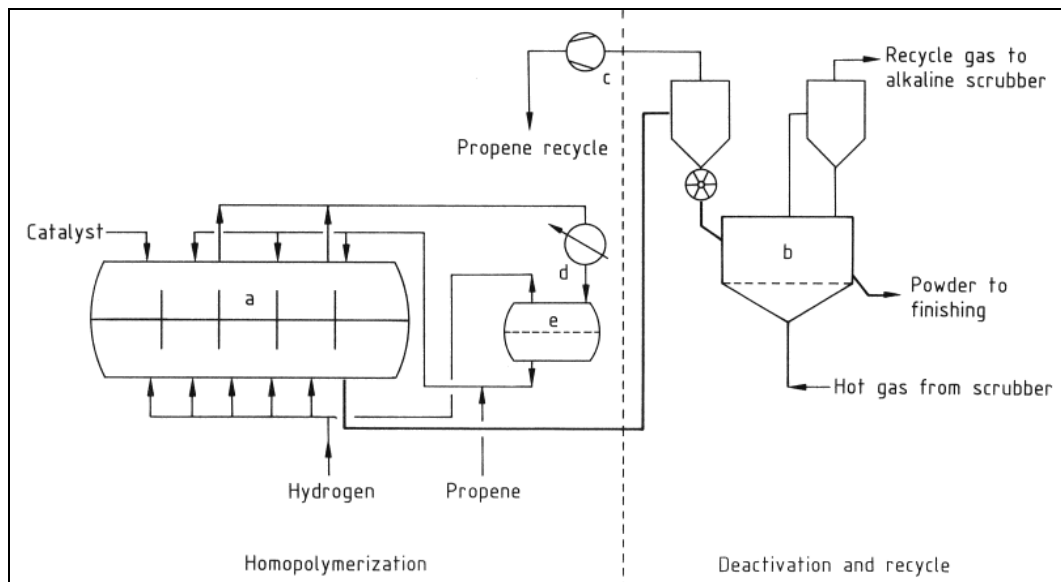


Figure 3.17: Flow diagram of the polypropylene horizontal reactor gas phase process
[15, Ullmann, 2001]

- A) horizontal reactor
- B) fluidised bed deactivation
- C) compressor
- D) condenser
- E) hold/seperator tank

3.2.5.3.4 Technical parameters

Process	Suspension	Gas phase
Reactor temperature	60 - 80 °C	70 - 90 °C
Reactor pressure	2 - 5 MPa	2 - 4 MPa
Residence time in reactor	2 h (Spheripol)	-
Diluent	Liquid monomer	-
Max. capacity	300 kt/yr	300 kt/yr

Table 3.8: Technical parameters of PP

3.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte

[2, APME, 2002]

In diesem Abschnitt zeigen die Emissions- und Verbrauchswerte für Polyolefinanlagen den Gesamtdurchschnitt, den Durchschnitt der besten Anlagen (Top 50%) sowie das dritte und vierte Quartil für die Anlagen, für die Angaben geliefert wurden, und folgen dem in Figure 3.18 dargestellten Schema.

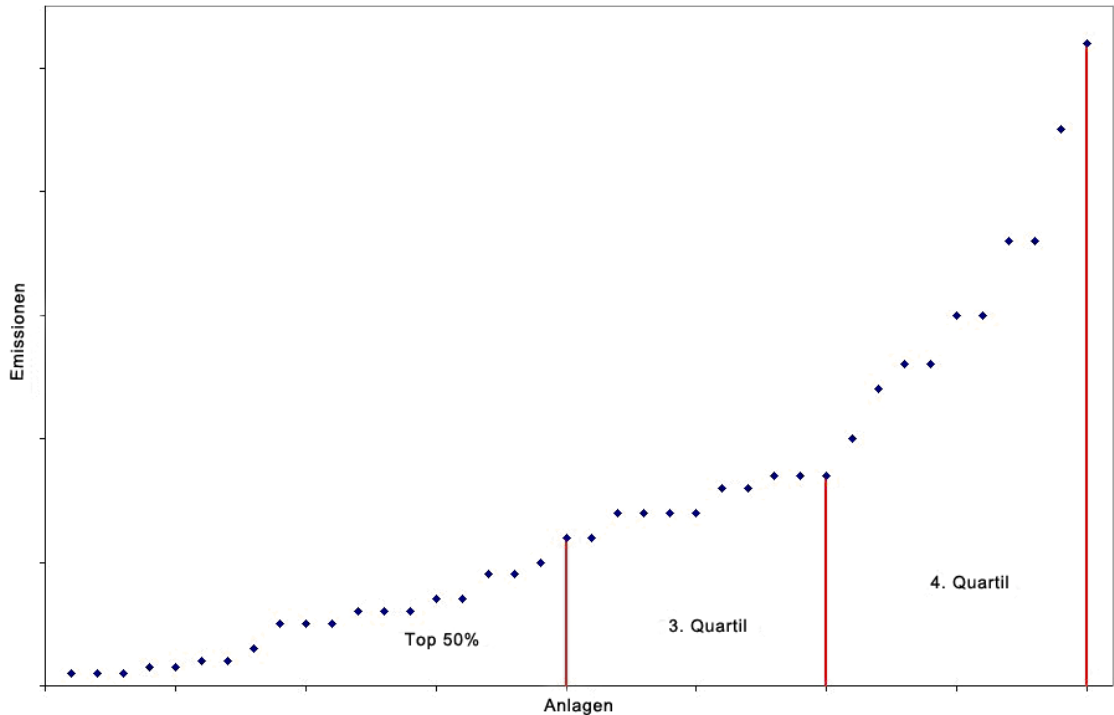


Figure 3.18: Interpretationsschema für die Emissions- und Verbrauchsangaben in diesem Abschnitt

3.3.1 Polyethylen geringer Dichte (LDPE)

Die in Table 3.9 wiedergegebenen Emissions- und Verbrauchswerte beziehen sich auf 27 Anlagen, für die Daten angegeben wurden. Das Durchschnittsalter dieser Anlagen beträgt 25 Jahre und die durchschnittliche Kapazität betrug 1999 166 kt pro Jahr.

Die Angaben zu VOC-Emissionen umfassen sowohl Punktquellen wie diffuse Emissionen, welche nach der US EPA-21-Methode berechnet wurden [48, EPA, 1989]. Andere standardisierte Berechnungsansätze wie die des VDI führen zu abweichenden Ergebnissen und sind somit nicht vergleichbar.

LDPE Leistungsvergleich 1999	Europäischer Durchschnitt	Mittelwert Top 50 %	Mittelwert Drittes Quartil	Mittelwert Viertes Quartil
Monomerverbrauch ¹	1018	1005	1018	1044
Direkter Energiebedarf ²	1075	720	1225	1650
Primärenergiebedarf ³	2600	2070	2750	3500
Wasserbedarf ⁴	2.9	1.7	2.8	5.2
Staubemission ⁵	31	17	29	61
VOC-Emission ⁶	2400	1270	2570	4530
CSB-Emission ⁷	62	19	60	150
Inerte Abfälle ⁸	1.1	0.5	1	2.2
Gefährliche Abfälle ⁹	4.6	1.8	5	9.8

1. Monomerverbrauch in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t).
2. Direkte Energie in kWh pro Tonne Produkt (kWh/t). Die direkte Energie bezeichnet die bezogene, eingespeiste Energie.
3. Primärenergieverbrauch in kWh pro Tonne Produkt (kWh/t). Der Primärenergieverbrauch bezeichnet den auf fossilen Brennstoff zurückgerechneten Verbrauch. Für die Berechnung des Primärenergieverbrauchs wurden folgende Wirkungsgrade angesetzt: 40 %, für elektrischen Strom und 90 %, für Dampf. Die große Differenz zwischen dem direkten Energieverbrauch und dem Primärenergieverbrauch ist auf den großen Anteil elektrischer Energie bei LDPE-Prozessen zurückzuführen.
4. Wasserverbrauch in m³ pro Tonne Produkt (m³/t)
5. Staubemissionen in Gramm pro Tonne Produkt (g/t). Berücksichtigt sämtliche Staubwerte wie von den Betreibern angegeben.
6. VOC-Emissionen in Gramm pro Tonne Produkt (g/t). VOC umfasst alle Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen einschließlich diffuser Emissionen.
7. CSB-Emissionen ins Gewässer in Gramm pro Tonne Produkt (g/t)
8. Inerte Abfälle (zur Deponierung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)
9. Gefährliche Abfälle (zur Behandlung oder Verbrennung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)
10.

Table 3.9: Emissions- und Verbrauchswerte von LDPE-Anlagen

3.3.2 LDPE-Copolymere (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA))

Die EVA-Copolymere sind wegen der hohen Konzentration an Vinylacetat (VA), die im Prozessgas für die Herstellung der Zielprodukte benötigt wird, abluftseitig von besonderer Bedeutung.

Die EVA-Copolymere werden im allgemeinen in Hochdruckprozesslinien niedriger Kapazität, gewöhnlich circa 20 – 100 kt pro Jahr, produziert, um die im Vergleich zu den LDPE-Homopolymeren kleineren und stärker unterteilten Absatzmärkte zu bedienen.

Die VOC-Emissionen von EVA-Copolymer-Produktionslinien sind gewöhnlich höher als von Reaktorlinien für Homopolymere, da das VA-Monomer eine höhere Löslichkeit im Polymer aufweist. Die Entfernung des VA-Monomer aus dem Polymer wird durch die langsamere Diffusion im Copolymer behindert. Bei Ethylen-Homopolymeren wird während der gewöhnlichen Entgasungsdauer (8 - 10 Stunden) mehr als 90 % des Ethylens aus dem Polymer entfernt. Bei ähnlichen Entgasungszeiten werden nur 60 % des restlichen VA entfernt, womit ein beträchtlicher Anteil des VA im Polymer verbleibt, der vergleichbar ist mit der Anfangskonzentration des Ethylens im Produkt unmittelbar nach Pelletierung. Die größere Anfangskonzentration von VA im Polymer und die wesentlich langsamere Diffusion aus dem Polymer erfordern beträchtlich (drei- bis vierfach) längere Entgasungszeiten. Dies bewirkt letztendlich eine niedrige VA-Konzentration im Abgas des Entgasungstanks, womit die Behandlung durch thermische Nachverbrennung wegen des niedrigen Brennwertes und der damit notwendigen Zugabe von Brennstoff in die Verbrennung unattraktiv wird. Copolymere, die auf hoch reaktiven Comonomeren (z.B. Acrylsäure, Acrylate) aufbauen, weisen im Allgemeinen keine hohen Comonomer-Restkonzentrationen im Produkt auf.

Der Strom- und Monomerverbrauch fällt wegen der begrenzten maximalen Umsetzung zum Polymer und dem beschränkten Temperaturbereich im Copolymerisationsverfahren im Vergleich zu den Werten bei LDPE-Homopolymeren höher aus. Die sonstigen Leistungsdaten für die EVA-Copolymerproduktion sowie Wasser, Abwasser und feste Abfälle sind vergleichbar mit denen des Homopolymer-Prozesses. Table 3.10 zeigt Emissions- und Verbrauchswerte pro Tonne EVA-Copolymer.

	Einheit	Emission/Verbrauch
Monomerverbrauch	kg	1020
Direkter Stromverbrauch	kWh	1250
Wasserbedarf	m ³	2,8
Staubemission	g	29
VOC-Emission	g	4470*
CSB-Emission	g	70
Inerte Abfälle	kg	1,3
Gefährliche Abfälle	kg	5
(*) abhängig von der VA-Konzentration. Der angegebene Wert bezieht sich auf ein Copolymer, das 18 Gew.-% VA enthält.		

Table 3.10: Emissions- und Verbrauchswerte pro Tonne EVA-Copolymer

3.3.3 Polyethylen hoher Dichte (HDPE)

Die in 3.11 angegebenen Werte berücksichtigen nicht abweichende Produkteigenschaften wie z.B. beim bimodalen Polyethylen oder bei extrem hochmolekularen Polymeren, die zu starken Abweichungen beim Energie- und Wasserbedarf führen können.

HDPE Leistungsvergleich 1999	Europäischer Durchschnitt	Durchschnitt Top 50 %	Durchschnitt Drittes Quartil	Viertes Quar- til
Monomerverbrauch ¹	1027	1008	1024	1066
Direkter Energie- verbrauch ²	700	570	720	940
Primärenergiebedarf ³	1420	1180	1490	1840
Wasserbedarf ⁴	2,3	1,9	2,3	3,1
Staubemission ⁵	97	56	101	175
VOC-Emission ⁶	2300	650	2160	5750
CSB-Emission ⁷	67	17	66	168
Inerte Abfälle ⁸	2,8	0,5	2,3	8,1
Gefährliche Abfälle ⁹	3,9	3,1	3,9	5,6

1. Monomerverbrauch in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t). Der hohe Durchschnittswert wird durch wenige Anlagen im 4th Quartil verursacht.

2. Direkte Energie in kWh pro Tonne Produkt (kWh/t). Die direkte Energie bezeichnet die bezogene, eingespeiste Energie.

3. Primärenergie in kWh pro Tonne Produkt (kWh/t). Die Primärenergie ist der auf den Einsatz fossiler Brennstoffe rückbezogene Energiebedarf. Für die Berechnung der Primärenergie wurden folgende Wirkungsgrade zu Grunde gelegt: Elektrischer Strom: 40 % und Dampf: 90 %

4. Wasserverbrauch in m³ pro Tonne Produkt (m³/t)

5. Staubemission in Gramm pro Tonne Produkt (g/t). Berücksichtigt sämtliche Staubwerte wie von den Betreibern angegeben. Die Staubemissionen stammen hauptsächlich aus der Pulvertrocknung vor Extrusion.

6. VOC-Emission in Gramm pro Tonne Produkt (g/t). VOC umfasst alle Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen einschließlich diffuser Emissionen.

7. CSB-Emissionen ins Gewässer in Gramm pro Tonne Produkt (g/t)

8. Inerte Abfälle (zur Deponierung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)

9. Gefährliche Abfälle (zur Behandlung oder Verbrennung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)

3.11: Emissions- und Verbrauchswerte von HDPE-Anlagen

Zusätzlich wurden von einem Mitgliedstaat folgende Werte berichtet (3.12):

	Einheit	Emission
VOC	g/t	640 - 670
Staub	g/t	16 - 30
Abfälle	kg/t	5

Table 3.12. Emissionswerte von HDPE-Anlagen in Deutschland
[27, TWGComments, 2004]

3.3.4 Lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE)

Die in Table 3.13 wiedergegebenen Emissions- und Verbrauchswerte beziehen sich auf 8 Anlagen, für die Daten angegeben wurden. Das Durchschnittsalter dieser Anlagen beträgt 10 Jahre und die durchschnittliche Kapazität betrug 1999 200 kt pro Jahr.

LLDPE Leistungsvergleich 1999	Europäischer Durchschnitt	Durchschnitt Top 50 %	Durchschnitt Drittes Quartil	Durchschnitt Viertes Quartil
Monomerverbrauch ¹	1026	1015	1031	1043
Direkter Energiebedarf ²	680	580	655	890
Primärenergiebedarf ³	1150	810	1250	1720
Wasserbedarf ⁴	1,8	1,1	1,9	3,3
Staubemission ⁵	27	11	28	58
VOC-Emission ⁶	730	180 - 500	970	1580
CSB-Emission ⁷	68	39	69	125
Inerte Abfälle ⁸	1,3	1,1	1,3	1,7
Gefährliche Abfälle ⁹	2,7	0,8	2,2	6,9

1. Monomerverbrauch in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t).
2. Direkte Energie in kWh pro Tonne Produkt (kWh/t). Die direkte Energie bezeichnet die bezogene, eingespeiste Energie.
3. Primärenergie in kWh pro Tonne Produkt (kWh/t). Die Primärenergie ist der auf den Einsatz fossiler Brennstoffe rückberechnete Energieverbrauch. Für die Berechnung der Primärenergie wurden folgende Wirkungsgrade zu Grunde gelegt: Elektrischer Strom: 40 % und Dampf: 90 %
4. Wasserverbrauch in m³ pro Tonne Produkt (m³/t)
5. Staubemissionen in Gramm pro Tonne Produkt (g/t). Berücksichtigt sämtliche Staubwerte wie von den Betreibern angegeben.
6. VOC-Emission in Gramm pro Tonne Produkt (g/t). VOC umfasst alle Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen einschließlich diffuser Emissionen. Die VOC-Emission ist abhängig von der Art des Comonomers (180 ppm bei C4 und 500 ppm bei C8).
7. CSB-Emissionen ins Gewässer in Gramm pro Tonne Produkt (g/t)
8. Inerte Abfälle (zur Deponierung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)
9. Gefährliche Abfälle (zur Behandlung oder Verbrennung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)

Table 3.13: Emissions- und Verbrauchswerte von LLDPE-Anlagen

3.3.5 Polypropylen (PP)

Für die Herstellung von PP wurden keine Emissions- und Verbrauchswerte berichtet. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass sie denen vergleichbarer PE-Prozesse entsprechen.

Vergleichbare PP-Verfahren sind:

- Der herkömmliche PP-Suspensions(Slurry)-Prozess mit dem HDPE-Slurry-Prozess
- Der PP-Gasphasenprozess mit der Herstellung von LLDPE
- Der PP-Suspensions-(in Masse)- Prozess mit einem modernen PE-Gasphasenprozess.

In Bezug auf die Energieeffizienz der PP- und PE-Prozesse ist zu beachten, dass der Energieverbrauch in starkem Maße mit der Art der hergestellten Polymere verbunden ist. Beispielsweise braucht man für schlagzähe PP-Copolymere genauso wie für bimodales PE zwei oder mehr Reaktoren, die zu einem höheren Verbrauch in Bezug auf die gesamte Reaktoreinheit führen. Ebenso braucht man bei extrem hochmolekularen Polymeren wesentlich mehr Energie in der Extrusionseinheit. Für einen vorgegebenen Prozess können typbedingte Unterschiede der Polymereigenschaften zu einer Differenz von bis zu 20 % bei dem Energieverbrauch der einzelnen Anlagen führen. Der Energiebedarf von Suspensions-PP-Prozessen (Slurry (Lösemittel) oder Masse (verflüssigtes Monomer)) ist vergleichbar mit dem HDPE-Slurry-Prozess.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Art des Prozesses und der Produktanforderungen fallen die Energie- und VOC-Werte bei der Filmkondensatorherstellung höher aus.

Die Angaben zum Monomerverbrauch beim HDPE-Prozess und beim Polypropylenprozess unterscheiden sich geringfügig wegen der wechselnden Reinheit des in den Polypropylenanlagen eingesetzten Monomermaterials.

Zusätzlich werden die Emissions- und Verbrauchswerte eines vorgegebenen Prozesses durch die Herstellung von Spezialprodukten beeinflusst.

3.3.6 Ökonomische Parameter bei der Polyethylenherstellung

Table 3.14 vermittelt einen Überblick über die Produktionskosten für Polyethylen bei den beschriebenen Produktionsprozessen. Alle Angaben wurden für die unterschiedlichen Prozesse standardisiert, indem für das Ausgangsmaterial gleichermaßen sowohl bei Ethylen als auch bei Buten-1 600 US-\$/t angesetzt wurden. Wie zu sehen, beträgt der Anteil des Ausgangsmaterials an den Kosten bei allen Verfahren ungefähr 80 %. Alle verwendeten Angaben basieren auf ChemSystem-Werten (1996/97 bei LDPE und LLDPE, 1999/2000 bei HDPE) für neue Großanlagen.

Produkt	LDPE	LLDPE	LLDPE	HDPE	HDPE	HDPE
Technologie	Röhrenreaktor	Gasphase	Lösung	Gasphase	Slurry Schleifenreaktor	Slurry Kessel
Comonomer	Ohne	Buten-1	Buten-1	Buten-1	Buten-1	Buten-1
Katalysator/Initiator	Peroxid	Ziegler - Natta	Ziegler - Natta	Ziegler - Natta	Ziegler - Natta	Ziegler - Natta
Kapazität (kt/a)	300	250	250	200	200	200
Gesamtinvestition (Mio US-\$)	141	105 - 114	154	90 - 97	108	121 - 138
Produktionskosten (US-\$/t)						
Monomer + Comonomer	597	603	600	603	600	600
Andere Einsatzstoffe	18	36	36	30	30	30
Betriebsmittel	25	20	28	22	30	28
Variable Kosten	640	659	664	655	660	658
Direkte Kosten	17	17	21	20	21	23
Gemeinkosten	17	17	22	19	21	24
Gesamtkosten	674	693	707	694	702	705
Abschreibung	59	55	77	59	68	81
Gesamte Produktionskosten	733	748	784	753	770	786

Table 3.14: Wirtschaftliche Parameter bei der Polyethylenproduktion

4 POLYSTYRENE

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

4.1 General information

Polystyrene belongs to the group of standard thermoplastics that also includes polyethylene, polypropylene, and polyvinyl chloride. Because of its special properties, polystyrene can be used in an extremely wide range of applications.

Styrene was first isolated in 1831 by Bonastre from the resin of the amber tree. In 1839, E. Simon, who also first described the polymer, gave the monomer its name. Around 1925, the development of an industrial production process for polystyrene (the molecular structure shown in Figure 4.1) began; this work achieved success in Germany in 1930. In the United States, polystyrene was first produced on a commercial scale in 1938.

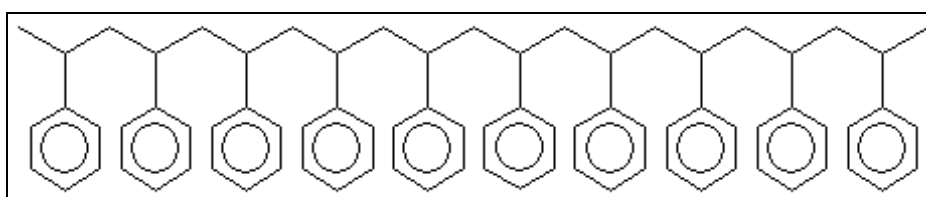


Figure 4.1: Molecular structure of polystyrene

Polystyrene is consumed at a rate of 16.7 Mt/yr worldwide, out of which 4.2 Mt/yr is used in Europe. The average growth rate of polystyrene consumption is 4 % worldwide and only 2.4 % in Europe. The annual polystyrene usage including the export demand of world regions in 2000 is listed in Table 4.1.

Region/year	1980	1990	2000
Western Europe	1.6	2.5	3.7
Eastern Europe	0.1	0.2	0.5
NAFTA	1.3	2.3	4.1
Asia Pacific	1.7	3.5	6.8
South America	0.5	0.5	0.6
Africa and Western and Middle Asia	0.1	0.3	1
World	5.3	9.3	16.7

Table 4.1: Development of worldwide polystyrene usage in Mt/yr

In practice, three different types of polystyrene are distinguished. The transparent and brittle polymer is called general purpose polystyrene (GPPS), the white, non-shiny but relatively flexible, rubber modified polystyrene is called (high) impact polystyrene (IPS or HIPS). Expandable or foam polystyrene (EPS) is the third group to distinguish here due to its different production techniques.

4.1.1 General purpose polystyrene (GPPS)

GPPS is a hard, transparent material with a high gloss. It is most commonly described as general purpose (GP) polystyrene but terms such as standard polystyrene, normal polystyrene, clear polystyrene, or styrene homopolymer are also in use. In this section, the definition polystyrene (PS) moulding material is used according to ISO 1622-2. Below 100 °C PS moulding materials solidify to give a glasslike material with adequate mechanical strength, good dielectric properties, and resistance towards a large number of chemicals for many areas of application. Above its softening point, clear polystyrene softens and allows the resin to be readily processed by common industrial techniques such as injection moulding or extrusion.

PS moulding material may contain small quantities of lubricants (internally or externally) to help process the resin for end usage. The addition of antistatic agents, UV stabilisers, glass fibres, or colourants via compounding is also common.

GPPS offers excellent transparency, mouldability and heat stability with low specific gravity – which allows the injection moulding or extruding of very economic specimens. There are varieties of grades available with a wide range of choices to match the needs of the consumers. The main application areas are disposable cups, small containers, disposable kitchen utensils, cosmetic cases, dust covers for electronic equipment, coatings for gloss papers, refrigeration trays, CD and jewel boxes, medical pipettes, petri dishes and meat trays.

4.1.2 High impact polystyrene (HIPS)

The mechanical properties of the relatively brittle PS moulding materials can be considerably improved by adding rubbers, i.e. polybutadiene. High impact polystyrene is also known as toughened PS or rubber-modified PS; ISO 2897-2 defines it as impact resistant polystyrene (IPS). Early production processes for HIPS were based on mixing PS moulding materials with a rubber component. Polymerisation of styrene in the presence of polybutadiene is, however, much more effective. A two-phase system is formed due to the immiscibility of polystyrene and polybutadiene. Polystyrene forms the continuous phase (matrix) and polybutadiene does the disperse phase (rubber particle). The rubber particles contain small inclusions of polystyrene. The rubber particles in HIPS generally have a diameter of 0.5 – 10 µm. They, therefore, scatter visible light and the transparency of the PS moulding materials is lost. Figure 4.2 shows the structure of HIPS containing the polystyrene and polybutadiene chains. The additives commonly used with moulding PS grades can also be compounded into HIPS. In addition, antioxidants are used for rubber stabilisation and flame-retardants are added for special PS applications.

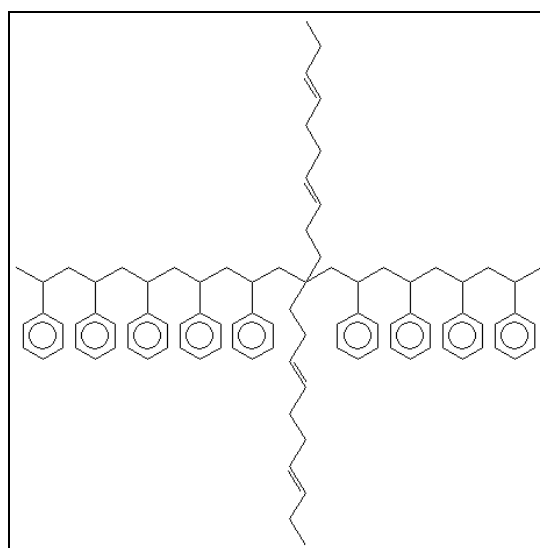


Figure 4.2: Molecular structure of high impact polystyrene

High impact polystyrene (HIPS) has many uses and applications because of its ease of processing, low cost and high performance. It is converted to products by injection moulding, extrusion and thermoforming. Major end uses include packaging, disposable containers and cups, consumer electronics, razors, audio and video cassettes, TV cabinets, refrigeration liners, computer housings, and toys. HIPS is also used to make engineering resin blends with polyphenylene oxide for the automotive industry.

Table 4.2 shows the main polystyrene production (GPPS and HIPS) in the EU-15 in 2000.

	/yr	tions
A		K, ES
B		E, ES
C		R, SE
D		NL, EL, UK
E		BE
F		NL

Table 4.2: PS (GPPS + HIPS) producers in EU-15 in 2000

4.1.3 Expandable polystyrene (EPS)

The techniques used for the production of expandable polystyrene (EPS) beads and their processing to expanded polystyrene foams were developed at the end of the 1940s by BASF who marketed the new raw material under the trade name Styropor. Due to licensing and the expiry of patents, other raw material manufacturers and trade names have appeared. Expandable polystyrene is produced by suspension polymerisation of styrene with the addition of blowing agents; the resulting polymer beads are then sieved into various bead sizes. Depending on the end use, different coatings may be applied.

In their final form, EPS foams contain about 95 % air by volume. The most important product properties of EPS foams are their excellent thermal insulation, good strength and shock absorption even at low densities. The major applications of lightweight rigid EPS foam in Europe are in the construction industry, as thermal insulation for walls, cavities, roofs, floors, cellars and foundations. Boards, either cut to shape from blocks or contour-moulded at densities typically ranging from 10 – 50 kg/m³, are used either as such or in combinations with other building materials, to manufacture laminated elements, sandwich panels, etc. The success of EPS foam as a packaging material is based upon overall properties as well as its cost-effectiveness. Moulded boxes are equally suitable for packing highly sensitive instruments, fragile glass, ceramic products and heavy machine parts, as well as for perishable food such as fish, fruit and vegetables. EPS packaging has contributed to outstanding savings by reducing damage, shipping weight and labour costs.

Table 4.3 shows the main EPS producers in the EU-15 in 2000.

er	/yr	
A		
B		
C		
D		
E		K
F		
G		
H		

Table 4.3: EPS producers in the EU-15 in 2000

4.2 Applied processes and techniques in the production of polystyrene

4.2.1 Process overview

The process of producing polystyrene requires one reactor or a series of reactors controlled by a set of parameters such as temperature, pressure, and conversion rate. The process requires the addition of several raw materials, i.e. solvent, initiator (optional), and chain transfer agents, into the reactors under well-defined conditions. The reaction heat is removed by transfer to the new incoming feed and/or by the evaporation of solvent and/or by heat transfer medium, i.e. circulating oil.

The crude product coming out of the reactor train has a solid content of between 60 and 90 %. To remove the unconverted monomer and solvent from the crude product, it is heated to about 220 – 260 °C and led through a high vacuum. This is called the devolatilisation step and can have one or two stages. Finally, the cleaned, high purity polymer is granulated. The monomer and solvent are stripped in the devolatilisation section and recycled within the process.

4.2.1.1 Chemistry of polystyrene production

When styrene is polymerised, polystyrene is formed. The polymerisation of styrene is a chain growth reaction and it is induced by any known initiation techniques such as heat, free radical, anionic or cationic addition. The product polystyrene is a white polymer with high clarity and good physical and electrical properties.

During polymerisation, the vinyl bond of the styrene molecule disappears and ~ 710 kJ/kg heat is released (equivalent to the heat of hydrogenation of the double bond). The density increases from 0.905 g/cm³ of the pure monomer to 1.045 g/cm³ of the pure polymer and is a linear function to the conversion. The molecular weight increases from 104 g/mole of the monomer to values between 200000 and 300000 g/mole of the polymer.

Five different chemical reactions are responsible for converting a monomer to a polymer. These steps are:

- initiation to form radicals
- initiation of chains
- propagation or chain growth
- chain transfer
- termination of the active chain ends.

4.2.1.1.1 Initiation

Styrene is able to undergo spontaneous polymerisation by heat. Styrene can generate enough free radicals when ample heat is applied. These radicals then participate in the propagation steps with an excess amount of styrene monomers to form high molecular weight polymers at high conversion rates.

An alternative method of initiating styrene polymerisation depends on the addition of free radical generators. Various catalysts are used at different temperatures depending on their rates of decomposition, but only peroxides are used extensively in industrial production processes. Other classes of initiators are usually either not readily available or not stable enough under the conditions of styrene polymerisation.

4.2.1.1.2 Propagation

Figure 4.3 shows the mechanism of propagation in a radical polystyrene polymerisation. When there is an excess of monomer, the addition of styrene to the chain ends is repeated and polymer chains are formed. The composition of the polymer chain mostly depends on temperature and time.

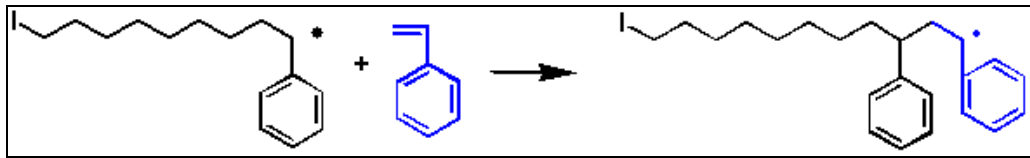


Figure 4.3: Chain propagation in the polystyrene process

4.2.1.1.3 Chain transfer

During the chain transfer, active radicals are exchanged between the growing chain and the chain transfer agent. This results in the deactivation of the growing chain. The radical is then carried forward by the now decomposed chain transfer agent and will start another polymer chain. Chain transfer agents are widely used in the production of polystyrene to regulate the length of the polymer chain and consequently the melt flow of the finished product. The most commonly used chain transfer agents are various mercaptan derivatives.

4.2.1.1.4 Termination

During termination, the active free radicals disappear by reacting with another radical and, therefore, they form either inactive entities or unsaturated bonds at the end of the chain. The termination of radicals is an extremely rapid reaction and requires little or no activation energy.

4.2.1.2 Raw materials

4.2.1.2.1 Styrene

Pure styrene is clear and any colour formation is normally caused by contamination, such as metal rust. Styrene has the outstanding capacities in order for it to be polymerised readily through a variety of methods and to be copolymerised with a large variety of other monomers (acrylates, methacrylates, acrylonitrile, butadiene and maleic anhydride). Therefore, the greatest concern during storage of styrene is the prevention of self-polymerisation which is a runaway reaction. The most important factors in maintaining a long shelf life for styrene are: low temperatures, adequate inhibitor levels, correct construction materials for storage and handling equipment, and good basic housekeeping.

To inhibit polymer formation and oxidative degradation during shipment and subsequent storage, an inhibitor TBC (4-tert-butylcatechol), is added. TBC prevents polymerisation by reacting with oxidation products (peroxides forming free radicals) in the presence of a small amount of oxygen. The inhibitor level must be maintained above a minimum concentration at all times which is 4 to 5 ppm. The standard level of TBC is 10 to 15 ppm.

4.2.1.2.2 Free radical initiators

Free radical initiators are used to either improve line productivity, by creation of radicals at a lower temperature than thermal initiation and/or to improve the quality of HIPS. During styrene polymerisation, organic peroxides are usually used at less than 1000 ppm of concentration.

4.2.1.2.3 Chain transfer agents

The chain transfer process is defined as one in which ‘the active centre is transferred from one polymer molecule to another molecule, leaving the former inactive and endowing the latter with the ability to add monomers successively’. The molecule to which the activity is transferred is the chain transfer agent. The function of the chain transfer is to reduce (‘regulate’) the molecular weight of the polymer. The most common chain transfer agents are TDM (t-dodecyl mercaptan) or NDM (n-dodecyl mercaptan).

4.2.1.2.4 Stabilisers

Antioxidants are generally used to protect polymers against degradation (chain breakage) caused by a reaction with atmospheric oxygen. At continuous bulk polymerisation conditions, when rubber is not present, the use of stabilisers in GPPS synthesis is not necessary. When HIPS is produced, the lifetime of the incorporated rubber particles is extended by adding antioxidants.

4.2.1.2.5 Internal lubricants and mould release agents

Due to the high molecular weight of the polystyrene matrix, the flowability and processability of PS require the addition of either external or internal lubricants. The most commonly used internal lubricants, mineral oils, are added either during polymerisation or at the later phase of the finishing section of the production lines. The concentration of mineral oils is between 0 – 8 % in PS.

Mould release agents, up to 0.2 %, can also be added into the polymerisation process. Zinc stearate is the most widely used mould release agent. External lubricants can be added during or after the finishing process during PS production. The most common external lubricants are N-N' ethylene bis stearamide and polyethylene glycol 400.

4.2.1.2.6 Dyes

A few ppm of blue dye are added to GPPS to control the colour of the polymer. Dyes are generally dissolved in styrene during the feeding preparation and fed to the polymerisation train.

4.2.1.2.7 Rubber

The main difference between the GPPS and HIPS process is the addition of rubber to the feed system. Rubbers are solid like materials with colourless or with white/transparent colour. Most commonly, two different grades of polybutadiene-based rubbers are applied: low/medium and high cis rubbers. The dissolved rubber is added at the beginning of the polymerisation process. The final concentration of the rubber in finished HIPS is up to 15 %.

4.2.2 General purpose polystyrene (GPPS) process

4.2.2.1 Process description

Raw materials like styrene (potentially purified), and processing aid are fed into the reactor(s). The reactor train usually includes continuous stirred tank reactors (CSTR) and/or plug flow reactors (PFR).

Styrene itself acts as the solvent of the reaction. Moreover, up to 10 % ethyl benzene may be added to ensure better reaction control. The reactors' temperatures are controlled at between 110 and 180 °C. The reaction pressure is up to 1 MPa in the case of a PFR and at atmospheric or sub-atmospheric pressure in the case of a CSTR.

Additional chemicals are added into the feed stream or into the reactors. At the end of the reactor train, the styrene monomer conversion reaches 60 – 90 % of solid polystyrene product. The process flow then goes through a devolatilisation section where it faces one or two flashes (one or two devolatilisation vessels) to separate the polymer from the unreacted species. The devolatilisers are operated at high temperatures (220 – 260 °C) and under high vacuums (<40 mbar).

Between the two devolatilisation steps, an injection of water (stripping) can be added to improve monomer removal. After condensation, unreacted styrene and ethyl benzene are recycled to the feed line, either directly using a recycle loop or through a storage tank. A purge of undesirable components is carried out on this stream.

The melted polymer is then transferred through a dye head to obtain strands that are cut (dry or underwater) by pelletisers. After drying, the pellets are discharged in a pneumatic conveyor and then stored in silos for packaging and/or shipping in bulk.

A tabulated summary of the GPPS process is shown in Table 4.5.

A flow diagram of the GPPS process is shown in Figure 4.4.

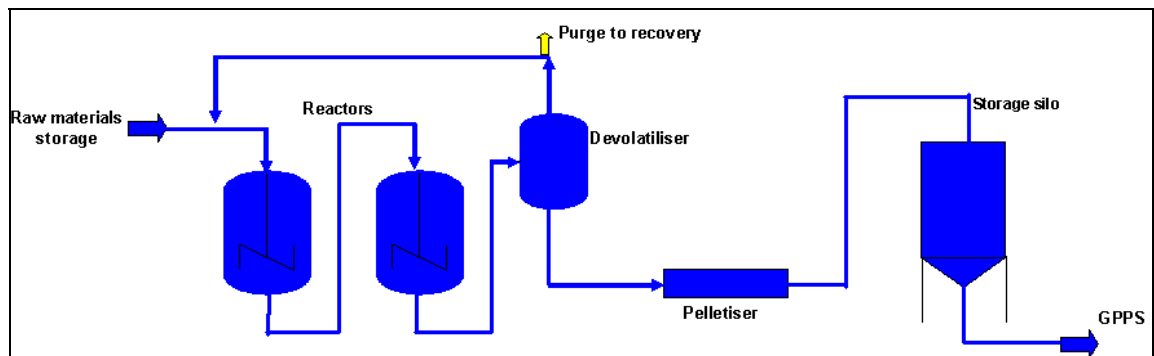


Figure 4.4: Flow diagram showing the GPPS process

4.2.2.2 Technical parameters

Product type	General purpose polystyrene
Reactor type	Continuous stirred tank reactors and/or plug flow reactors
Reactor dimensions	5 - 120 m ³
Polymerisation type	Radical polymerisation
Polymerisation pressure	Up to 1 MPa
Polymerisation temperature	110 - 180 °C
Diluents	Styrene, ethylbenzene
Catalyst	None or organic peroxides
Additives	White oil, chain-transfer agents, lubrication agents
Conversion	60 - 90 %

Table 4.4: Technical parameters of GPPS

	Preparation Step		Reaction Step	Final step			
	Storage	Purification (optional)	Reactors	Devolatilisation	Pelletiser	Storage	Packaging
Purpose	Raw materials storage	Removal of impurities	Polymerisation of styrene	Recovery of unreacted styrene and solvent	Formation of polystyrene pellets	Storage of bulk PS	Packaging of PS pellets
Inlet	Raw material	Styrene	Process feed solution	PS + unreacted species	Final PS	PS pellets	PS pellets
Outlet	Raw material	Styrene	PS + unreacted species	SM and diluent + PS	PS pellets	PS pellets	Packed PS pellets
Working	-	Continuous	Continuous	Continuous	Continuous	Batch/continuous	Batch/continuous
Capacity	From litres to tonnes	2 - 5 m ³	Up to 120 m ³	NR	NR	NR	NR
More details	NA	Exhausted absorbent removed or regenerated	CSTR and/or PFR in series. Possible addition of chemicals	Separation under vacuum. One or two vessels. Unreacted species are recycled	Pelletisers + dryers + classifiers + conveyors	NA	NA
Key parameters	Temperature	Colour of styrene	Temperature and/or pressure control	Temperature and pressure control. Water flow if stripping	Pellet size	Level control	Weight
Abbreviations							
GPPS	general purpose polystyrene	PFR	plug flow reactor	NR	not relevant		
CSTR	continuous stirred reactor	SM	styrene monomer	NA	not applicable		
		PS	polystyrene				

Table 4.5: Summary of the GPPS process

4.2.3 High impact polystyrene (HIPS) process

4.2.3.1 Process description

Generally, the process is very similar to the GPPS process. The main difference is the addition of the rubber component. Polybutadiene rubber received in the form of 35 kg bales is ground into small chips. These rubber chips are added to the dissolving tank by gravity or pneumatic conveyor. There, with strong agitation, the chips are dissolved in styrene to obtain a rubber solution that can contain up to 15 % of rubber.

The antioxidant is usually also added in the dissolving tank. In addition, other chemicals can be added there such as white oil, peroxides, recycled styrene, ethylbenzene or chain transfer agents. The dissolved mixture is then fed continuously to the reactor train where bulk polymerisation occurs. Chemicals not added in the dissolving tank are added into the feed stream or directly into the reactors.

The reactor train usually includes continuous stirred tank reactors (CSTR) and/or plug flow reactors (PFR). The styrene itself acts as the solvent of the reaction. Moreover, up to 10 % of ethylbenzene is added to ensure a better reaction control. The reactors' temperatures are between 110 and 180 °C. The pressure is up to 1 MPa in a PFR, whereas reactions in CSTR are carried out under atmospheric or sub-atmospheric pressure. At the end of the reactor train, the styrene monomer conversion reaches 60 - 90 % solid.

The process flow then goes through a devolatilisation section where it faces one or two flashes (one or two devolatilisation vessels) to separate the polymer from the unreacted monomers. The devolatilisers are operated at high temperature (220 – 260 °C) and under high vacuum (<40 mbar).

Between the two devolatilisation steps, an injection of water (stripping) can be added to improve monomer removal. After condensation, unreacted styrene and ethylbenzene are recycled to the feed line, either directly using a recycle loop or through a storage tank. A purge of undesirable components is carried out on this stream.

The melted polymer is then transferred through a dye head to obtain strands that are cut (dry or underwater) by pelletisers. After drying, the pellets are discharged in a pneumatic conveyor and afterwards stored in silos for packaging and/or shipping in bulk.

A tabulated summary of the HIPS process is shown in Table 4.7.

A flow diagram of the HIPS process is shown in Figure 4.5.

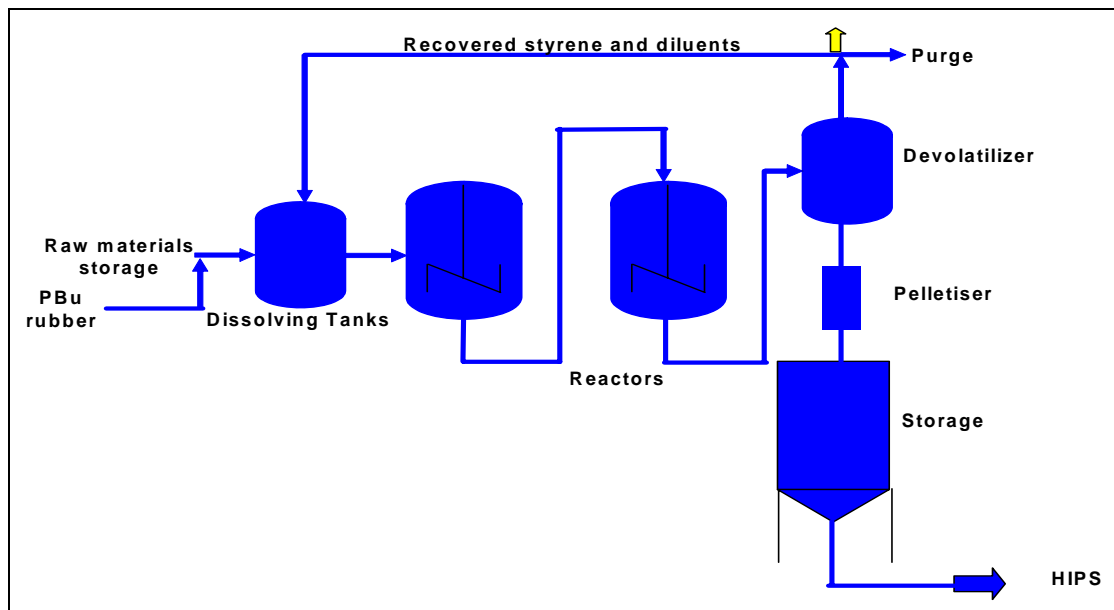


Figure 4.5: Flow diagram showing the HIPS process

4.2.3.2 Technical parameters

Product type	Medium and high impact polystyrene
Reactor type	Continuous stirred tank reactors and/or plug flow reactors
Reactor dimensions	3 - 50 m ³
Polymerisation type	Radical polymerisation
Polymerisation pressure	Up to 1 MPa
Polymerisation temperature	110 - 180 °C
Diluents	Styrene, ethylbenzene
Catalyst	None or organic peroxides
Additives	Polybutadiene, white oil, chain transfer agents, lubrication agents
Conversion	60 - 90 %

Table 4.6: Technical parameters of HIPS

	Preparation Step			Reaction Step	Final Step			
	Storage	Grinder	Dissolving system	Reactors	Devolatilisation	Pelletiser	Storage	Packaging
Purpose	Raw materials storage	PBu grinding for HIPS production	Dissolve PBu in styrene	Polymerisation of styrene	Recovery of unreacted styrene and solvent	Formation of polystyrene pellets	Storage of bulk PS	Packaging of PS pellets
Inlet	Raw material	Up to 35 kg bales	Raw materials + additives	Process feed solution	PS + unreacted species	Final PS	PS pellets	PS pellets
Outlet	Raw material	1 or 2 cm size chips	Process feed solution	PS + unreacted species	SM and diluent + PS	PS pellets	PS pellets	Packed PS pellets
Working	-	Batch/continuous	Batch/continuous	Continuous	Continuous	Continuous	Batch/continuous	Batch/continuous
Capacity	From litres to tonnes	NR	Up to 120 tonnes	Up to 50 m ³ per reactor	NR	NR	NR	NR
More details	NA	Storage of PBu + grinder + conveyor	Solution of PBu in styrene; addition of some chemicals	CSTR and/or PFR in series. Possible addition of chemicals	Separation under vacuum, one or two vessels. Unreacted species are recycled.	Pelletisers + dryers + classifiers + conveyors	NA	NA
Key Parameters	Temperature	Size of chips	Temperature, time, agitation	Temperature and/or pressure control	Temperature and pressure control. Water flow if stripping	Pellet size	Level control	Weight

Abbreviations							
PBu	polybutadiene rubber		PFR	plug flow reactor		NR	not relevant
HIPS	high impact polystyrene		SM	styrene, monomer		NA	not applicable
CSTR	continuous stirred reactor		PS	polystyrene			

Table 4.7: Summary of the HIPS process

4.2.4 Expandable polystyrene (EPS) process

4.2.4.1 Process description

Suspension polymerisation is still the mostly used process for large volume production of expandable polystyrene. It is a batch process that allows the conversion of styrene monomer into expandable polystyrene beads through radically initiated polymerisation. Typically, styrene is dispersed under agitation in the aqueous phase containing some suspension agents and/or protective colloids and some secondary ingredients such as electrolytes. Both organic and mineral suspension agent systems can be used. Organic peroxides are added to styrene prior to its dispersion into the water phase.

The polymerisation then follows a schedule that raises the temperature of the reaction mixture stepwise towards nearly total conversion of the monomer into the polymer. Pentane, a mixture of normal and isopentane, is added as a blowing agent during the course of the polymerisation.

The type and the quality of the suspension agent system and the reaction temperature profile are critical to ensure good suspension stability, bead size distribution and a high conversion rate. These parameters also influence the properties of the final product. An aliphatic brominated compound is specifically added for the production of flame-retardant grades.

At the end of the polymerisation, the suspension is cooled; the expandable polystyrene beads are separated by centrifugation, washed and then dried at a relatively low temperature of 35 °C.

Following this, the beads are then screened into several bead size fractions corresponding to the various commercial needs and applications. They are then coated to improve both processing characteristics and final performance of the product. Finally, these expandable polystyrene beads are packaged in containers or silos for shipment.

A tabulated summary of the EPS process is shown in Table 4.9.

A flow diagram of the EPS process is shown in Figure 4.6.

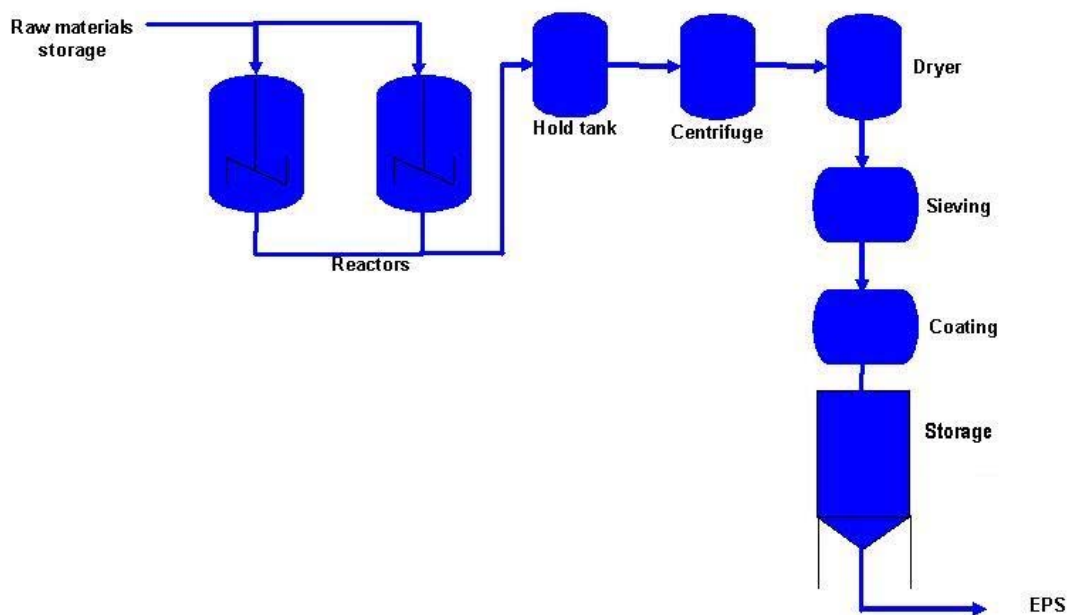


Figure 4.6: Flow diagram showing the EPS process

4.2.4.2 Technical parameters

Product type	Expandable polystyrene
Reactor type	Batch reactors
Reactor dimensions	20 - 100 m ³
Polymerisation type	Radical polymerisation in aqueous suspension
Polymerisation pressure	1 - 2 MPa
Polymerisation temperature	65 - 140 °C
Diluents	Styrene
Catalyst	Organic peroxides
Additives	Suspension agents, coating additives, brominated compounds
Conversion	>99 %

Table 4.8: Technical parameters of EPS

	Reaction Step		Final Step					
	Storage	Reactor	Centrifuge	Drying	Sieving	Coating	Storage	Packaging
Purpose	Raw materials storage	Polymerisation of styrene	Separation of slurry	Drying of beads	Size Separation of EPS beads	Coating surface of beads	Storage of bulk EPS	Packaging of EPS beads
Inlet	Raw material	Process feed solution	EPS + water + unreacted species	Moist EPS beads	Dry EPS beads	Dry and separate EPS beads	EPS beads	EPS beads
Outlet	Raw material	EPS + water	Moist EPS beads + water	Dry EPS beads	Dry and separated EPS beads	Dry, separated and coated EPS beads	EPS beads	Packed EPS beads
Working	Batch/continuous	Batch	Continuous	Continuous	Continuous	Batch/continuous	Batch/continuous	Batch/continuous
Capacity	From litres to tonne	Up to 100 m ³ per reactor	1 to 30 m ³ /h	NR	NR	NR	NR	NR
More details	NA	CSTR, possible addition of chemicals	Separates water from slurry	Flash dryer, fluid dryer	Several layers of sieves	CSTR	NA	NA
Key Parameter	Temperature	Temperature and/or pressure	Capacity, speed	Temperature, capacity, and residence time	Mesh size	Temperature, mixing efficiency	Level control	Weight

Abbreviations							
SM	Styrene monomer						
EPS	Expandable polystyrene	NR	not relevant				
CSTR	Continuous stirred reactor	NA	not applicable				

Table 4.9: Summary of the EPS process

4.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte

[3, APME, 2002]

4.3.1 Polystyrol für allgemeine Zwecke (GPPS)

Die in Tabelle 4.10 angegebenen Werte beziehen sich nicht auf eine bestimmte Technologie. Sie stehen für die unterschiedlichen Technologien, die in Europa zur Herstellung von GPPS eingesetzt werden. Die Differenzen zwischen den einzelnen Anlagen sind auf Unterschiede bei der eingesetzten Technologie, der technischen Ausstattung und der Betriebsweise zurückzuführen. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Emissions- und Verbrauchswerte bei der Herstellung von einer Tonne Produkt.

	Einheit	Mittelwert der Top 50 %	Europäischer Durchschnitt	Höchstwert
Luftseitige Emissionen				
Staub	g	2	4	7
VOC, gesamt	g	85	120	300
Wasserseitige Emissionen				
	Einheit	Mittelwert der Top 50 %	Europäischer Durchschnitt	Höchstwert
Luftseitige Emissionen				
Staub	g	2	4	7
VOC, gesamt	g	85	120	300
Wasserseitige Emissionen				
CSB ¹	g	30	40	100
BSB ¹	g		20	40
Abfiltrierbare Stoffe ¹	g		10	20
Kohlenwasserstoffe, gesamt ¹	g	1,5	4	7
Abwasser ²	t	0,8	1,1	6
Abschlammwasser Kühltürmen	t		0,5	0,6
Feste Abfälle				
Gefährlich	kg	0,5	0,6	1,3
Nicht gefährlich	kg	2	4	5
Input				
Gesamtenergie	GJ		1,08	1,80
Styrol	t		0,985	1,020
Ethylbenzol	t		-	0,102
Mineralöl	t		0,02	0,06
Kühlwasser (geschlossener Kreislauf)	t		50	100
Prozesswasser	t		0,596	0,600
Stickstoff	t		0,022	0,050
Verdünnungsmittel	t		0,001	0,001
Additive	t		0,005	0,010
<p>1) Die wasserseitigen Emissionswerte beziehen sich auf die Messung nach Behandlung. Die Abwasserbehandlung kann bei der Produktionsanlage oder zentral stattfinden. Die Werte stehen nicht notwendigerweise in Korrelation zueinander, da sie alle gemittelte Werte darstellen. Bei jeder Anlage entsprechen die Emissionen der jeweiligen örtlichen Genehmigung und den standortspezifischen Vorgaben für die Abwasserbehandlungsanlage. Die Abwasserbehandlung kann aufgrund lokaler Regelungen erforderlich sein.</p> <p>2) Ohne Abschlammwasser aus Kühltürmen.</p>				

4.10: Emissions- und Verbrauchswerte pro Tonne Produkt bei GPPS-Anlagen

Tabelle 4.11 zeigt die Quellen von Emissionen und Abfälle bei der Herstellung von GPPS.

	Vorbereitungsstufe		Reaktionsstufe	Endstufe			
	Lagerung	Reinigung (optional)	Reaktoren	Entgasung	Pelletierung	Lagerung	Versand Abpackung
Gasförmig	Stickstoff mit VOC-Belastung	Stickstoff mit VOC-Belastung	Stickstoff mit VOC-Belastung	Undichtigkeiten	Dämpfe	Staubförmiges PS	Staubförmiges PS
Flüssig	-	Styrol und Abwasser	Wasser in Spurenkonzentrationen	Wasser in Spurenkonzentrationen. Ausschleusung aus Kreisläufen (Styrol + unerwünschte Verbindungen)	Abschlammwasser aus der Pelletierung	-	-
Fester Abfall	Stäube und Verpackungen (von Chemikalien)	Verbrauchtes Absorbens (falls nicht regeneriert)	Proben		Ausschuss, Staub aus der Luftförderung und PS	Staub aus der Luftförderung und PS	Verluste bei der Abpackung

Table 4.11: Emissionsquellen beim GPPS-Prozess

4.3.2 Schlagzähes Polystyrol (HIPS)

Die in 4.10 angegebenen Werte beziehen sich nicht auf eine bestimmte Technologie. Sie stehen für die unterschiedlichen Technologien, die in Europa zur Herstellung von HIPS eingesetzt werden. Die Differenzen zwischen den einzelnen Anlagen sind auf Unterschiede bei der eingesetzten Technologie, der technischen Ausstattung und der Betriebsweise zurückzuführen. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Emissions- und Verbrauchswerte bei der Herstellung von einer Tonne Produkt.

	Einheit	Mittelwert der Top 50 %	Europäischer Durchschnitt	Höchstwert
Luftseitige Emissionen				
Staub	g	2	4	7
VOC, gesamt	g	85	120	1000
Wasserseitige Emissionen				
CSB ¹	g	30	40	100
BSB ¹	g		20	40
Abfiltrierbare Stoffe ¹	g		10	20
Abwasser ²	g	1,5	4	7
Abwasser ²	t	0,8	1,1	6
Abschlammwasser aus Kühltürmen	t		0,6	0,6
Feste Abfälle				
Gefährlich	kg	0,5	0,6	1,3
Nicht gefährlich	kg	3	4	10
Input				
Gesamtenergie	GJ		1,48	1,80
Styrol	t		0,915	1,020
Ethylbenzol	t		-	0,102
Mineralöl	t		0,02	0,06
Kautschuk	t		0,07	0,12
Kühlwasser (geschlossener Kreislauf)	t		50	100
Prozesswasser	t		0,519	0,600
Stickstoff	t		0,010	0,050
Verdünnungsmittel	t		0,001	0,001
Additive	t		0,005	0,006
<p>1) Die wasserseitigen Emissionswerte beziehen sich auf die Messung nach Behandlung. Die Abwasserbehandlung kann bei der Produktionsanlage oder zentral stattfinden. Die Werte stehen nicht notwendigerweise in Korrelation zueinander, da sie gemittelte Werte darstellen. Bei jeder Anlage entsprechen die Emissionen der jeweiligen örtlichen Genehmigung und den standortspezifischen Vorgaben für die Abwasserbehandlungsanlage. Die Abwasserbehandlung kann wegen örtlicher Vorgaben erforderlich sein.</p> <p>2) Ohne Abschlammwasser aus Kühltürmen.</p>				

Table 4.12: Emissions- und Verbrauchswerte pro Tonne Produkt bei HIPS-Anlagen

4.11 zeigt die Quellen für die Emissionen und Abfälle bei der Herstellung von HIPS.

	Vorbereitungsstufe			Reaktionsstufe	Endstufe			
	Lagerung	Zerkleinerungsanlage	Lösestufe	Reaktoren	Entgasung	Pelletierung	Lagerung	Versand Abpackung
Gasförmig	Stickstoff mit VOC-Belastung	Stickstoff mit VOC-Belastung	Stickstoff mit VOC-Belastung	Stickstoff mit VOC-Belastung	Undichtigkeiten	Dämpfe	Staubförmiges PS	Staubförmiges PS
Flüssig	-	-	-	Wasser in Spurenkonzentrationen	Wasser in Spurenkonzentrationen. Ausschleusung aus Kreisläufen (Styrol + unerwünschte Verbindungen)	Abschlammwasser aus der Pelletierung	-	-
Fester Abfall	Stäube und Verpackungen (von Chemikalien)	Verpackungen PBu und Chemikalien		Proben		Ausschuss, Staub aus der Luftförderung und PS	Staub aus der Luftförderung und PS	Verluste bei der Abpackung

Table 4.13: Emissionsquellen beim HIPS-Prozess

4.3.3 Schäumbares Polystyrol (EPS)

Die in Table 4.14 angegebenen Werte beziehen sich nicht auf eine bestimmte Technologie. Sie stehen für die unterschiedlichen Technologien, die in Europa zur Herstellung von HIPS eingesetzt werden. Die Differenzen zwischen den einzelnen Anlagen sind auf Unterschiede bei der eingesetzten Technologie, der technischen Ausstattung und der Betriebsweise zurückzuführen. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Emissions- und Verbrauchswerte bei der Herstellung von einer Tonne Produkt.

	Einheit	Mittelwert der Top 50 %	Europäischer Durchschnitt	Höchstwert
Luftseitige Emissionen				
Staub	g	30	30	125
Pentane	g	1000	2500	8000
VOC ¹	g	600	700	3500
Wasserseitige Emissionen				
CSB ²	g			4600
Feststoffe, gesamt ²	g			8000
Kohlenwasserstoffe, gesamt ²	g			40
Gelöste Feststoffe	g		0.3	0.4
Abwasser ²	t	5	6	9
Abschlammwasser aus Kühltürmen	t		1.7	2.5
Phosphate als P ₂ O ₅ ²	g			20
Feste Abfälle				
Gefährlich	kg	3	3	12
Nicht gefährlich	kg	6	8	17
Input				
Gesamtenergie	GJ		1.8	2.5
Styrol	t		0.939	0.960
Ethylbenzol	t		-	0.096
Pentane	t		0.065	0.070
Kühlwasser (geschlossener Kreislauf)	t		17	70
Prozesswasser	t		2.1	6.0
Stickstoff	t		0.01	0.3
Additive	t		0.03	0.03
1) VOC-Emissionen aus Punktquellen, jedoch ohne Pentan				
2) Die wasserseitigen Emissionswerte beziehen sich auf die Messung nach Behandlung. Die Abwasserbehandlung kann bei der Produktionsanlage oder zentral stattfinden. Die Werte stehen nicht notwendigerweise in Korrelation zueinander, da sie Emissionsmittelwerte wiedergeben. Bei jeder Anlage entsprechen die Emissionen der jeweiligen örtlichen Genehmigung und den standortspezifischen Vorgaben für die Abwasserbehandlungsanlage. Die Abwasserbehandlung kann wegen örtlicher Vorgaben erforderlich sein				

Table 4.14: Emissions- und Verbrauchswerte pro Tonne Produkt bei EPS-Anlagen

Table 4.15 zeigt die Anfallorte für Emissionen und Abfälle bei der Herstellung von EPS.

		Reaktionsstufe	Endstufe					
	Lagerung	Reaktor	Zentrifuge	Trocknung	Sieben	Beschichtung	Lagerung	Versand Abpa- ckung
Gasförmig	Styrol	Pentan	Pentan	Pentan, Staub	Pentan, Staub	Pentan, Staub	Pentan, Staub	Pentan, Staub
Flüssig	-	-	Abwasser, ent- hält Additive	-	-	-	-	-
Fester Abfall	Stäube und Verpa- ckungen	-	-	Staub	Staub	Staub	Staub	Staub und Staub aus der Luftförde- rung

Table 4.15: Emissionsquellen beim EPS-Prozess

5 POLYVINYL CHLORIDE

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

5.1 General information

PVC, polyvinyl chloride, is one of the three highest volume polymers, slightly behind polyethylene and polypropylene. It is used in most industrial sectors (e.g. packaging, automotive, building, agriculture, medical care). The typical intrinsic properties of PVC are:

- strength/stiffness per unit cost when unplasticised
- lightness
- impermeability
- chemical and biological inertness
- ease of maintenance
- durability
- low natural flammability
- cost/performance ratio.

Generally, there are three different processes used in the manufacture of PVC:

- suspension process
- emulsion process
- mass (bulk) process.

The co-existence of the suspension and emulsion processes is mainly due to the very different morphological characteristics of the PVC particles. On the one hand, the specific characteristics of emulsion-PVC (E-PVC) are required for a number of specific applications and give an advantage in some others. On the other hand, the suspension process is better suited to the large volume production of a limited number of grades. It is, therefore, necessary to produce a significant proportion of PVC via the emulsion process in order to supply specific markets for which suspension PVC is technically unsuitable.

The mass (or bulk) process lost importance over the past years and will, therefore, not be discussed in this document.

In 1999, the total manufacturing capacity for polyvinyl chloride in Western Europe was 6.1 million tonnes. Of this, 800000 tonnes of capacity is for the emulsion process, the rest for the suspension or mass process; the suspension process is by far the most dominant.

These West European figures compare, for example, with the total production capacity for polyvinyl chloride in North America which is 7.9 million tonnes, but of this capacity, only 300000 tonnes of capacity is for emulsion-PVC. The reasons for this lower proportion are essentially historic, as the first manufacturing capacity in the world for PVC was established in Europe rather than North America, and was almost exclusively based on the emulsion process.

PVC is mainly produced as a homopolymer. In the PVC copolymers, the largest volumes are grafted copolymers for high impact applications and they are included in the scope of this document. The other PVC copolymers are low volume specialities and are, therefore, not discussed in this document.

The other main areas of PVC production are Asia (10.1 million tonnes, of which 2.6 are produced in Japan and 2.5 in mainland China), Eastern Europe (2.2 million), South America (1.3), the Middle East (0.9) and Africa (0.4). The total estimated world capacity in 1999 was 28.7 million tonnes.

Western European production data are shown in Table 5.1.

Year	2000	2001	2002
Production	5569 kt	5704 kt	5792 kt

Table 5.1: Western European PVC production

In Western Europe, the main manufacturing facilities for E-PVC are located in France, Germany, Italy, Norway, Portugal, Spain, Sweden and the United Kingdom. In addition, suspension polymer (S-PVC) is also made in Belgium, Finland, Greece and the Netherlands.

In the new EU Member States the main production facilities for S-PVC are located in the Czech Republic, Poland, Hungary and Slovakia [27, TWGComments, 2004].

Table 5.2 shows European production sites for PVC including their production capacities for 1999. All values shown are in kt/yr.

Country	Site	S-PVC	E-PVC	Mass PVC	Copolymer
Belgium	Antwerp	120			
	Jemeppe	300			
Finland	Porvoo	95			
France	St Auban	40	55		30
	Balan	180			
	Brignoud	90	30		
	St-Fons			200	
	Mazingarbe	220			
	Berre	220			
	Tavaux	230	60		
Germany	Ludwigshafen	170	15		
	Schkopau	90	45		
	Wilhelmshaven	330			
	Rheinberg	140	40		
	Marl	140	110	50	
	Burghausen	96	59		25
	Gendorf	10	88		25
	Hurth	114			
Italy	Porto Marghera	180			
	Porto Torres		55		
	Ravenna	205			
Netherlands	Beek	215			
	Pernis	300			
Norway	Porsgrunn	85	20		
Portugal	Estarreja	135	10		
Spain	Vilaseca + Monzon	199*	199*		
	Hernani	35*	35*		
	Martorell	240*	240*		
Sweden	Stenungsund	120	50		
UK	Barry	125			
	Hillhouse		40		
	Runcorn	105			
	Aycliffe	175			
Czech. Rep.	Neratovice	130			

Country	Site	S-PVC	E-PVC	Mass PVC	Copolymer
Hungary	Kazinbarcika	330			
Poland	Wloclawek	300			
	Oswiecim		37		
Slovakia	Novaky	30	55		
Total		5604	1286	250	80
Note: Production of PVC in Antwerp was stopped in 2001					
* total production, E-PVC + S-PVC					

Table 5.2: European production sites and capacities in kilotonnes for the year 1999

The overwhelming majority of suspension polymers are used in melt processing applications, where the polymer is melted and then formed, for example by extrusion or injection moulding, to produce items such as pipes, rainwater goods, window frames and cable coverings. General purpose emulsion polymers are used in these same melt processes, in particular in rigid profiles where high surface gloss and smoothness are required, for example for window roller blinds and staircase hand rails. In contrast, paste polymers are dispersed before use in a plasticiser such as di-ethylhexylphthalate to produce a spreadable, sprayable mix known as a plastisol. This plastisol is spread or sprayed cold, before being heat cured. Typical applications are cushion flooring, wall coverings and car under-body sealants. A very small volume of speciality emulsion polymers are used for sintering into battery separators for lead cell batteries.

5.2 Applied processes and techniques in the production of polyvinyl chloride

5.2.1 Raw materials

5.2.1.1 Vinyl chloride monomer (VCM)

PVC is produced by the polymerisation of vinyl chloride monomer (VCM), which in turn is produced by the thermal cracking of ethylene dichloride (EDC). The chlorine used in the manufacture of EDC is derived from common salt (NaCl) by electrolysis, so 43 % by weight of PVC originates from crude oil.

Various trace impurities do occur in the vinyl chloride, a number of these such as 1,3 butadiene and monovinyl acetylene can have adverse effects upon the polymerisation kinetics even at very low levels (mg per kg) and thus must be stringently controlled. Any unreactive liquid having a significantly higher boiling point than vinyl chloride, such as EDC, and remaining in the VCM will be found in the aqueous effluent, as measures designed to remove VCM will fail to remove them.

5.2.1.2 Utilities in contact with the process fluids

- nitrogen: used for flushing and inerting
- steam: for water and latex/suspension stripping, for reaction preheating and for purging equipment
- air used for drying
- water.

5.2.1.3 Process chemicals

- process water used to disperse the VCM during polymerisation, to dilute the suspension or latex and to flush equipment where necessary
- surfactants, emulsifiers and protective colloids used to prepare and stabilise the dispersion of the monomer and PVC in process water, typically around 1 kg/t in suspension and around 10 kg/t in emulsion [27, TWGComments, 2004].
- polymerisation initiators such as organic peroxides or peresters, typically below 1 kg/tonne VCM
- chemicals to stop the reaction such as hindered phenols, typically below 1 kg/tonne VCM
- antifouling agents used to minimise polymer formation on reactor walls
- chemicals used to modify the characteristics of the final product, for example copolymers to improve impact performance.

5.2.2 VCM supply, storage and unloading

To supply standalone PVC plants, VCM gas can be transported by dedicated pipes when the distance is short. Ships, rail or road trucks are used over longer distances. Most PVC plants have storage and unloading facilities for VCM. VCM storage can either be under pressure or refrigerated at approximately atmospheric pressure. For unloading facilities, back balance arrangements will generally be provided between storage and transport, allowing the emissions to be reduced.

5.2.3 Polymerisation

5.2.3.1 Common features

For both emulsion and suspension processes, the VCM gas is polymerised in an aqueous medium.

At the beginning of any polymerisation, the reactor is charged with water and some other additives. If the gaseous phase contains atmospheric air, this has to be vented to the air. The need of venting can be reduced using certain technologies such as closed lid [27, TWGComments, 2004]. A vacuum pump is often used to ensure residual oxygen levels are low. The gas head space may also be purged with an inert gas (nitrogen). Thereafter the monomer is added to the reactor.

Polymerisation reactions are exothermic, thus the reactors must be equipped with cooling facilities. The pressure in the reactor is usually in the range of 0.4 – 1.2 MPa and the reaction temperature is in the range of 35 – 70 °C. At the end of the reaction, 85 – 95 % of the VCM is converted into PVC.

The unconverted VCM is vented-off to a gas-holder or straight to a VCM recovery unit, before stripping operations. The objective is to reduce the pressure close to atmospheric. Because of the surfactants or emulsifiers present in PVC water mixture, the reactor contents are liable to foam during this venting process, especially in the emulsion process. This removal of unconverted monomer can be performed either in the polymerisation vessel itself, or in a blow-down tank. Some types of vessel will be equipped to catch any carry over, should it occur.

5.2.3.2 Suspension PVC process

In the suspension PVC (S-PVC) process, a suspension of PVC particles having a mean particle size of between 50 and 200 µm is produced. Besides particle size, the essential differences between S-PVC grades result from the average length of polymer chains and from the porosity of the particles. Suspension PVC is always produced batch wise in a stirred vessel.

The monomer is dispersed in demineralised water by the combination of mechanical stirring and surfactants. Partially hydrolysed polyvinyl acetates are the most widely used type of suspension agent. The polymerisation takes place inside the VCM droplets under the influence of VCM soluble initiators such as peresters, percarbonates or peroxides. A phase of solid PVC primary particles builds up. The PVC particles present at the end of the polymerisation process, result from the complex aggregation of such primary particles, giving S-PVC its characteristic ‘cauliflower’ aspect under an optical microscope.

During polymerisation some polymer also tends to form on the reactor wall. Technological improvements now limit this formation, so that it is no longer necessary to open the reactor after every batch for visual inspection and mechanical cleaning if necessary. In this so-called ‘closed reactor’ technology, the frequency of reactor opening can be reduced down to levels below once in 100 batches, depending on the grade.

In the older ‘open reactor’ technology reactors are opened after every batch for inspection, cleaning if necessary, and also for loading additives.

A flow diagram of a suspension PVC process is shown in Figure 5.1.

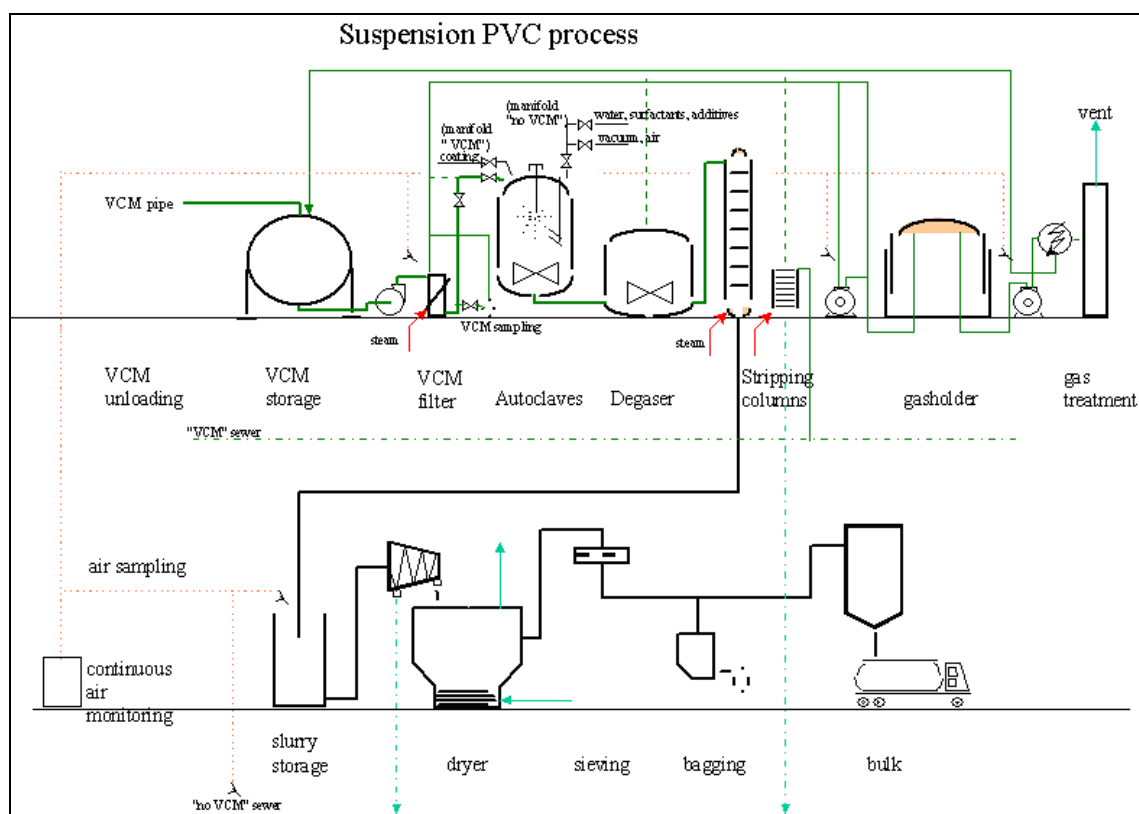


Figure 5.1: Flow diagram of an S-PVC process

5.2.3.3 Emulsion PVC process

In emulsion processes, aqueous latex with the PVC having a mean particle size (by weight) of between 0.1 and 3 micrometres is produced. For paste or plastisol polymer applications, the exact latex particle size distribution achieved during the polymerisation process will largely determine the rheology of the plastisol, when the polymer is redispersed in plasticiser. Very narrow distributions will give rise to pseudoplastic plastisols (viscosity reduces with shear rate), other distributions can give rheology profiles which range from dilatant (viscosity rises with shear) to Newtonian (viscosity is unaffected by shear).

E-PVC is manufactured essentially by three polymerisation processes: batch emulsion, continuous emulsion and microsuspension. All these processes are used to produce a range of latex particle size distributions and thus plastisol rheologies. Different paste applications demand different rheology profiles. The microsuspension process intentionally produces latexes with a significant content of coarser particles.

In the batch emulsion process, the VCM is dispersed using an emulsifier, usually a sodium alkyl or aryl sulphonate or alkyl sulphate. The polymerisation takes place at the VCM water interface using a water soluble initiator, such as an alkali metal persulphate. A redox system involving copper and a reducing agent is often used. This type of process produces narrow width unimodal latex of a small size (approximately 0.2 μm). Such latex, if dried close to its glass transition temperature to produce a hard free flowing powder, is excellent for general purpose use and battery separator polymers. However, when dried at lower temperatures to produce paste polymers, the resulting plastisols are high in viscosity and sharply pseudoplastic in nature, suitable notably for the spray coating of car underbodies and for fabric coating, but unsuitable for the majority of plastisol applications. These require low viscosity plastisols with Newtonian, or only mildly pseudoplastic, rheology. In batch emulsion polymerisation, these latter types of polymers are produced by charging seed latex produced in a previous batch to the reactor at the start of the process. During a second polymerisation process, this seed latex is allowed to grow, and new particles are also allowed to form, resulting in a bimodal particle size distribution. The rheology can be controlled by adjusting the relative quantity and sizes of the two families.

In a variation of emulsion polymerisation, the process can be operated continuously, in which fresh VCM, emulsifiers and an initiator are fed into the reactor and PVC latex is withdrawn continuously. Such processes tend to require greater quantities of emulsifiers than the batch process. They produce latexes with a wide particle size distribution and thus low plastisol viscosities suitable for a wide range of applications, but the higher levels of emulsifier will preclude them from applications where water absorption or clarity of the final coating is important.

An alternative approach for producing latex with a wide particle size distribution is microsuspension polymerisation. In this process, an initiator such as lauroyl peroxide is used, which is highly soluble in the VCM, but is essentially insoluble in water. Thus, polymerisation takes place within the dispersed VCM droplets. The water insolubility of the initiator also helps to stabilise the VCM droplet, and it may be possible to use lower levels of emulsifier compared with the batch emulsion and continuous emulsion processes. Lower levels of emulsifier can be advantageous, for example for applications coming into contact with food, where water absorption or clarity is important, and also for the environmental impact of the process. Such latexes produce polymers which give very low plastisol viscosities, but tend to be dilatant in nature. This can be overcome by modifying the process to have a secondary particle size distribution alongside the primary one.

The microsuspension process is not suitable for the production of polymers giving sharply pseudoplastic plastisols.

A flow diagram of an emulsion PVC process is shown in Figure 5.2.

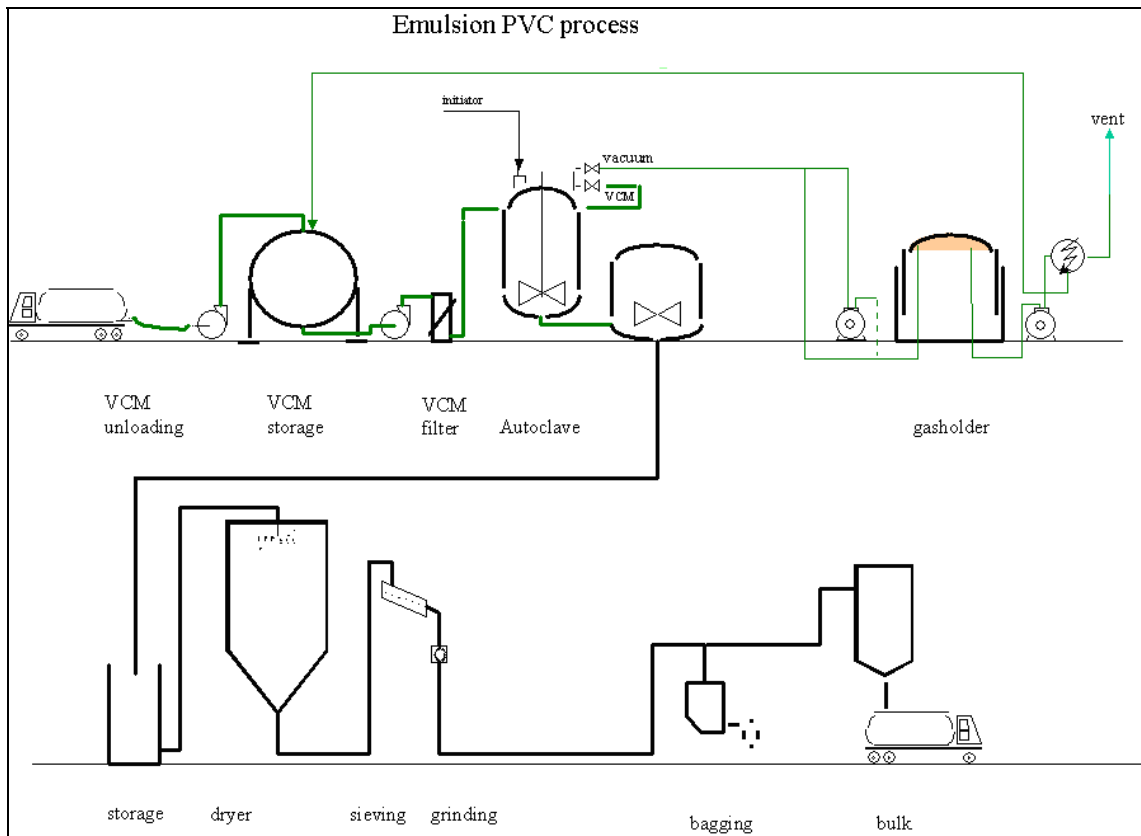


Figure 5.2: Flow diagram of an E-PVC process

Table 5.3 shows typical features of the different emulsion PVC processes.

Process	Advantages	Disadvantages
Batch emulsion	Ability to produce polymers giving high pseudoplasticity. Ability to give a range of other rheologies. Simplicity and flexibility.	Residual emulsifier levels too high to give coatings with very low water absorption and clarity.
Continuous emulsion	Ability to produce polymers giving low plastisol viscosities. Product consistency. High productivity.	Coatings with poor water absorption and clarity (high residual emulsifier). Cannot produce pseudoplastic polymers. Inflexibility. Emulsifier costs.
Microsuspension	Ability to produce polymers giving very low plastisol viscosities. Polymers can give coatings with very low water absorption and clarity and excellent organoleptic properties (low emulsifier levels). Product consistency. A lower consumption of emulsifier can also be an advantage regarding the environmental impact of the process.	Inability to produce pseudoplastic polymers. Greater complexity.

Table 5.3: Typical features of E-PVC processes

5.2.4 Stripping

Residual VCM is removed by stripping the polymer suspension or latex. This section includes unstripped suspension/latex storage tank(s). Usually the stripping uses the effects of steam, nitrogen, vacuum (alone or in combination), and temperature. The process can be performed in different ways:

- batch wise – either inside the reactor itself or in a separate vessel
- continuously – outside the reactor.

The stripping of latex must be operated in such a way that the latex remains stable, and neither coagulates nor flocculates. The latex is sensitive to temperature, to agitation and to time.

The VCM content of PVC suspension after stripping is normally very low. In the case of latex, stripping is more difficult and the residual VCM content depends on a variety of parameters, for instance: emulsifier content and type, latex particle size, latex stability, the recipe and the requirements of resin end properties. When steam is used for stripping, the overhead steam containing recovered VCM is condensed. The condensate can be returned to the stripping system, or can be transferred to the water stripper of the effluent treatment or other sections of the process, in order to recover contained VCM and thus to prevent VCM emissions from this effluent. In all cases, the non-condensed overhead gas containing stripped VCM is collected in a recovery unit.

The stripped suspension or latex is usually stored in buffer vessels that provide a continuous feed to the drying section. At this stage, it is possible to carry out latex management operations such as sieving of the latex, and storage of seeds. This section includes sieves, to remove coarse particles, filters pumps, etc. Many latexes will sediment if the tanks are not continually agitated or circulated through a pump. Although PVC latexes, once stripped, are much more stable than before stripping, care must be taken to ensure that flocculation does not occur.

Before drying, suspension or latexes can be concentrated. For suspension, this is usually carried out by dewatering in a centrifuge. For latex, it will depend on its stability and concentration on leaving the reactors. Concentration can be achieved by using a membrane or an evaporator. When using membranes, it can be necessary to add extra emulsifier to maintain both latex stability and resin properties, thus increasing the potential COD of the plant effluent. If the VCM concentration of the effluent from the centrifuge or membrane is below 1 mg/l, it does not need to be fed into the VCM waste water stripper.

5.2.5 Drying

Drying is achieved by a combination of temperature and airflow in dryers of various designs. The first drying for suspension PVC is often dewatering by centrifugation, yielding a wet cake. Final drying for suspension PVC is achieved by various methods such as using a fluidised bed dryer, cyclon dryer and flash dryer [27, TWGComments, 2004]. Regarding emulsion PVC, the small particle sizes of the latex, and the impossibility for most particles to be separated from the water phase, makes it necessary to evaporate the water, except in a few special processes where the latexes are coagulated and centrifuged. Thus latex is usually dried in a spray dryer. During the spray drying, water is evaporated and removed.

The spray drying causes the agglomeration of the latex particles into secondary particles with a mean particle size of approximately 30 micrometres. These may be subsequently broken down by the use of a mechanical grinding process, to recover some or all of the original latex particle size distribution.

Drying conditions have a profound impact on particle morphology and can be used to produce either paste or general emulsion polymers from the same reactor product. In the spray dryer, the latex particles of approximately 0.5 μm in size stick together into secondary particles with a mean diameter of approximately 30 μm .

5.2.6 Sieving and grinding

After drying, suspension PVC is usually sieved to remove coarse particles which could cause problems during transformation. Emulsion PVC is classified and ground if required for the end application. Polymers for 'paste applications' are normally ground; those for 'general emulsion' applications are not. The fracturing of the secondary particles formed in the dryer enables them to break down more easily in the plastisol and return to their original latex particle size distribution.

The grinding/powder mills may be of a hammer type, or consist of a classifier and rotating rotor fitted with pins or bars. The classifier may be separate or an integral part of the mill itself.

The end-product from suspension or emulsion PVC is bagged or transferred to storage silos for packaging or bulk transportation.

5.2.7 VCM recovery

The flows containing VCM vented from the autoclaves after the reaction, released during suspension or latex stripping, vented from unstripped suspension or latex stock tanks and released from the waste water stripper are transferred to the condensing section of a VCM recovery system. Any water reaching the recovery plant must be removed first. It is also important that the flows are kept free of oxygen to limit the formation of polyperoxides. The pH and the temperature of the recovered VCM are also controlled in order to prevent polyperoxide formation. The condensers in the recovery system can be cooled by a multistage combination of normal plant cooling water and refrigeration. The efficiency of VCM recovery is determined by the correct combination of low temperature and increased pressure. In batch polymerisation processes, the gas flow to the VCM recovery plant will fluctuate and a gas-holder to buffer these flows is often used.

To limit emissions, vents leaving the recovery plant pass through a VCM chemical absorption or adsorption unit, a molecular sieve, an incinerator or a catalytic treatment unit. In the case when an incinerator is used, it must be designed and operated so as to ensure that any dioxins formed in the incineration process are destroyed and do not reform.

After recovery, the VCM is held in a holding tank under pressure or refrigeration. A chemical inhibitor, such as a hindered phenol, is sometimes added to prevent polyperoxide formation. Normally any polyperoxide formed is kept dissolved in the VCM, where it will react slowly and safely to form PVC. However, if liquid VCM containing polyperoxides is evaporated, polyperoxides may precipitate. Such precipitated polyperoxides can decompose exothermically with the risk of explosion.

The recovered VCM is either returned to the plant from which it arose, or to a neighbouring plant, to be used in the polymerisation process together with virgin VCM. Where facilities for E-PVC and S-PVC polymerisation processes are located side by side, it is common for the recovered monomer to be used exclusively at the S-PVC plant, as this process is less sensitive to the quality of the VCM.

5.2.8 Water treatment

Where manufacturing plants for the polymerisation of E-PVC and S-PVC are located side by side, it is common for them to share the same water treatment facilities.

Any water which may be contaminated with VCM, for example water used for the cleaning of reactors containing VCM, transfer lines and suspension or latex stock tanks, must be passed through a water stripper to remove VCM. This may be either continuous, consisting of a packed column or a column equipped with trays, or be a batch process. The VCM removal is optimised by the correct combination of residence time and temperature. The removed VCM is sent to the recovery plant and the aqueous effluent to a water treatment facility.

The effluent containing solid PVC is sent to a water treatment plant for excessive solids removal. Such plants often use two step processes. In the first, the PVC in the water is flocculated by the use of proprietary coagulating agents. The clear water either goes to drain or for re-use at the plant, the coagulated solids are removed either by thickening and sedimentation in the second chamber, or by dissolved air flotation. The clear water leaving the second chamber is frequently returned to the first chamber for additional treatment. Such processes also have the effect of reducing the overall organic content (COD) of the effluent. Sedimentation of fine particles can be more difficult.

Some sites also use membrane filtration to recover the product and to recycle water. PVC separated from waste water is mostly sold, maybe as a lower quality product [27, TWGComments, 2004].

5.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte

[11, EVCM, 2002]

Die Angaben in diesem Abschnitt zur luftseitigen VC-Gesamtemission schließen die diffusen Emissionen mit ein; diese wurden gemäß den ECVM-Referenzmethoden berechnet:

- Nachweis, Messung und Verminderung von Leckverlusten [9, ECVM, 2004]
- Erfassung der Emissionen aus Gasbehältern bei Umgebungsdruck (Neubearbeitung 2) [10, ECVM, 2001].

5.3.1 Industrie-Standards

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

Der Europäische Verband der Vinylhersteller (ECVM) hat zwei industrielle Selbstverpflichtungen verabschiedet:

- Die ECVM-Charta für die Herstellung von Vinylchloridmonomer (VCM) und PVC (Suspensionsprozess), herausgegeben 1994
- Die ECVM-Charta für die Herstellung von Emulsions-PVC, herausgegeben 1998.

Die Oslo- und Paris-Kommission (OSPAR) hat eine "Empfehlung zu Emissions- und Einleitungsgrenzwerten für E-PVC (2000/3)" und einen "Beschluss zu Emissions- und Einleitungsgrenzwerten für S-PVC (98/5)" herausgegeben. Sie hat darüber hinaus eine "Empfehlung zu den BVT bei der Herstellung von E-PVC (99/1)" herausgegeben.

Mit den genannten Chartas wurden die folgenden Anforderungen veröffentlicht:

Kriterium (Höchstwert)	Suspensions-PVC	Nur Emulsions- PVC	Emulsions-PVC mit gemeinsamer Behandlung mit S-PVC
Gesamt-VCM-Emission in die Luft	80 g/t PVC (OSPAR) 100 g/t PVC ; einschl. diffuse Emissionen (ECVM)	1000 g/t PVC; einschl. diffuse Emissionen (ECVM) 900 g/t PVC für bestehende Anlagen (OSPAR) 500 g/t PVC für neue Anlagen (OSPAR)	
VCM-Emission durch Abwässer	1 g/m ³ and 5 g/t PVC (OSPAR) 1 g/m ³ (ECVM)	1 g/m ³ und 10 g/t PVC (OSPAR)	1 g/m ³ oder 5 g/t E+S-PVC (OSPAR)
VCM-Konzentration im normalen Endprodukt	5 g/t PVC für allgemeine Einsatzbereiche und 1 g/t PVC für den Einsatz im Nahrungsmittelbereich und medizinischen Bereich (ECVM)	1 g/t PVC (EVCM)	
Chemischer Sauerstoffbedarf	Bei Einzelanlagen: 125 mg COD per litre Bei integrierten Anlagen: 250 mg CSB pro Liter (OSPAR)	250 mg CSB pro Liter Wasser (OSPAR)	
Abfiltrierbare Feststoffe	30 mg abfiltrierbare Stoffe pro Liter (OSPAR)	30 mg abfiltrierbare Stoffe pro Liter (OSPAR)	

Zu beachten: Die wasserseitigen OSPAR-VCM-Emissionswerte beziehen sich auf den Stripperablauf, vor Kläranlage

Table 5.4: VCM-Emissionen nach OSPAR und ECVM

5.3.2 Emissionen

5.3.2.1 Suspensions-PVC

Emissionen in g/t	Top 25 % der Anlagen	Median- wert	Produktions- gewichtete Mittel
Gesamt-VCM- Emissionen einschl diffuse Emissionen	18	43	45
PVC-Staub		40	82
VCM wasserseitig**		3,5	2,3
CSB***		480	770
Gefährliche Abfälle *		55	120
* Gefährliche Abfälle sind feste Abfälle, die mehr als 0,1 % VCM enthalten. Die Angaben beziehen sich auf gefährliche Abfälle, die die Anlage verlassen			
** Nach Strippen, vor Kläranlage			
**** Nach Endbehandlung			

Table 5.5: Von ECVm eingebrachte Emissionswerte für S-PVC in g/t

Nach Angaben der deutschen Delegation beträgt die Abwassermenge bei deutschen S-PVC-Anlagen 1 - 4 m³/t, die Kühlwassermenge liegt im Bereich 100 – 200 m³/t und die CSB-Werte nach Vorbehandlung 150 - 750 g/t PVC. Der letztgenannte Wert kann bei leistungsschwächerer Vorbehandlung höher ausfallen.

Auch die nachfolgenden luftseitigen Emissionswerte (siehe Table 5.6) wurden von der deutschen Delegation berichtet:

	Gesamt-VCM (g/t)	Staub (g/t)
Referenzanlage 1	6	0,01
Referenzanlage 2	4	15

Table 5.6: Staub- und VCM-Emissionen bei deutschen S-PVC-Referenzanlagen

5.3.2.2 Emulsions-PVC

Emissionen in g/t	Top 25 % der Anla- gen	Medianwert	Produktionsgewichtete Mittel
Gesamt-VCM-Emissionen einschl diffuse Emissionen	245	813	1178
PVC-Staub		200	250
VCM wasserseitig **		10	80
CSB***		340	1000
Gefährliche Abfälle *		74	1200
* Gefährliche Abfälle sind Abfälle, die mehr als 0,1 % VC enthalten. Die Angaben beziehen sich auf gefährliche Abfälle, die die Anlage verlassen			
** Nach Strippen, vor Kläranlage			
*** Nach Endbehandlung			

Table 5.7: Von ECVm eingebrachte Emissionswerte für E-PVC in g/t

Die Differenz zwischen den luftseitigen VC-Emissionswerten bei den Suspensions- und Emulsions-PVC-Anlagen ergibt sich aus dem Strippen der Suspension im Vergleich zur Emulsion beziehungsweise aus den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der zu strippenden Mischungen.

Von der deutschen Delegation wurden die folgenden luftseitigen Emissionswerte berichtet (siehe Table 5.8):

	Gesamt-VC (g/t)	Staub (g/t)
Referenzanlage 3	300	11
Referenzanlage 4 (Mikrosuspensions-PVC)	170	2

Table 5.8: Staub- und VC-Emissionen bei deutschen E-PVC-Referenzanlagen

5.3.3 Energieverbrauch

Energie wird hauptsächlich in der Form von Dampf (für die Beheizung von Trocknern und Reaktoren, zum Strippen usw.) und Strom (für den Antrieb von Kühlanlagen, Pumpen, Rührer und Kompressoren) benötigt. Bei einigen Verfahren wird Erdgas zur Beheizung von Trocknern eingesetzt, aber die unten angegebenen üblichen Verbrauchswerte (Angaben 1999) gehen davon aus, dass kein Erdgas eingesetzt wird. In Table 5.9. wird der übliche Energiebedarf sowohl für S- wie auch für E-PVC angegeben.

	VC	VC
Thermische Energie (GJ/t PVC)	3	9
Elektrische Energie (GJ/t PVC)	1,1	2,2

Table 5.9: Üblicher Energieverbrauch bei PVC-Verfahren

5.3.4 Emissionsangaben für eine S-PVC-Beispielanlage

Für das Jahr 2003 wurden die nachfolgenden Verbrauchswerte angegeben (see Table 5.10):

	VC	VC
Anmerkung: Die Angaben zur Elektrizität umfassen nicht Neben- und Versorgungsanlagen		

Table 5.10: Verbrauchswerte der S-PVC-Anlage

Die VOC-Emissionen wurden durch die Optimierung des Strippsystems und Einsatz einer Öldecke beim Gasbehälter (VCM-Tank) wesentlich vermindert. Für das Jahr 2003 wurde eine VOC-Gesamtemission von 51 Gramm pro Tonne PVC angegeben, wovon, wie in Table 5.11 dargestellt, 37 g/t beim Strippprozess, 8 g/t beim Gasspeicher und 6 g/t als diffuse Leckverluste anfielen.

Gesamt (g/t)	Strippen (g/t PVC)	Gas- speicher (g/t PVC)	Leckverluste (g/t PVC)
51	37	8	6

Table 5.11: VCM-Emissionen von verschiedenen Quellen

Durch den Austausch von alten Filtern durch neue bei den Speichersilos und den Trocknern wurden die durchschnittlichen Staubemissionen vermindert auf

Staub <1 mg/Nm³.

Die Behandlung des Abwassers aus der Anlage erfolgt in einem Klärteich, es gibt keine biologische Kläranlage. Für das Jahr 2003 wurden die folgenden Emissionswerte angegeben (siehe Table 5.12). Die Emissionswerte entsprechen den (OSPAR)-Standards für die Herstellung von S-PVC.

CSB (mg/l)	Abfiltrierbare Stoffe (mg/l)	VCM (mg/l)	VCM (g/t PVC)
222	23	0,66	0,15

Table 5.12: Wasserseitige Emissionen der S-PVC-Anlage

6 UNSATURATED POLYESTER

[5, CEFIC, 2003]

6.1 General information

Unsaturated polyester resins are classified as thermosets. The producer supplies a reactive, liquid intermediate to the customer. This is different from the market for thermoplastics where a ready made polymer is delivered. The liquid intermediate is transferred into the final product at the customer site by curing it with hardeners or catalysts.

Unsaturated polyester (UP) is the generic name for a variety of thermoset products, mainly prepared by polycondensation of an anhydride or a diacid (the monomer) with a diol (the reactant). Figure 6.1 shows, in principle, the reaction of a glycol with a dicarboxylic acid. These condensation products are dissolved in a reactive monomer which is usually styrene. When this mixture is cured by the customer, a three-dimensional network is formed. Curing of the resin is to be covered by the scope of the IPPC Directive whenever it fits into the criteria for inclusion as an associated activity.

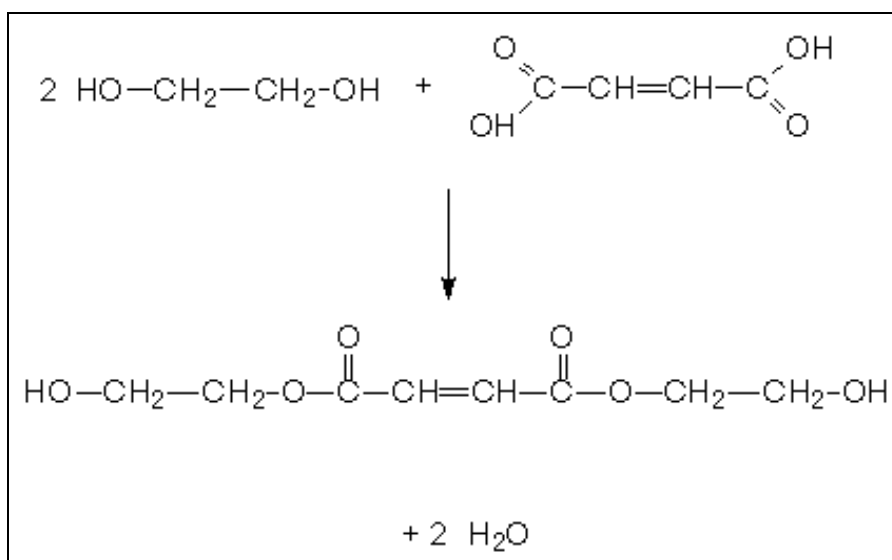


Figure 6.1: Basic condensation reaction scheme for producing unsaturated polyester resins

The properties of the cured UP resins can be varied within wide limits to meet specific requirements, by the choice of specific dicarboxylic (both unsaturated and saturated) acids and diols and by dissolving them in different reactive monomers. Using the appropriate combination of starting materials, it is possible to influence many properties of the resin, such as:

- heat resistance
- hydrolysis resistance
- impact strength
- flexibility
- electrical properties
- self-extinguishing properties.

Within the unsaturated polyester consumer market, a variety of formulations are used. The background to this is the large variety in end-use markets and the use of many different conversion technologies at the converter. Overall, hundreds of different formulations are brought to the market. Apart from differing in formulation (raw material composition), processes may differ to target desired specifications and product performance.

The Western European production of unsaturated polyester resins in 2002 was 471 kilotonnes. A summary of the production data for the years 2000 - 2002 is given in Table 6.1.

2000	2001	2002
484 kilotonnes	484 kilotonnes	471 kilotonnes

Table 6.1: Western European UP production 2000 - 2002

Overall, 43 installations were reported to produce UP all over Europe. Countries with the most unsaturated polyester plants are UK (8), Spain (6), Italy (5) and France (5). A summary of the plants is given in Table 6.2.

Producer	Number of production sites in Europe	Location(s)
Company A	1	Valdarno, Italy
Company B	3	Benicarlo, Spain Porvoo, Finland Sauveterre, France
Company C	1	Tarragona, Spain
Company D	1	Barcelona, Spain
Company E	1	Vathi, Greece
Company F	4	Drocourt, France Stallingborough, UK Sant Celoni, Spain Miranda de Ebro, Spain
Company G	1	Belvedere, UK
Company H	4	Schoonebeek, the Netherlands Ellesmere Port, UK Compiègne, France Filago, Italy
Company I	1	Harlow, UK
Company J	1	Zagreb, Croatia
Company K	1	Attikis, Greece
Company L	1	Rubezhnoye, Ukraine
Company M	1	Grodno, Belarus
Company N	1	Arezzo, Italy
Company O	1	Copenhagen, Denmark
Company P	1	Barreiro, Portugal
Company Q	6	Fredrikstad, Norway Micham, UK Etain, France Parma, Italy Vienna, Austria
Company R	1	Burgos, Spain
Company S	1	Lisbon, Portugal
Company T	1	Dunstan, UK
Company U	1	Como, Italy
Company V	1	Wellingborough, UK
Company W	1	Macherio, Italy
Company X	1	Neratovice, Czech Republic
Company Y	1	Brabant, the Netherlands
Company Z	1	Drogenbos, Belgium

Table 6.2: UP producing sites in Europe

6.2 Applied processes and techniques in the production of unsaturated polyesters

6.2.1 Raw materials

As there are a huge number of different products summarised under the name of unsaturated polyesters which are produced with a variety of different raw materials, an overview of the most important raw materials in UP production is given in Table 6.3.

Name	Functionality	CAS
1,1,1-Trimethylolpropane	glycol/alcohol	77-99-6
2-Ethylhexanol	glycol/alcohol	104-76-7
Diethylene glycol	glycol/alcohol	111-46-6
Dipropylene glycol	glycol/alcohol	110-98-5
Monoethylene glycol	glycol/alcohol	107-21-1
Isobutyl alcohol	glycol/alcohol	78-83-1
Propylene glycol	glycol/alcohol	57-55-6
Neopentyl glycol	glycol/alcohol	126-30-7
Adipic acid	anhydride/diacid	124-01-9
Fumaric acid	anhydride/diacid	110-17-8
Chlorendic acid	anhydride/diacid	115-28-6
Isophthalic acid	anhydride/diacid	121-91-5
Maleic anhydride melted/solid	anhydride/diacid	108-31-6
Phthalic anhydride	anhydride/diacid	85-44-9
Tetrahydrophthalic anhydride	anhydride/diacid	85-43-8
Tetrabromo phthalic anhydride	anhydride/diacid	632-79-1
2,4'/4,4' MDI	reactant	26447-40-5
Toluene diisocyanate	reactant	26471-62-5
Bisphenol epoxy novolac	reactant	1321-74-0/7525-62-
Methacrylic acid	reactant	97-41-4
Dicyclopentadiene	reactant	77-73-6
Divinyl Benzene	reactive monomer	1321-74-0
α -methyl styrene	reactive monomer	98-83-9
Styrene	reactive monomer	100-42-05
Diallyl phthalate	reactive monomer	131-17-9
Methyl methacrylate	reactive monomer	80-62-6
Di butyl tin-oxide	catalyst	818-08-6
N,N dimethyl p-toluidine	additive/promotor	99-97-8
N,N-diethylaniline	additive/promotor	91-66-7
N,N-Bis-(2 hydroxypropyl)-p-toluidine	additive/promotor	38668-48-3
N,N-dimethylaniline	additive/promotor	121-69-70
Unsaturated polyester	raw material/intermediat	100-42-5
Epoxy resin	raw material/intermediat	25068-38-6
Orthoxylene	solvent	95-47-6
Acetone	solvent	67-64-1
Isododecane (2,2,4,6,6-pentamethylheptane)	solvent	13475-82-6
Methanol	solvent	67-56-1
p-Benzquinone	inhibitor	106-51-4
2,6-di-terbutyl paracresol	inhibitor	128-37-0
Hydroquinone	inhibitor	123-31-9
Mono-tertbutyl hydroquinone	inhibitor	1948-33-0/88-58-4
4-terbutyl pyrocatechol	inhibitor	98-29-3
Tri-methyl hydroquinone	inhibitor	700-13-00
Potassium nitrate	additive	7757-79-1
Aerosil/fumed silica	additive	7631-86-9

Table 6.3: Raw material overview of UP production processes

6.2.1.1 Monomers

The most commonly used unsaturated dicarboxylic acids are maleic anhydride and fumaric acid. The most commonly used saturated carboxylic acids are phthalic anhydride, orthophthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid. Commonly used types of diols are ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, butanediol, hexanediol, dipropylene glycol and neopentyl glycol.

Dicyclopentadiene is another important monomer used for unsaturated polyesters.

A special group of unsaturated resins are the vinyl esters, which are based on bisphenol A and methacrylic acid.

6.2.1.2 Reactive monomers

Most unsaturated polyesters are dissolved in a reactive monomer. The most widely used is styrene, for special applications monomers such as methyl methacrylate, tertiary butyl acetate or diallyl phthalate may be used.

6.2.1.3 Hardeners and accelerators

Resins need hardeners to cure. These hardeners (peroxides) start off the copolymerisation of the monomer and polyester or vinyl ester. This curing may occur at ambient temperature (cold curing), at elevated temperatures (heat curing) or by light. Depending on the curing mechanism, the resin formulation will be extended with accelerators such as cobalt salts, and amines for room temperature peroxide decomposition, or it may contain a light initiator.

6.2.1.4 Inhibitors

Polyesters dissolved in monomers must be protected against premature polymerisation. For this purpose inhibitors, such as hydroquinones or benzoquinones, are contained in the resins.

6.2.1.5 Additives and fillers

Additives and fillers can be incorporated into the resins prior to curing, to make them easier to process and to achieve specific end-product properties. By choosing the right combination of resins, reinforcing fibres, fillers and additives, a composite material can be formulated to suit practically any type of application.

The most important additives and fillers are:

- UV stabilisers, to delay yellowing
- skinning agents, e.g. to reduce the emission of uncured monomer during curing
- silica for influencing the processing behaviour (thixotropy)
- thickening agents (such as magnesium oxide), giving a leather-like consistency to the resin
- dyes or pigments
- self-extinguishing agents
- other fillers such as chalk and silicates to prevent shrinkage during curing.

6.2.2 Process safety hazard issues

In the resin industry, much attention has to be paid to process safety issues due to hazards related to the used raw materials. The most important potential hazardous scenarios are related to:

- flammable mixtures in storage and process vessels (like styrene and DCPD)
- dust explosions of raw materials (solid anhydrides, acids, bisphenol A, some inhibitors)
- decomposition reactions and runaway reactions of pure raw materials (DCPD) and reactive mixtures
- hazards of eye contact, skin contact or inhalation of raw materials (like acids), intermediates or finished products
- pressure, although pressure levels used are low (process) to moderate (steam).

6.2.3 Plant layout and operation

Resin production is performed in production plants that may be integrated in larger facilities or that are completely standalone units. In some cases, UPES resins are produced in multipurpose plants where other resins, like alkyds and saturated polyesters, are also produced. The market demands a large variety of resins in order to suit the wide variety of end market applications and conversion technologies applied. This is reflected in the resin production facilities being able to produce a variety of products on the basis of different raw materials (recipes), process conditions and to target final specifications. Order size and packaging demand (bulk, container, and drum) add to the complexity of the production facility.

Typically the core of a resin plant will consist of a number of batch reactors varying in size from 10 – 40 m³. Largely depending on the degree of specialisation of such a facility, a mix of 100 - 200 products based on 100 – 150 different raw materials may be produced. Bulk delivery versus drum/container may vary from 40:60 to 60:40 with order sizes ranging between less than 1 tonne and full tank truck loads.

Resin production shows a trend towards a higher level of automation, but still requires a lot of operator intervention. Apart from control of the process, this includes raw material weighing and preparation, metering of small raw materials, sampling and sample analyses, product filtration and then filling of drums, containers and tank trucks.

Figure 6.2 shows a schematic flow chart of the UP production process.

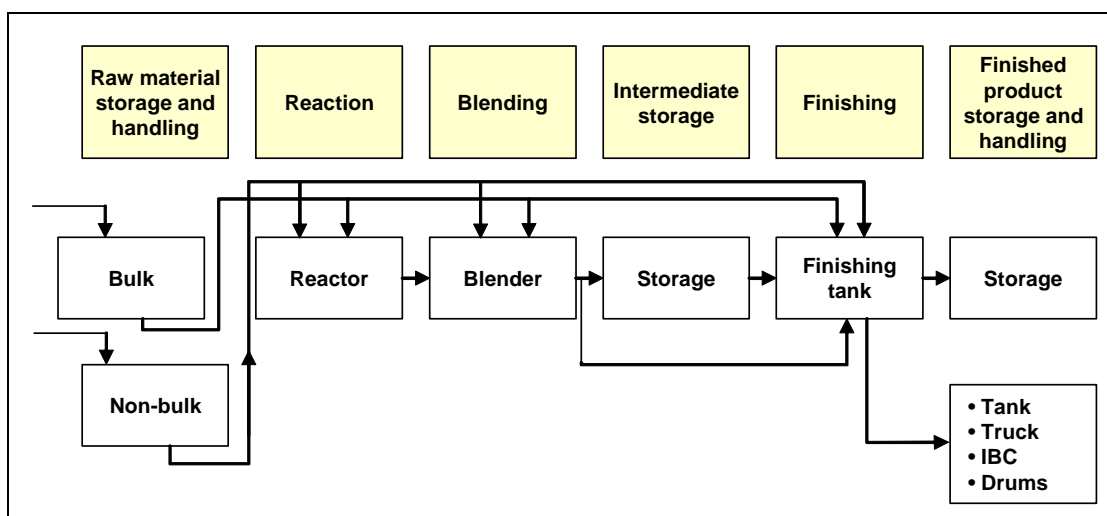


Figure 6.2: Flow diagram of the UP production process

6.2.4 Storage

The main raw materials are usually stored in bulk storage tanks or silos and automatically transferred and metered to the process vessels. Other raw materials, packed into bags, big bags (super-sacks), drums and IBCs are stored on site in dedicated storage areas or warehouses. If necessary, conditioned storage facilities or specially designed facilities (peroxide storage) are available.

Prior to use in the process, certain raw materials need to be melted and preheated in ovens. Some installations have heated silos to keep raw materials liquid and ready to use and to avoid the emission of dust from the storage area.

6.2.5 Polycondensation

The polycondensation process is carried out in a batch reactor, which usually has a volume of between 15 and 50 m³, applying predetermined heating, cooling, and pressure (vacuum) profiles, water is split off during this reaction. This condensation water is separated from the reactive mixture through distillation and is collected as reaction water. This water-rich stream is treated prior to disposal to the environment, with possible energy or material recovery. Although production of reaction water is inherent to the process, technology can influence the composition (concentration of organic material).

After the reaction product meets the required specifications (viscosity and functionality), it is cooled and blended in a reactive monomer, usually styrene. This step is generally performed in dilution tanks, equipped with agitation. The base resin is finished, directly or after intermediate storage, to the end formulation and specification requirements, in finishing tanks.

Depending on the plant layout, storage facilities are available for intermediate storage and for finished product storage. Products will be filtered to specification using self cleaning filters and/or disposable cartridge and bag filters.

Although this generic process description is used for all UP, the process will show certain differences depending on the main chemistry applied. This is illustrated in the brief process descriptions relating to the main product groups ortho- and isophthalic polyester, dicyclopentadiene (DCPD) polyesters and vinyl esters.

6.2.5.1 Ortho- and isophthalic polyester production

6.2.5.1.1 Reaction

Glycols and diacids or anhydrides are dosed into a batch reactor at an ambient temperature and under inert atmosphere. When heated, an esterification reaction will take place:



The reaction requires an initial heat-up. Typical heat-up rates are 70 – 90 °C per hour initially followed by a phase where water distillation starts and further heats up at rates of around 15 - 25 °C per hour. Heating is continued until a predetermined batch temperature above 200 °C is reached. The equilibrium is shifted to the right by reaction water removal. For this purpose, the reactor is equipped with a distillation column (for the purpose of separating glycols and reaction water), a condenser and a receiver to collect the reaction water. Water removal is facilitated by applying nitrogen as the inert gas or a vacuum. Alternatively, an azeotropic distillation process may be applied. A solvent is used for water removal, e.g. xylene. In a separator, the xylene-water mixture is separated, the xylene is recirculated back into the reactor and the reaction water is collected in the receiver.

The esterification process is controlled by monitoring the viscosity and the acid values. Usually these values are measured through sampling and the performing of laboratory analyses. If necessary, process conditions may be adapted to make sure the reaction can be stopped at the correct target values of viscosity and acid value. As soon as the product meets the required target specification, it is cooled and transferred to a blender. Typical batch times vary between 15 and 25 hours.

In the case of isophthalic polyesters, the esterification is carried out in two stages. In the first stage, the slow reacting isophthalic acid is heated and polycondensated in the presence of excess glycols. This is followed by a second stage where the other acids/anhydrides (maleic anhydride and phthalic anhydride) are metered to the reactor.

6.2.5.1.2 Blending

The polyester is cooled down below 200 °C and then discharged into a reactive monomer (usually styrene). During the blending, the temperature needs to be controlled at ± 70 °C to prevent a premature reaction. Adequate levels of inhibitors (also to prevent further polymerisation) and other additives are dosed in this stage of the process. Typical styrene levels in the finished product are 30 – 50 %. After filtration, the clear solution containing the polyester and the styrene monomer is ready for delivery to the customer or it is used for further finishing purposes.

The product may be stored in intermediate storage facilities.

6.2.5.1.3 Finishing

In this process step, the polyester is finished to meet the specific application requirements. The mixing steps are carried out at ambient temperatures. Typical operations at this stage are:

- mixing of various intermediate polyesters
- addition of silica to produce thixotropic resins
- addition of titanium dioxide for pigmented resins
- addition of mineral fillers for so-called filled resins.

A variety of test methods are used to finish the product to the desired specifications such as solid content, viscosity, reactivity, gel time.

6.2.5.2 Dicyclopentadiene (DCPD) polyester production process

DCPD is used as a raw material in the manufacture of the so-called DCPD-based unsaturated polyester (UP) resins, where both high purity grades and resin grades are used. This class of products shows special characteristics compared to standard UP resins based on orthophthalic anhydride, isophthalic acid, etc. and these include:

- lower molecular weight/reduced viscosity
- increased reactivity (increased state of cure after a given time)
- improved wetting properties
- increased heat resistance
- reduced shrinkage
- increased solvent resistance.

The process only differs from the ortho- and isophthalic polyester process as far as the production itself is concerned; blending and finishing are carried out in the same way for both processes.

6.2.5.2.1 Reaction

The production of DCPD-based UP resins follows various different routes using different recipes and process conditions. There are two main routes for the manufacture of DCPD resins. The first and most important route is end-capping of the polymer backbone with DCPD. This chemistry is based upon hydrolysis of maleic anhydride into maleic acid, and the addition of DCPD to maleic acid. This end-capping reaction results in lower molecular weight and lower viscosity resins.

The second method is based on the formation of nadic anhydride and a chain extension of the molecules. This reacts via a Diels-Alder reaction. The DCPD is split into two cyclopentadiene molecules which react with maleic anhydride to form nadic anhydride. The nadic anhydride reacts further in a condensation reaction as described for orthophthalic polyesters (see Section 6.2.5.1).

As strong acids react with DCPD much faster than weak ones, the conditions must favour the use of the strong acid from maleic anhydride or acid prior to the reaction in an esterification mode. The first step is to charge the reactor with maleic anhydride and water, into which the DCPD is gradually charged.

This *in situ* addition reaction step is exothermic. If the temperature exceeds 140 – 160 °C, the liquid DCPD molecule decomposes into two gaseous cyclopentadiene molecules, which subsequently lead to an increase of the pressure in the reaction vessel and if uncontrolled, to an explosion.

It is, therefore, essential to keep the temperature well below this maximum during production. Consequently, all involved parameters included in DCPD resin production (resin formulation, resin processing, reactor and processing systems) must be carefully designed, controlled and maintained to prevent ‘runaway reaction’ risks during production. This can be achieved through designing resin formulations and processing parameters to allow control of the exothermic reaction.

It is also essential that good safety systems are designed and installed, with:

- high integrity levels as to raw material charging and metering
- a high integrity level of temperature controls, both concerning reactor heating and cooling
- ample reactor cooling capacity, as well as a cooling capacity back-up.

When this first reaction step is terminated, the dicyclopentadiene maleate formed is esterified, blended and finished in the normal way, as described for orthophthalic polyesters. Inherent to a well managed and controlled process, polycondensation will generate reaction water containing unreacted raw materials and impurities from the used DCPD raw material. These are by-products with hazardous characteristics and have a very strong smell. The production of DCPD resins, therefore, normally takes place in a closed system and includes treatment of all gaseous and liquid emissions. To treat the off-gases, the following techniques are currently used:

- regenerative thermal oxidation (thermal oxidation with energy recovery)
- active carbon adsorption, in particular at smaller production sites.

Apart from the smell, the main environmental issues when producing DCPD resins are:

- correct and safe storage and handling of the raw material to maintain chemical stability (storage temperature <30 °C), and avoiding acids and oxidising agents coming into contact with the raw materials
- the DCPD concentrate is considered harmful to the environment, and has low solubility in water. Storage must consequently be carried out in a safe way to prevent emissions to water, air and soil
- primarily due to the strong smell, but also due to the higher amount of organics in the reaction water, all gaseous products and reaction water from the reactors must be safely collected and treated, for example by means of a regenerative thermal oxidation unit.

A typical DCPD base resin consumes 20 – 35 wt-% DCPD raw material (the rest is normally maleic, glycols and styrene), creating 6 – 10 % reaction water and other by-products, which are collected and treated.

6.2.5.3 Vinyl ester resin production process

Vinyl ester resins are based on the reaction product of an epoxy resin and an ethylenically unsaturated carboxylic acid which results in a terminal unsaturation. Various epoxy resins are used, such as the diglycidyl ether of bisphenol A or higher homologues and epoxylated phenol-formaldehyde novolac. The most commonly used acids are acrylic and methacrylic acid.

The acid-epoxide reaction is straightforward and is catalysed by tertiary amines, phosphines or ammonium salts. Vinyl ester resins are diluted with a reactive monomer such as styrene, vinyl toluene or dicyclopentadiene acrylate. Similar to other unsaturated polyesters, the production of vinyl esters is carried out in batch reactors. The basic steps of the process are:

- reaction, epoxy groups saturation
- blending, dissolving in a reactive monomer.

6.2.5.3.1 Saturation of epoxy groups

The saturation of the epoxy groups takes place in a stirred batch reactor by the addition of methacrylic acid to the epoxy resin. Epoxy resin is fed into the reactor and the temperature is raised up to 115 °C. The catalyst and the inhibitor are added to the reaction mixture.

The methacrylic acid is progressively fed into the reactor. The reaction is exothermic and, during this phase, the temperature of the mass has to be maintained below 120 °C. The reaction heat is continuously removed by means of a cooling water circulation through the coils of the reactor vessel.

The process is controlled by monitoring the acid value of the reactive mixture. Unlike the UP processes discussed above, the vinyl ester process is an addition, not a condensation reaction. Therefore, no contaminated reaction water is formed as a by-product.

Lack of control may lead to excessive polyaddition and gel formation with process downtime with raw material losses being a consequence. With respect to the control of undesired exothermic reactions, the polymerisation of methacrylic acid is a particular risk.

6.2.5.3.2 Blending

After the reaction between the epoxy resin and the acid has been completed, styrene and additives are added to obtain the required characteristics of the finished product. After the dissolution in the styrene, the temperature of the mass has to be quickly lowered to below 30 °C to prevent the product curing.

6.2.5.4 Finishing

The finished product is a reactive intermediate which has a shelf life of normally around six months. Storage times and conditions at the production factory, during transportation and at the customer warehouse have to be controlled to avoid unwanted curing.

6.2.6 Curing

Curing of the resin is covered by the scope of the IPPC Directive whenever it fits into the criteria for inclusion as an associated activity.

6.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte

[5, CEFIC, 2003]

Die aktuellen maximalen Emissions- und Verbrauchswerte werden in Table 6.4 zusammengefasst.

Parameter	Einheit	Derzeitiger Höchstwert	Definition
Energie	GJ/t	5,80	Energie in Gigajoule pro Tonne Verkaufsprodukt. Schließt den unmittelbaren Stromverbrauch mit ein. Externe Verluste beim Wirkungsgrad sind nicht berücksichtigt.
Wasser	m ³ /t	13	Wasser in Kubikmeter pro Tonne Verkaufsprodukt. Der Wasserverbrauch ist nahezu 100 %ig auf Kühlwasser zurückzuführen.
VOC luftseitig	g/t	1000	Flüchtige organische Verbindungen in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Schließt diffuse Emissionen mit ein.
CO luftseitig	g/t	120	CO in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt.
CO ₂ luftseitig	kg/t	180	CO ₂ in Kilogramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Ausschließlich CO ₂ , das mit externer Stromerzeugung in Zusammenhang steht.
NO _x luftseitig	g/t	250	NO _x in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt.
SO ₂ luftseitig	g/t	100	SO ₂ in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Abhängig vom Schwefelgehalt des Brennstoffs.
Stäube	g/t	40	Staub in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Quellen sind Brennstoffe und trockene Mischprozesse/handhabung von Feststoffen.
Abwasser (CSB) (nach Abwasserbehandlung)	g/t	140	
Gefährliche feste Abfälle zur Deponierung	kg/t	13	
Gefährliche Abfälle zur externen Behandlung	kg/t	20	Gefährliche Abfälle in Kilogramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Der Wert umfasst die routinemäßige Produktion und berücksichtigt nicht unvorhergesehene besondere Vorfälle, die zu Bedienungsfehlern und Ausschussmaterial führten.

Table 6.4: Derzeitige maximale Emissions- und Verbrauchswerte

Emissions- und Verbrauchswerte, die der Guten industriellen Praxis entsprechen, werden in Table 6.5 zusammengefasst. Für einige Parameter wird zusätzlich der niedrigste und höchste Wert genannt, um den Wertebereich der Daten zu zeigen.

Parameter	Einheit	Niedrigster Wert	Höchstwert	Definition and background
Energie	GJ/t		3,5	Energie in Gigajoule pro Tonne Verkaufsprodukt. Der Höchstwert ist kennzeichnend für Einzelanlagen, die selbst mit Primärbrennstoffen (Erdgas oder Erdöl) Dampf/Thermoöl erzeugen. Schließt den unmittelbaren Stromverbrauch mit ein. Externe Verluste beim Wirkungsgrad sind nicht berücksichtigt.
Wasser	m ³ /t	1	5	Wasser in Kubikmeter pro Tonne Verkaufsprodukt. Der Wasserverbrauch ist zu nahezu 100 % auf Kühlwasser zurückzuführen.
Stickstoff	Nm ³ /t	30	60	Nutzung zur Inertisierung und Entfernung von Wasser.
VOC luftseitig	g/t	40	100	Flüchtige organische Verbindungen in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Umfasst auch diffuse Leckverluste. Bei Einsatz einer thermischen Nachverbrennung.
CO luftseitig	g/t		50	CO in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Sehr niedrige CO-Emissionswerte können nur erreicht werden, wenn betriebsintern keine thermische Nachverbrennung eingesetzt wird und nur Erdgas als Energiequelle genutzt wird.
CO ₂ luftseitig	kg/t	50	150	CO ₂ in Kilogramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Berücksichtigt keine CO ₂ -Emissionen durch externe Elektrizitätsgewinnung
NO _x luftseitig	g/t	60	150	NO _x in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt
SO ₂ luftseitig	g/t	~ 0	100	SO ₂ in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Der Wert hängt wesentlich von den vor Ort verfügbaren Brennstoffen ab.
Stäube	g/t	5	30	Staub in Gramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Emissionsquellen sind Brennstoffe und trockene Mischprozesse/Handhabung von Feststoffen
Abwasser (CSB) (nach Abwasserbehandlung)	g/t			Die Anlagen haben durchgehend den örtlichen Anforderungen zu entsprechen.
Feste gefährliche Abfälle zur Deponierung	kg/t		0	
Gefährliche Abfälle zur externen Behandlung	kg/t		7	Gefährliche Abfälle in Kilogramm pro Tonne Verkaufsprodukt. Der Wert umfasst die routinemäßige Produktion und berücksichtigt nicht unvorhergesehene besondere Vorfälle, die zu Bedienungsfehlern und Ausschussmaterial führten.

Table 6.5: Emissions- und Verbrauchswerte bei guter industrieller Praxis

6.3.1 Emissions- und Verbrauchswerte von Beispielanlagen

Für drei Anlagen wurden die nachfolgenden Verbrauchswerte angegeben (Table 6.6):

Parameter	Einheit	Anlage 1	Anlage 2	Anlage 3
Energie	GJ/t	2,19	4,32	4,0 *
Wasser	m ³ /t	1	1	-
* Summierter Energieverbrauch für den Betrieb zur Herstellung von Harzen und einer zusätzlichen Gelcoatproduktion. Der Energieverbrauch der Harzproduktion allein beträgt wahrscheinlich 3,2 - 3,6 GJ/t.				

Table 6.6: Angaben zum Energie- und Wasserverbrauch von UP-Anlagen

In Table 6.7 werden die Angaben zu Emissionen in die Luft wiedergegeben.

Parameter	Einheit	Anlage 1	Anlage 2	Anlage 3
VOC luftseitig	g/t	31****	144 **	<100
CO luftseitig	g/t	27	45	22
CO2 luftseitig	kg/t	80	55	76
NOX luftseitig	g/t	105	26 ***	80
SO2 luftseitig	g/t	12	29	80
Particles luftseitig	g/t	30 - 35	150***	30 - 35
** Umfasst auch Leckverluste aus Pumpen, Ventilen und Probenahmestellen. Die Emission aus Punktquellen betrug nur 40 g/t.				
*** Diese Anlage verfügt nicht über Dampfkessel; der Dampf wird von einem benachbarten Industriebetrieb bereit gestellt. Die einzige Emissionsquelle ist eine katalytische Nachverbrennungsanlage, die kürzlich aufgerüstet wurde, um ausschließlich Abgase (zuvor Wasser und Abgase) zu verbrennen Gas – so dass inzwischen der Energieverbrauch wesentlich niedriger ausfällt				
**** Die tatsächlichen Werte fallen aufgrund eines geänderten Produktspektrums wahrscheinlich höher aus. .				

Table 6.7: Emissionsangaben für UP-Anlagen

6.3.2 Quellen für Umweltbelastungen

Bei den Herstellungsprozessen für Polyester wurden die nachfolgenden Quellen für Umweltbelastungen ermittelt:

- Schüttverluste und andere Verluste an (umweltgefährlichen) Rohstoffen, Zwischen- und Endprodukten aus geschlossenen Systemen und Sicherheitsbehältern
- Verschmutztes Reaktionswasser sowie die zugehörige Behandlung (vor Ort oder extern)
- Abgase und Abgasbehandlung
- Diffuse Emissionen (Dichtungselemente, Abdichtungen, Ventile)
- Abwasser aus Reinigungs- und Spülvorgängen sowie die zugehörige Behandlung
- Feste Abfälle sowie ihre Behandlung. Ein gewisser Prozentsatz der produzierten Stoffe entspricht gegebenenfalls nicht den Qualitätsanforderungen und ist nicht geeignet für die Anwendungszwecke der Abnehmer; die Hauptmenge hiervon wird intern in den Produktionsprozess zurückgeführt, manche kleinere Mengen müssen jedoch als gefährliche Abfälle entsorgt werden. Andere gefährliche Abfälle fallen als Verpackungsmaterial, Filterpatronen und -säcke und durch Proben an.
- Energieverbrauch. Die für die Herstellung von Polyestern benötigte Energie ist abhängig vom Produktmix und der Anlagengröße (sowohl der einzelnen apparativen Verfahrensschritte als auch der Gesamtgröße der Anlage). Die Energie wird hauptsächlich als thermische Energie für die Konditionierung von Rohprodukten und die Klimatisierung von Gebäuden/Einrichtungen, für den Produktionsprozess (Erhitzen, Abkühlen, Destillation) und gegebenenfalls für die Behandlung des Reaktionswassers gebraucht; ein weiterer Hauptanwendungsbereich für elektrische Energie ist der Antrieb zahlreicher Pumpen, Rührwerke, Kompressoren und anderen elektrischen Einrichtungen.

7 EMULSION POLYMERISED STYRENE BUTADIENE RUBBER

[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002]

7.1 General information

Styrene butadiene rubber (SBR) was developed in Germany in the 1930s and later in the 1940s in the US, as an alternative to natural rubber. Emulsion styrene butadiene rubber (ESBR) has advantages and disadvantages when compared with natural rubber and directly competes with it. However, in many applications the two are complementary, being used in blends to give superior properties. ESBR is often referred to as a general purpose synthetic rubber.

ESBR production plants rely on readily available monomers, styrene and butadiene, hence plants are often located as part of integrated refineries or chemical complexes, or as adjuncts to such complexes. A wide range of other chemicals such as emulsifiers, catalysts, modifiers, shortstops, antioxidants and extender oils, are also required.

ESBR is the largest volume synthetic rubber accounting for about 30 % of the overall total. Figure 7.1 indicates a value of 43 % for SBR. It should be noted that this is the combined share for both emulsion (ESBR) and solution polymerised (SSBR) types. Solution SBR is produced via a distinctly different process and has different technological properties and fields of application.

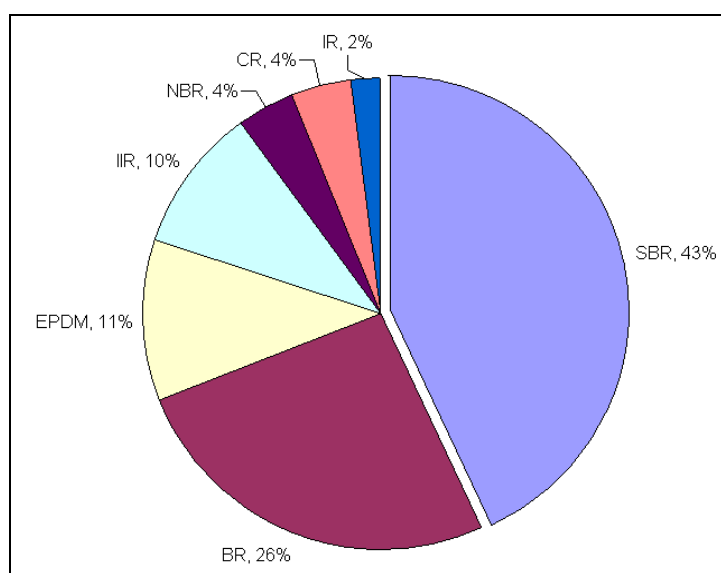


Figure 7.1: Production share of synthetic rubbers

With:

SBR	Styrene butadiene rubber
BR	Butadiene rubber
EPDM	Ethylene propylene diene monomer
IIR	Isobutylene-isoprene rubber
NBR	Acrylonitrile-butadiene rubber
CR	Chloroprene rubber
IR	Isoprene rubber

In total, there are ten plants that produce ESBR in Europe (excluding Russia) with a combined nameplate capacity of 820000 tonnes per year. Of these, five are located in the EU-15, with a combined nameplate capacity of 466000 tonnes per year. An overview of the European ESBR producers is given in Table 7.1. In the context of the European polymer industry, this amounts to 1.3 % of the total production of polymers.

Russia has a nameplate capacity of over 600000 tonnes, but it is not known how much of this is operational at present. Thus, with an overall consumption of approximately 470000 tonnes per year, or 610000 if Central Europe is included, there is a net over-capacity in Europe.

Location	Nameplate capacity tonnes/year
Ravenna, Italy	120000
Southampton, UK	90000
La Wantzenau, France	80000
Schkopau, Germany	91000
Pernis, Netherlands	85000
Oswiecim, Poland	104000
Kralupy, Czech Republic	90000
Zrenjanin, Serbia and Montenegro	40000
Burgas, Bulgaria	20000 *
Onesti, Romania	100000 *
Total	820000
* Estimated by IISRP, the International Institute of Synthetic Rubber Producers	

Table 7.1: European ESBR producers, locations and capacity

The ESBR industry in Europe has a turnover of approximately EUR 460 million. It is part of a worldwide industry with production plants in most industrialised and many developing countries. ESBR is a mature product with five major types being produced which are often traded as commodities.

The major cost in ESBR manufacture is the purchase of the monomers. The monomer price is dependent on the crude oil price, but can fluctuate quite widely due to other reasons. ESBR is a raw material (a raw rubber) which is sold to the rubber goods producers. There it is mixed with reinforcing fillers, oil and vulcanising chemicals to produce rubber compounds. The rubber compound is then shaped and vulcanised under heat and pressure to produce the finished rubber article. Often, the ESBR is blended with other types of raw rubber, such as natural rubber or polybutadiene, to modify the properties of the finished article.

About 70 % of ESBR is used for the manufacture of car tyres, in particular in the tread where it confers a good balance between wear resistance and wet grip. ESBR is also used to manufacture conveyor belts, flooring and carpet underlay, hoses, seals, sheeting, footwear and a large number of other rubber goods. The main applications of ESBR are shown in Figure 7.2.

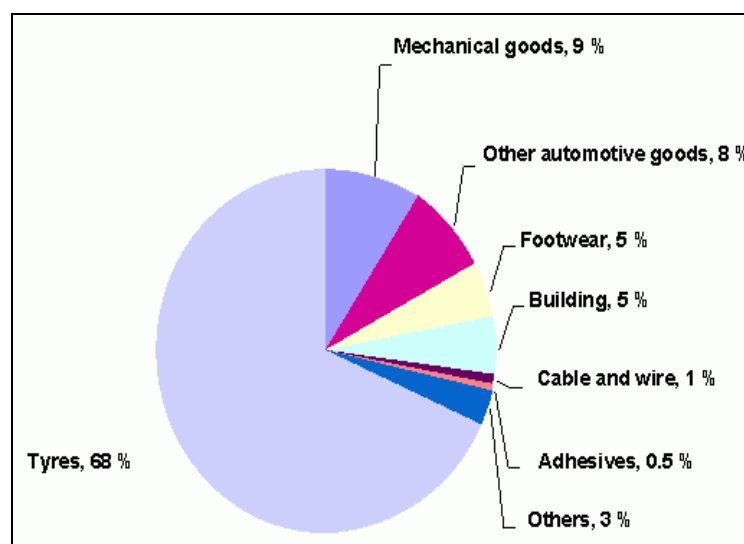


Figure 7.2: Main applications of ESR

Despite being referred to as a commodity, ESR is a high performance product. It is manufactured to a high quality level because of its principal application in safety critical products. In other application areas, such as conveyor belts, the products are expected to perform well for many years under demanding conditions. In order to achieve the required performance and to work with easy and consistent manufacturing processes, very tight specifications are applied by rubber goods manufacturers.

The production of ESR is highly capital intensive, hence the industry in Europe only employs about 1200 people; however, a further 300000 are involved in the manufacture of tyres and industrial rubber goods.

7.2 Applied processes and techniques in the production of emulsion styrene butadiene rubber

An overview of the production process is given in the flow chart in Figure 7.3.

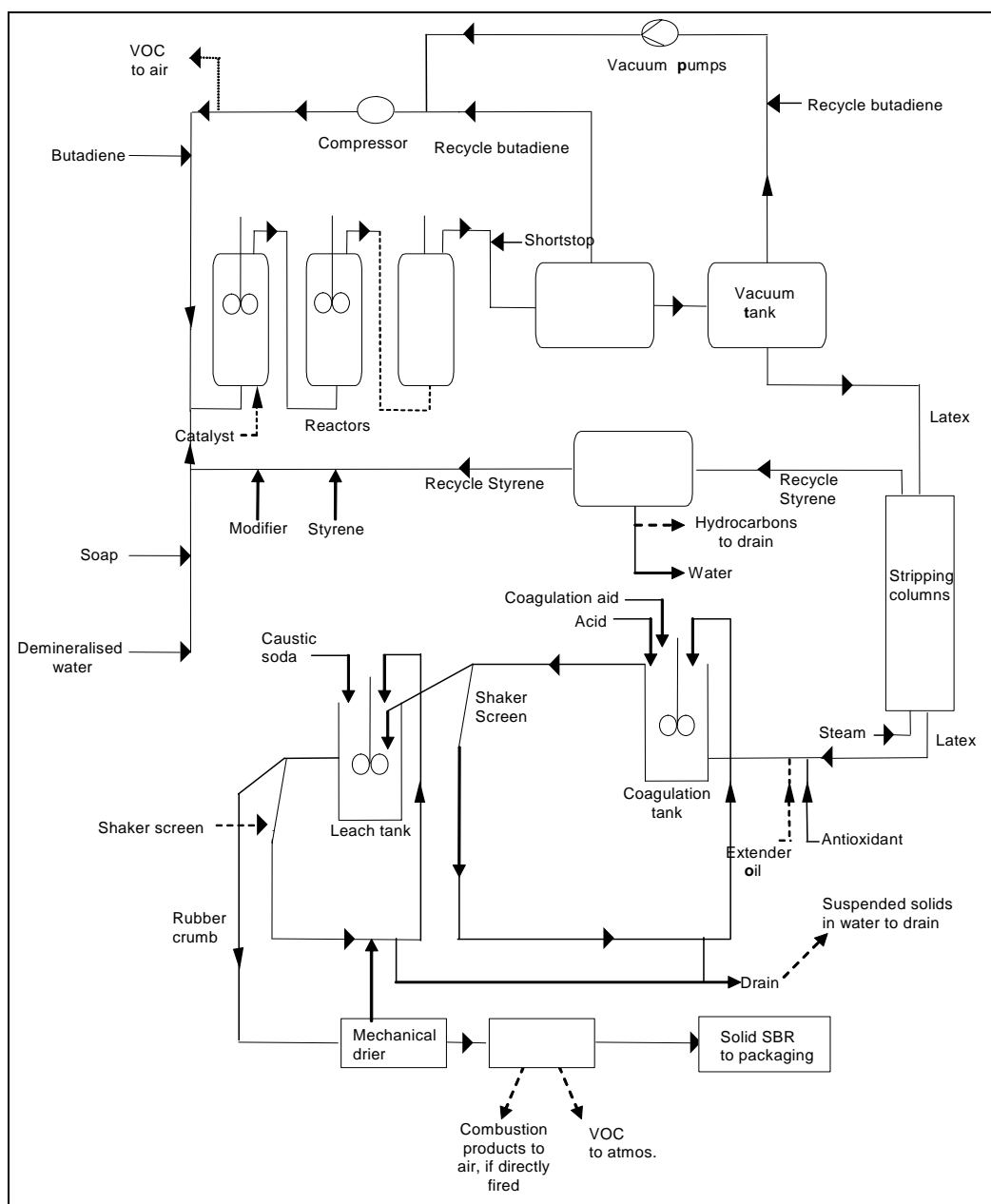


Figure 7.3: Flow diagram of the ESRB production process

Above a critical concentration, surfactant molecules form aggregates called micelles. One example of this phenomenon is a solution of the potassium or sodium salts of fatty or rosin acids. These are usually known as soaps. The addition of monomers which are insoluble in water, such as styrene or butadiene, to the stirred soap solution results in droplets of monomer stabilised by soap molecules being formed. These droplets are approximately 1000 nm in diameter.

Despite being highly insoluble, the monomer is able to diffuse through the water to the soap micelles where it enters the hydrocarbon rich interior of the micelle. The addition of a free radical catalyst results in a polymerisation reaction occurring within the micelle. A high molecular weight polymer is rapidly formed and terminated. The polymerisation is fuelled by more monomer diffusing from the droplets to, what now is called, the growing latex particle.

The latex particle is stabilised by soap molecules adsorbed on the surface. As the particle grows, more soap is required and this is taken from inactivated micelles. At between 10 and 20 % of conversion from monomer to polymer, no micelles are left, as the soap concentration has dropped below the critical micelle concentration. At about 60 % conversion, the monomer droplets disappear.

Polymerisation is terminated before total conversion in order to avoid unwanted effects such as long chain branching and the formation of gel. Termination is effected by the addition of chemical substances known as a short stop, which immediately kills all free radicals.

About ten years ago, all ESBR plants modified their processes to eliminate the presence of volatile nitrosamines. These potentially carcinogenic chemicals were present at concentrations in parts per billion. The changes made eliminated the use of sodium nitrite and one component of the short stop system, sodium dimethyl dithiocarbamate.

The molecular weight of the polymer molecules is regulated by the addition of a chain transfer agent or modifier. This has the effect of terminating one growing molecule and initiating another. The more modifier that is added, the lower the molecular weight of the final product.

The reaction is carried out continuously in a series of continuously stirred tank reactors (CSTR) under moderate pressure. The latex is then stripped of unreacted monomers. Butadiene is removed in flash tanks, the first at atmospheric pressure and an optional second under vacuum. The latex then passes to steam stripping columns, where styrene is removed.

The resultant latex contains about 10^{15} particles/cm³ and each particle is about 60 nm in diameter. The content of solids is typically between 20 and 25 %. The basic technology of emulsion polymerisation has remained more or less unchanged since the 1940s, when the introduction of the redox catalyst system saw the production of the so-called 'cold SBR'. The redox system allows the production of free radicals at a low temperature of 5 °C instead of 50 °C (hot SBR), resulting in a better controlled reaction and a rubber with improved mixing characteristics and better final properties.

7.2.1 Preparation of rubber bales

The stripped latex is blended with an antioxidant emulsion prior to coagulation. By changing the pH of the latex from alkaline to acidic, the soap is converted to organic acid whereupon the latex immediately coagulates. The organic acid remains in the rubber. The typical concentration of organic acid in the final product is about 5.5 %. The coagulation is caused by the addition of sulphuric acid and coagulation aids, and the rubber appears as small crumbs suspended in water.

After leaching to remove the acid, the rubber crumb suspension passes over screens where most of the water is removed and recycled back into the coagulation process. The wet crumbs pass to a dewaterer which reduces the water content to about 10 %. Then it is conveyed to a dryer where the water content is further reduced to <1.0 %. The dry crumbs are pressed into bales which are wrapped in polyethylene or ethylene vinyl acetate (EVA) film and packed automatically into crates.

The antioxidant is added to protect the rubber during the drying and baling process and to give it an adequate storage life. The typical antioxidant concentration lies in the range of 0.5 to 2.0 %. Under normal storage conditions (dry, mild temperature and indirect sunlight), ESBR will have a storage life of at least one year, providing that the packaging remains undisturbed.

7.2.2 Oil extension

Another important development was made in 1951 with the discovery of oil extension, where a very high molecular weight rubber has its viscosity significantly reduced by the addition of approximately 28 % of compatible oil. An oil emulsion is prepared which is coagulated with the rubber latex. At the moment the emulsion is broken, the oil transfers quantitatively to the rubber – no free oil being observed at any time. Oil extended rubber allows highly filled compounds to be mixed easily whilst maintaining final properties at a high level.

7.2.3 ESBR latex

Some ESBR plants also produce latex as a finished product. The polymerisation plants are used to produce basic latex which has a low solids content and a small particle size. For practical and economic reasons, it is necessary to increase the solids content of the latex. Straightforward evaporation of the base latex only allows a solids content of around 50 % to be reached before the viscosity becomes too high. This problem can be overcome by increasing the particle size in an agglomeration process. Subsequent evaporation of the agglomerated latex enables solids contents of more than 60 % to be achieved whilst maintaining a practical viscosity. These high solids latices are principally used to produce foam mattresses and pillows, foam-backed carpets, adhesives and sealants.

In the case of plants that produce ESBR latex as a finished product, it could be possible use different technical parameters and different processes in addition to those described in Table 7.2 and Figure 7.3 [27, TWGComments, 2004].

7.2.4 Technical parameters

Product type	ESBR
Reactor type	Continuously stirred tank reactors in series
Reactor size	10 - 40 m ³
Number of reactors in use	up to 15
Polymerisation pressure	up to 0.5 MPa
Polymerisation temperature	5 – 10 °C (50 °C is used to produce the so-called 'hot SBR')
Emulsifying agent	Various anionic surfactants, usually fatty or rosin acid soaps. Nonylphenols are used at some sites (see footnote)
Modifier	Tertiary dodecyl mercaptan
Shortstops	Sodium polysulphide
Catalyst/initiators	Isopropyl hydroxylamine, diethyl hydroxylamine Hydroperoxides/iron peroxide salts for hot SBR
% solids at end of reaction	15 - 30 %
Conversion of monomer to polymer	50 – 70 %
Antioxidant	p-phenylenediamine derivatives, phenolic types, phosphite types
Extender oil	Highly aromatic, naphthenic, treated distillate aromatic extract (TDAE), mild extract solvate (MES)
Capacity per reactor line	Typically 30000 - 60000 t/yr.
Note: Nonylphenol is harmful for aquatic ecosystems, and it has been declared as a 'hazardous priority substance' under the Water Framework Directive, meaning that discharge to all water bodies should be stopped by 2015.	

Table 7.2: Technical parameters of the ESBP process

7.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte

Die in Table 7.3 angegebenen Werte stammen von sechs Anlagen in Europa. Jeder Emissions- und Verbrauchsbereich ist als Spanne wiedergegeben, die durch Streichung des jeweils angegebenen niedrigsten und höchsten Wertes erhalten wurde. Alle Werte beziehen sich auf die emittierte oder verbrauchte Menge pro Tonne Produkt.

Parameter	Einheit	Niedrigster Wert	Höchstwert
Energie- und Wasserverbrauch:			
Dampf	GJ	3	8
Elektrizität	GJ	1	2
Wasser	m ³	5	50
Emissionen luftseitig:			
VOC, gesamt	g	170	540
Ablauf der Abwasserbehandlung:			
Abwassermenge	m ³	3	5
CSB-Genehmigungswert für den Standort	g/t	150	200
Industrielle Abfälle:			
Gefährlich	kg	3,0	5,0
Nicht gefährlich	kg	0,24	3,6
Kautschukabfälle	kg	1,5	5,2

Table 7.3: Emissions- und Verbrauchsangaben bei ESBR-Anlagen (pro Tonne Produkt)

8 SOLUTION POLYMERISED RUBBER CONTAINING BUTADIENE

[42, International Institute of Synthetic Rubber producers, 2004]

8.1 General Information

Solution polymerised rubbers are usually homopolymers of butadiene or copolymers of styrene and butadiene. They can have a variety of behaviours and properties depending on the molecular structure. However, they are classed as one family because of one common feature of the polymerisation process, i.e. the monomers, catalyst and other ingredients are all dissolved in an organic solvent

The family consists of, in order of market volume, polybutadiene (or butadiene rubber, BR), solution styrene butadiene rubber (SSBR) and styrenic block copolymers (SBC). A further subdivision may be made into those polymers that require vulcanisation (BR, SSBR) and those that do not (SBC). The latter are also known as thermoplastic rubbers as they have rubbery properties below a certain temperature when they soften and may be processed like thermoplastics.

Table 8.1 shows the production volume share of the major types of synthetic rubber, including ESBR.

ESBR	Emulsion styrene butadiene rubber	28 %
SSBR	Solution styrene butadiene rubber	12 %
BR	Butadiene rubber (polybutadiene)	24 %
SBC	Styrenic block copolymer	5 %
EPDM	Ethylene-propylene diene monomer	9 %
IIR	Isobutylene-isoprene rubber (butyl/halobutyl)	7 %
IR	Isoprene rubber (polyisoprene)	7 %
NBR	Acrylonitrile-butadiene rubber	5 %
CR	Chloroprene rubber (polychloroprene)	3 %

Source: Worldwide Rubber Statistics 2002, IISRP Houston

Table 8.1: production volume share of the major types of synthetic rubber

These rubbers are used as follows:

- the principal use of BR is in the manufacture of car tyres, where it is used in blends with other synthetic rubbers to enhance abrasion resistance and to improve dynamic properties. It also finds use in conveyor belting, flooring, sheeting, hoses, seals and many other goods. BR has another large scale application outside the rubber manufacturing industry namely as an impact improver in thermoplastics such as polystyrene, to give the high impact types (HIPS), and ABS
- SSBR is used in tyre manufacture, particularly in the tread compound where it gives a good combination of grip, wear and low rolling resistance. It is also widely used in flooring, sheeting and shoe soles. Some types find application in the manufacture of adhesives
- SBC is a thermoplastic rubber and does not need to be vulcanised. It finds widespread use in footwear, adhesives, bitumen modification and sealants. Its thermoplastic nature allows it to be recycled. The modified bitumens have elastic properties and are used for roofing membranes and for roads.

Solution rubbers account for approximately 42 % of all synthetic rubber production. Worldwide about 5 million tonnes are produced yearly.

There are 15 plants in Europe (including Russia) producing solution rubber with a combined nameplate capacity of 1.3 million tonnes/year. Of these, 12 are located within the EU-15 producing nearly 1 million tonnes/year. In the context of the European polymer industry this production represents 2.3 % of the total production. An overview of the European producers is given in Table 8.2.

Company	Location	Country	Nameplate capacity kilotonnes/year
Company A	Ravenna	Italy	150
Company A	Grangemouth	UK	110
Company B	Dormagen	Germany	55
Company B	Port Jerome	France	120
Company C	Schkopau	Germany	110
Company C	Berre	France	65
Company D	Santander	Spain	110
Company E	Antwerp	Belgium	80
Company F	Berre	France	65
Company F	Wesseling	Germany	60
Company F	Pernis	the Netherlands	20
Company G	Bassens	France	75 ⁽¹⁾
Company H		Romania	60
Company I		Russia	126
Company J		Russia	120
Total			1326
(1) estimated by IISRP Source: Worldwide Rubber Statistics 2002, IISRP Houston			

Table 8.2. Companies and capacities of the 15 plants in Europe producing solution rubber

Solution polymerisation plants rely on the ready availability of butadiene and styrene and the reaction solvent, hence plants are often located as part of integrated refineries/chemical complexes, or as adjuncts to such complexes. A wide range of other chemicals such as catalysts, modifiers, shortstops, antioxidants and extender oils are also required.

Two types of catalyst systems are used, the so-called Ziegler-Natta types and those based on alkyl lithium. Plants using the latter are often multipurpose producing polybutadiene, solution SBR and styrenic block copolymers in quantities depending on market demands. This makes it difficult to estimate the capacities for each type with any accuracy. For this reason, the plant capacities are expressed in terms of solution rubber in general.

8.1.1 Polybutadiene (butadiene rubber, BR)

BR was first polymerised in Russia in 1910. It is the second largest volume synthetic rubber accounting for about 24 % of the total of all types. The consumption within the EU is approximately 340000 tonnes/year.

BR is a raw material (a raw rubber) which has two main markets: the rubber goods industry and the plastics producers. The former blend it with other types of rubber and mix it with reinforcing fillers, oil and vulcanising chemicals to produce rubber compounds. The rubber compound is then shaped and vulcanised under heat and pressure to produce the finished rubber article. The latter incorporate a small amount (5 to 8 %) during their polymerisation processes to enhance the impact strength of the finished plastic. The most widely produced material is high impact polystyrene, HIPS.

About 70 % of BR is used in the manufacture of car tyres, particularly in the sidewall where it improves flex and fatigue resistance and in the tread where it improves wear resistance, 10 % of BR is used to manufacture industrial goods such as conveyor belts, mill linings, flooring, hoses, seals, sheeting, footwear, golf balls and a large number of other rubber goods.

About 20 % is used by the plastics industry.

BR is a high performance product. It must be manufactured to the highest quality level because of its principal application in safety critical products. In other application areas, such as conveyor belts, the products are expected to perform well for many years under demanding conditions. In order to achieve the required performance and to give easy and consistent manufacturing processes, very tight specifications are applied by rubber goods manufacturers and the plastics industry.

The production of BR is highly capital intensive, hence the industry in Europe only employs about 650 people, however, a further 300000 are involved in the manufacture of tyres, industrial rubber goods and high impact plastics.

8.1.2 Solution styrene butadiene rubber (SSBR)

SSBR was first produced in the 1960s following the discovery of the alkyl lithium polymerisation catalyst. It is the third largest volume synthetic rubber accounting for about 12 % of the total of all types (see Table 8.1). Consumption within the EU is approximately 190000 tonnes/year.

SSBR may be divided into two categories:

- random copolymers (80 %) The market for the random copolymers is completely dominated by the tyre industry (95 %). These types are usually extended with compatible oil. They are blended with other types of rubber, including natural rubber, and mixed with reinforcing fillers (carbon black and/or silica), oil and vulcanising chemicals to produce the tread compound where they improve wet grip and decrease rolling resistance thus improving in fuel consumption
- partial block types (20 %). The partial block types are used in rubber flooring, carpet underlay, footwear and in many other applications. They also find widespread use in bitumen modification and in adhesives.

SSBR is a high performance product. It must be manufactured to the highest quality level because of its principal application in safety critical products. In order to achieve the required performance and to give easy and consistent manufacturing processes, very tight specifications are applied by rubber goods manufacturers and the other industries supplied.

The production of SSBR is highly capital intensive, hence the industry in Europe only employs about 500 people; however, a further 300000 are involved in the manufacture of goods containing SSBR.

8.1.3 Styrenic block copolymers (SBC)

SBCs were developed in the US in the mid sixties. They are the largest volume thermoplastic elastomers, being polymers with rubberlike properties but able to be processed as thermoplastics. As a result of these properties, they present two advantages over conventional types: vulcanisation is unnecessary and the scrap can be reprocessed. SBCs account for about 5 % of the total synthetic rubber production (see Table 8.1). The consumption within the EU is approximately 280000 tonnes/year.

SBCs are made using anionically catalysed polymerisation techniques. They are composed of well defined polystyrene and poly-diolefin blocks. Two basic types of configurations, linear and branched (or star) can be produced. The polystyrene and polydiene blocks are chemically incompatible and so a two phase system is formed. The hard polystyrene domains are linked to the rubbery polydiene phase and act as multifunctional cross-links. Below the glass transition temperature of polystyrene, SBCs act like vulcanised rubber whilst above it they act like thermoplastics.

There are three major types of SBC:

- styrene butadiene styrene (SBS) block copolymers (80 %)
- styrene isoprene styrene (SIS) block copolymers (11 %)
- hydrogenated versions of SBS and SIS (9 %), being styrene ethylene butylenes styrene (SEBS) or styrene ethylene propylene styrene (SEPS).

Usually the compounds of SBCs are mixed continuously in a single or twin screw extruder. The SBCs are delivered in pellet or crumb form. The dry compound is premixed and then introduced into the extruder where the complete mixing and homogenisation of the ingredients takes place. SBCs are blended with thermoplastics such as polystyrene and inorganic fillers like clays and whiting. If required, the compounds may be plasticised with paraffinic or naphthenic oils. Some SBC types are supplied in the oil extended form. The hydrogenated types are ozone resistant and more resistant to the environment in general.

SBCs are used to produce modified bitumen for roofing and roads (43 %), footwear (43 %), adhesives (11 %) and a wide variety of technical goods (3 %).

Thermoplastic elastomers, in general, cannot compete with vulcanised rubber compounds where the highest level of physical properties are required. SBC also suffers from having a relatively low maximum operating temperature of about 70 °C. Despite this, it has achieved considerable market penetration.

8.2 Applied processes and techniques

Solution rubber plants are generally integrated into larger production sites, which deliver the required feedstocks (solvent and monomers), electricity, steam, treated water, and take back the solvents for purification or combustion. However, some plants generate their own steam and treated water and import the monomers and solvent.

Typically, a solution diene rubber process can be subdivided into the following process steps:

- purification of monomers and solvent
- polymerisation
- hydrogenation (if applicable)
- blending section
- solvent removal and product isolation
- packaging.

The chemicals used are:

- the monomers (styrene, butadiene and isoprene)
- the catalyst (usually n- or s-butyl lithium or Ziegler-Natta catalysts based on transition metals such as neodymium, titanium and cobalt)
- the solvent (commonly cyclohexane, hexane, heptane, toluene, cyclopentane, isopentane or mixtures thereof)
- process additives like coupling agents, structure modifiers, extender oil, killing agents and product stabilisers.

Figure 8.1 shows the general flow scheme of a solution rubber plant. A general description of each process step is also presented below.

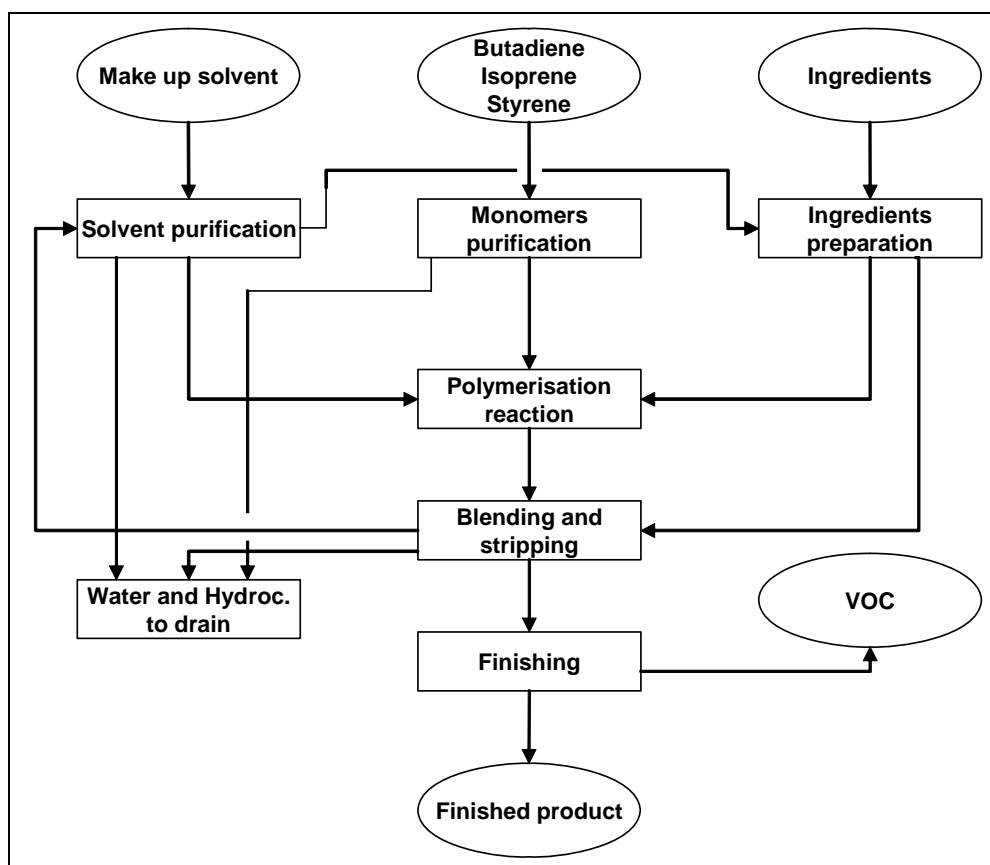


Figure 8.1. Principal flow scheme – solution polymerisation

The principle emission of VOC is from the finishing stage, but diffuse (fugitive) emissions can occur from all stages of the process. If applicable, hydrogenation would occur in a separate stage between polymerisation and blending.

8.2.1 Purification section

Solution processes often comprise an anionically catalysed polymerisation process. The catalyst is highly sensitive to the presence of polar impurities in the feedstream, particularly water. Therefore, it is essential that the solvent and monomers are free of such catalyst poisoning species. Even less sensitive catalysts, such as the Ziegler-Natta types, require a purification step on the feedstock prior to the reaction stage.

Purification is generally operated in a continuous mode. Recycled and make-up solvent are passed through a bed containing molecular sieves. Alternatively, packed alumina columns or distillation columns may be used.

Monomers are generally purified continuously to remove chain terminators such as water, oxygen, stabilisers like p-tert butyl catechol and polar compounds. This is generally done using alumina beds, or by using distillation columns.

8.2.2 Polymerisation section

The polymerisation reaction is carried out in a batch or in a continuous mode depending on the specific process (details in Section 8.2). The reactor is charged with solvent and catalyst. Depending on the targeted polymer, monomers are added simultaneously or sequentially. Where a random copolymer is required, a structure modifier, usually an ether, is added. These chemicals have the additional benefit of increasing the amount of 1,2 polymerisation of the butadiene, i.e. they increase the vinyl content.

The heat of reaction is partially removed via cooling coils or jackets, heat exchangers in a pump around loop or via overhead cooling by means of condensing the evaporated solvent. If heat removal is not applicable, the reaction is adiabatic. The reaction can be carried out in one reactor but mostly a series of reactors are used. Depending on the targeted molecule, a coupling agent is added. In the absence of a coupling agent, a polar compound is added to destroy any living species.

In order to produce the targeted polymer chain and for process safety reasons, it is essential to keep the monomer dosage (the ratio of monomer to solvent) in combination with temperature and pressure in a well controlled range. Very often polymerisation reactors are equipped with a so-called 'killing system' to prevent runaway situations. This constitutes the addition of a polar component, able to react with the active species, thereby stopping the reaction. In some cases, stabilisers are added during the reactor unloading to the blend tanks (not for hydrogenated grades of SBC).

8.2.3 Hydrogenation section

For the production of hydrogenated solution rubbers, the polymer solution is introduced into a reactor. The reactor is able to be operated at elevated temperatures and pressures in order to allow fast hydrogenation. Reactions are generally operated in a batch, semi-continuous or continuous mode. Commonly used catalysts are Ti and Ni species, sometimes in combination with aluminium alkyls.

8.2.4 Blending section

The polymeric solution subsequently goes to a blending section comprising storage vessels of different sizes. Batches are blended following plant specific blending rules. Obviously product analyses are essential in this process in order to check whether the batches are on specification. Product additives like stabilisers and extender oils can also be added in this section.

8.2.5 Solvent removal and recovery

There are two main techniques for removal of the solvent from the rubber solution:

- steam stripping
- devolatilising extrusion.

The criteria used for choosing either a steam stripping technique for solvent removal, or devolatilising extrusion, depends primarily on the properties of the rubber and the customer's process requirements. For example, some end applications require a porous expanded crumb form rubber particle (only produced via steam stripping and mechanical drying), while others request a solid pellet, or a baled product.

8.2.5.1 Steam stripping

On transferring the rubber solution from the blending tanks to the strippers, in some cases extender oil is added and mixed using in-line mixers. The stripping units usually consist of two to three steam distillation contacting vessels, equipped with mixers, operating in series. In the first stripper, the rubber solution is pumped in the agitated vessel through several nozzles, this is for generating small crumbs allowing for a good solvent removal. In order to control the size of the crumbs, and to prevent them from sticking to the vessel walls and to each other, an anionic surfactant may be added to the stripper water together with a soluble inorganic salt. For improving the drying ability in the rubber drying lines downstream, sometimes the pH is controlled by the injection of an acid (e.g. sulphuric acid) and/or a base (e.g. caustic soda).

In the first stripper, the solvent amount is reduced from typically 85 - 70 % weight down to <10 % weight. In order to optimise the energy consumption, the temperature in the first stripper is chosen in such a way that the solvent is boiling off with minimal entrainment of water. The steam injected in the first stripper is usually a mix of fresh steam and steam plus solvent vapours originating from the downstream stripper(s). The solvent evaporation process in the first stripper is thermodynamically controlled.

The vapour mixture of steam and solvent leaving the first stripper is condensed and recovered in decanter vessels, where water and solvent separate. The solvent is recycled into the wet solvent storage tanks for re-use and the water phase is recycled into the strippers. Decantation is controlled by an interface detector system based on the density difference between the water and the solvent.

In the second stripper, fresh steam is injected, thereby reducing the solvent content of the rubber crumbs further down to typically 0.3 - 0.5 % by weight. Solvent removal is diffusion controlled. The temperature in the second stripper is usually 20 °C higher than in the first stripper, for speeding up the diffusion process.

In some cases, a third stripper is operated in series of the two upstream stripper vessels, for further reduction of the residual solvent contents.

After the strippers, a crumb slurry tank is used as a buffer between the upstream (continuous) stripping operation, and the drying/package equipment, this for avoiding stripper shutdowns caused by short (<30 minutes) stops on the drying lines downstream. Crumb concentration in the crumb slurry tanks is typically 5 - 10 % by weight. The vapours generated in the crumb tanks by flashing of the crumb slurry coming from the second (or third) stripper is either condensed and recycled to the decanters, or ejected by means of a steam jet to the second (or third) stripper.

8.2.5.2 Devolatilising extrusion

An alternative technique to steam stripping is solvent removal by devolatilising extrusion. This technique is used for those rubber types which have a high melt index, with a high tendency to stick, or which can be easily pelletised. Pelletised products offer the advantage of being easily processed by pneumatic and/or automated solid materials handling systems, since they tend to be free flowing without effects like bridging in the client's process equipment.

After leaving the blend tanks, the rubber solution is first pre-concentrated from typically 15 - 30 % by weight to typically 50 – 85 % by weight using a pre-concentrator. This can be achieved by either preheating followed by flashing in a flash vessel, thereby condensing the flashed solvent vapours, or by using mechanical pre-concentrators (e.g. wiped film evaporators).

The concentrated rubber solution is then further processed by an extruder, equipped with vents, for eliminating the residual solvent. The extruder barrels are heated by means of hot oil or steam jackets. Some of the energy needed for evaporating the solvent is generated in so-called 'heating zones' in the extruder. These zones are equipped with counter rotating screw elements, creating additional friction locally. These zones are also used to separate the different extruder vents by means of a polymer seal, thereby facilitating a progressive decrease in vapour pressure. As the rubber moves down the extruder screw(s), pressure decreases, and solvent is removed gradually.

Some additives are added to the rubber melt in the extruder for avoiding the pellets to stick downstream during pelletisation, or storage (e.g. a wax).

At the end of the extruder, the rubber is extruded through a dieplate and pelletised. The pellets are cooled down by means of spray water, or by using underwater pelletisers. In this way, sticking of the pellets is avoided.

Typical residual solvent levels of the rubber pellets is <0.3 % by weight. The solvent vapours coming from the vent domes of the extruder are compressed and condensed. The vent domes operate between almost atmospheric (first vent) down to 60 mbar (last vent).

The pellets are dried using a spinaway dryer, and then either packaged, or temporarily stored in silos.

8.2.5.3 Elimination of water for steam stripped rubbers

After leaving the crumb slurry tanks, a variety of techniques are used for separating the water from the rubber crumbs. In general, a first treatment consists of press drying of the rubber slurry, using extruders with perforated barrels, followed by mechanical heating and flash drying in a second extruder, and finally hot air drying and cooling on a vibrating belt, or a spiral elevator.

Typical volatile matter content after the drying process is <1 % by weight. An antiblocking agent is added to the crumbs and pelletised products before packaging, to prevent the rubber from sticking on storage. This is achieved by means of mechanical blending. Baled rubbers are wrapped in a polyethylene film before packaging.

8.2.5.4 Packaging

The packaging options used depend on the final rubber product form and the handling facilities at the customer's site: some of those can be bales in boxes, crumbs in boxes, crumbs in paper bags on pallets, crumbs in big bags, pellets in boxes, pellets in bulk.

For this part of the process, again no single 'best' production technique can be identified – they are adapted to the specific rubber end application combination.

8.2.6 Technical parameters for typical solution plants

Table 8.3 shows technical parameters for typical solution plants:

Plant type	Polybutadiene plant	Solution SBR plant	Styrenic block copolymer plant
Product type	High cis polybutadiene, low cis polybutadiene	SSBR, batch or continuous depending on required characteristics	Styrene butadiene and styrene isoprene thermoplastic rubbers
Reactor type and size	Continuously stirred tank reactors in series, 10 - 100 m ³	Continuously stirred tank reactors in series or batch reactors, 10 - 100 m ³	Batch or continuously stirred tank reactors in series, 10 - 50 m ³
Monomer addition	Butadiene	Simultaneous addition of styrene and butadiene	Sequential
Number of reactors in use	Up to 10	Up to 10 depending on the processes	Up to 5
Polymerisation pressure	Up to 5 bar	Up to 5 bar	Up to 5 bar
Polymerisation temperature and temperature control system	30 - 100 °C; external evaporators, cooling coils, adiabatic	30 - 100 °C; control system based on external evaporators, cooling coils, adiabatic	30 - 120 °C, 40 - 90 °C external evaporators, cooling coils, adiabatic
Catalysts/initiators	Depending on different process, Ziegler-Natta catalysts based on titanium, neodymium, cobalt or anionic catalysts such as n-butyl lithium	Various anionic initiators (usually n-butyl lithium)	Usually anionic initiators such as n-butyl lithium or s-butyl lithium
Structure modifiers	No modifiers are used	Various ethers, e.g. THF, TMEDA	Various ethers such as THF, TMEDA
Shortstops	Water and/or fatty acids	Water and/or fatty acids	Water, fatty acids, alcohols, phenols
Conversion of monomer to polymer	95 - 99 %	95 - 99 %	95 - 99 %
Antioxidant	p-phenylenediamine derivatives, phenolic types, phosphite types	p-phenylenediamine derivatives, phenolic types, phosphite types	Phenolic types, phosphite types
Extender oil	Highly aromatic, treated distillate aromatic extract (TDAE), mild extract solvate (MES)	Highly aromatic, treated distillate aromatic extract (TDAE), mild extract solvate (MES)	Paraffinic and naphthenic oils
Capacity per reactor line	Typically 30000 t/yr	Typically 30000 t/yr	Typically 30000 t/yr

Table 8.3 Technical parameters for typical solution plants

8.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte

Die in Table 8.4 angegebenen Werte stammen von 16 Anlagen in der EU und geben die derzeitig emittierten Mengen wieder. Jede betriebene Anlage unterliegt örtlichen Genehmigungsbedingungen.

Angaben pro Tonne hergestellten Kautschuk	Min	Max
Energie- und Wasserverbrauch:		
Dampf (GJ)	9,0	21,6
Strom (GJ)	1,3	2,7
Abwasser gesamt (m ³)	5,8	21,3
Prozesswasser (m ³)	0,05	7,0
Luftseitige Emissionen:		
VOC gesamt (kg)	0,31	30,3
Abwasser nach Behandlung:		
CSB (kg/t Produkt)	0,43	1,25
Abfall:		
Kautschukabfälle (kg)	1,2	5,8

Table 8.4. Emissionsangaben von 16 Anlagen innerhalb der EU

9 POLYAMIDES

[4, APME, 2004, 16, Stuttgart-University, 2000]

9.1 General information

Polyamides are chemically characterised by a macromolecular structure having the amide group (-NH-CO-) which is formed by the reaction of a carboxylic group with an amino group as a recurring functional unit that gives the specific chemical properties to the final products. Linear polyamides, widely known as 'nylons', from the original DuPont trademark name, are the most common category of the family.

Generally, there are two different chemical ways to form the amide group. Therefore, linear polyamides are divided in two groups:

- AB type.

These are produced by polymerisation of lactams or ω -amino acids, where A indicates the amino group and B the carboxylic group and both are part of the same monomer molecule. The most important product of this group is polyamide 6 (PA 6) where '6' indicates the number of carbon atoms in the original monomer; in this case ϵ -caprolactam. Other polyamides of this group are polyamide 11 and polyamide 12. The basic reaction, ring opening and polyaddition of ϵ -caprolactam is shown in Figure 9.1.

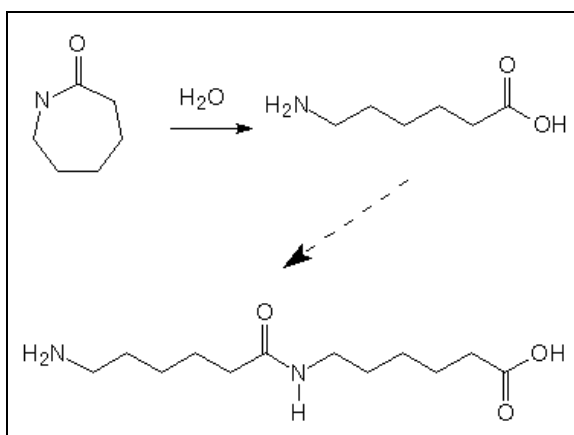


Figure 9.1: Basic reaction of AB type polyamides

- AA-BB type.

Polyamides of the AA-BB type are produced by the polymerisation of a diamine, indicated by AA, and dicarboxylic acid, indicated by BB. Polyamide 66 is the mostly produced product of this type. '66' in this case indicates 6 carbon atoms between the two amino groups of the diamine and 6 carbon atoms of the dicarboxylic acid. The basic reaction 1.6 - hexanediamine and adipic acid is shown in Figure 9.2.

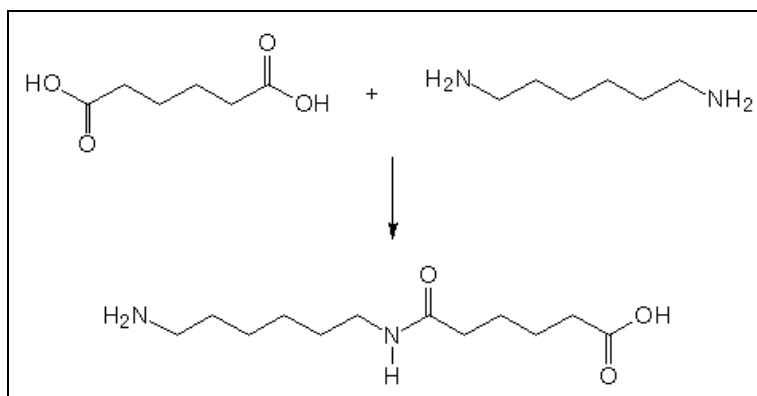


Figure 9.2: Basic reaction of AA-BB type polyamides

Nylons were the first synthetic semi-crystalline plastics, the first synthetic fibres and the first engineering plastics. Today, polyamides are used for various different applications; an overview of the most important ones is given in Figure 9.3.

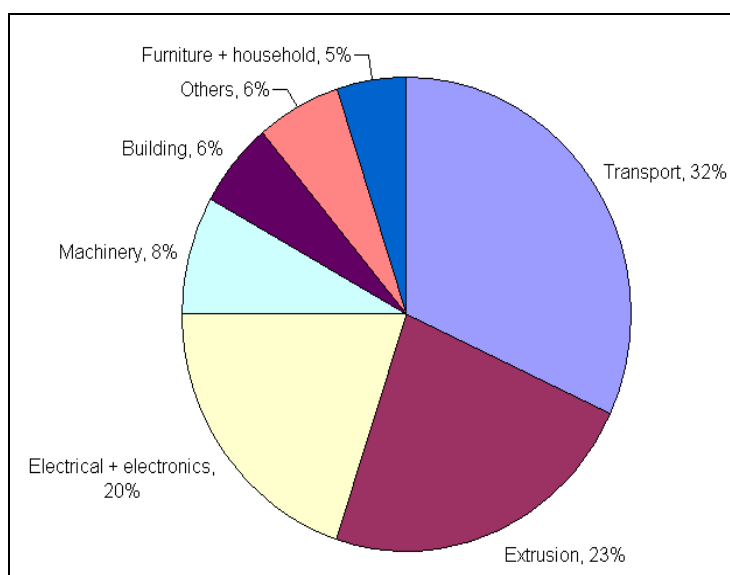


Figure 9.3: Main applications for polyamides

Polyamides can be easily moulded. They are hard and brittle and resistant to abrasion, shrinkage and heat. Certain polyamides are especially flexible and impervious to impact. Polyamides are resistant to deterioration by alkalis, petroleum products, and organic solvents. Hot phenol, formaldehydes, ultraviolet light and mineral acids destroy polyamides. Most polyamides are self-extinguishing in the event of fire.

Polyamide is reported to be produced by seven companies in Western Europe. Overall, the Western European polyamide industry produced 1399 kilotonnes in 2002. A summary of the production data for the years 2000 – 2002 is given in Table 9.1.

Year	2000	2001	2002
Production volume	1369 kt	1307 kt	1399 kt

Table 9.1: Western European polyamide production 2000 - 2002

9.2 Applied processes and techniques in the production of polyamides

9.2.1 Polyamide 6

Polyamide 6 is among the most used polyamides, due to the good availability of the raw material (caprolactam), to the wide range of applications and to the production, transformation and recycling of polyamide 6 being easy and economically viable.

9.2.1.1 General processes

Polyamide 6 can be produced both by batch or continuous polymerisation. Batch polymerisation is preferably used for changing polymer formulations with a wide range of molecular weight, mostly compounding grades. Continuous polymerisation reactors – VK columns (Vereinfacht Kontinuierlich) – have a lower range of product mix but higher productivity and are, i.e. used for the production of textile or industrial fibres. Continuous processes can be operated with one or two reactors in series.

The main process steps used for the production of polyamide 6 are the following:

9.2.1.1.1 Polymerisation

The caprolactam ring is opened in the presence of water (hydrolysis); the linear molecules join together (polyaddition) producing a macromolecular chain, whose length is determined by the presence of a chain terminator (e.g. acetic acid).

9.2.1.1.2 Cutting

The polymer melt is extruded through a plate with holes (spinneret), yielding cylindrical granules (chips).

9.2.1.1.3 Extraction

Due to the equilibrium situation of the polyaddition reaction, the conversion of the caprolactam to PA 6 is 89 – 90 %, the rest being monomer and cyclic oligomers. These oligomers must be removed by hot water extraction, in other words ‘washing’ the chips in a countercurrent demineralised water flow.

9.2.1.1.4 Drying

The moisture present in the chips at the end of the extraction (12 – 13 % of water) is removed by means of a hot nitrogen flow; the purity of the nitrogen has to be very high, as PA 6 is very sensitive to oxygen.

9.2.1.1.5 Extract water processing

The caprolactam and oligomers stripped by the washing water are usually re-used in the process, being concentrated by the evaporation of water in adequate heat exchangers (concentrating columns). The extract water can also be treated with the classical depolymerisation and lactam distillation technologies.

9.2.1.2 Continuous polymerisation of PA 6

The raw materials (caprolactam, demineralised water, viscosity regulator and opacifier) are mixed together and continuously fed into the top of a reactor, the polymerisation column.

The reaction takes 15 – 20 hours and is carried out at a temperature lower than 300 °C and kept constant using diathermic oil (heat transfer medium) to warm the reactor. Going downwards through the reactor to the lower parts and meeting zones at different temperatures, the caprolactam solution is heated and it polymerises to polyamide 6. The polyamide is taken out from the bottom of the column through a spinneret; it is immediately cooled and cut into granules with a cutting machine. The smoke generated during the cooling is collected and sent to a treatment plant.

As not all the caprolactam is polymerised to polyamide, the granules are washed countercurrently to demineralised water in an extractor. After washing, the demineralised water contains high concentrations of caprolactam and is, therefore, sent to a concentration line to recover both caprolactam and demineralised water to be re-used in the process.

The washed granules enter into a last reactor where they are dried in a flow of warm nitrogen. Finally, the dry granules are sent to the storage silos by pneumatic conveying.

Figure 9.4 shows a simplified flow diagram of the process.

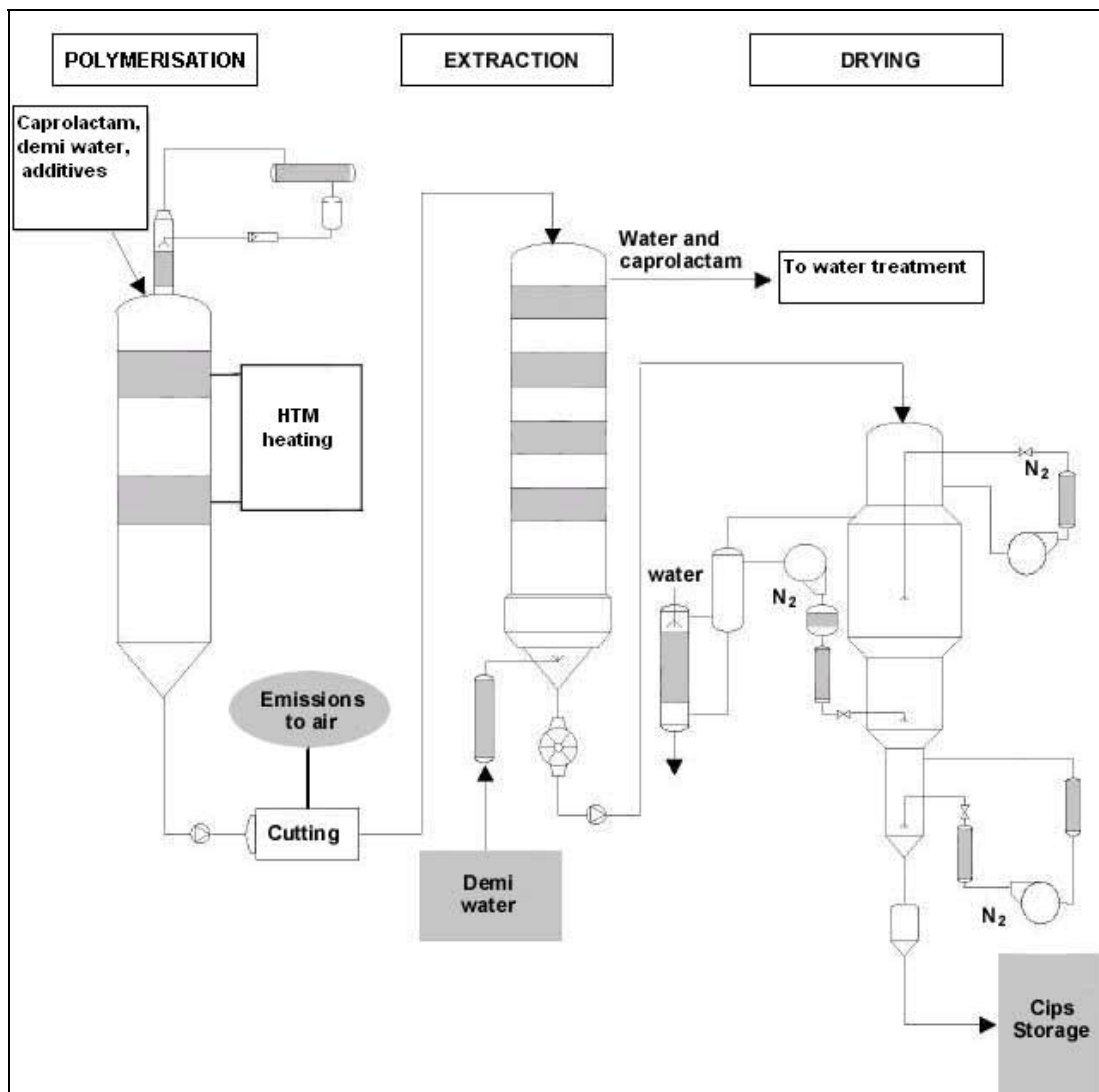


Figure 9.4: Flow diagram of the continuous PA 6 process

9.2.1.3 Discontinuous polymerisation of PA 6

The raw materials (caprolactam, demineralised water, etc.) are mixed in a homogeniser. The mixed batch is then transferred to an autoclave reactor where the temperature (250 - 270 °C) and the pressure are regulated to obtain a polymer with the required specifications.

When the product meets the required specification, the reaction is stopped, letting nitrogen into the reactor, and the polymer is transferred into an extrusion tank. The melted polymer is extruded in cords through a spinneret, cooled in a water bath and cut in chips.

The smoke generated at this stage is collected and sent to an adequate treatment plant.

As not all the caprolactam is polymerised to polyamide, the granules are washed in a countercurrent of demineralised water in an extractor. After washing, the demineralised water contains high concentrations of caprolactam and is, therefore, sent to a concentration line to recover both caprolactam and demineralised water to be re-used in the process.

The washed granules enter into a last reactor where they are dried in a flow of warm nitrogen. Finally, the dry granules are sent to the storage silos by pneumatic conveying.

Figure 9.5 shows a simplified flow diagram of the process.

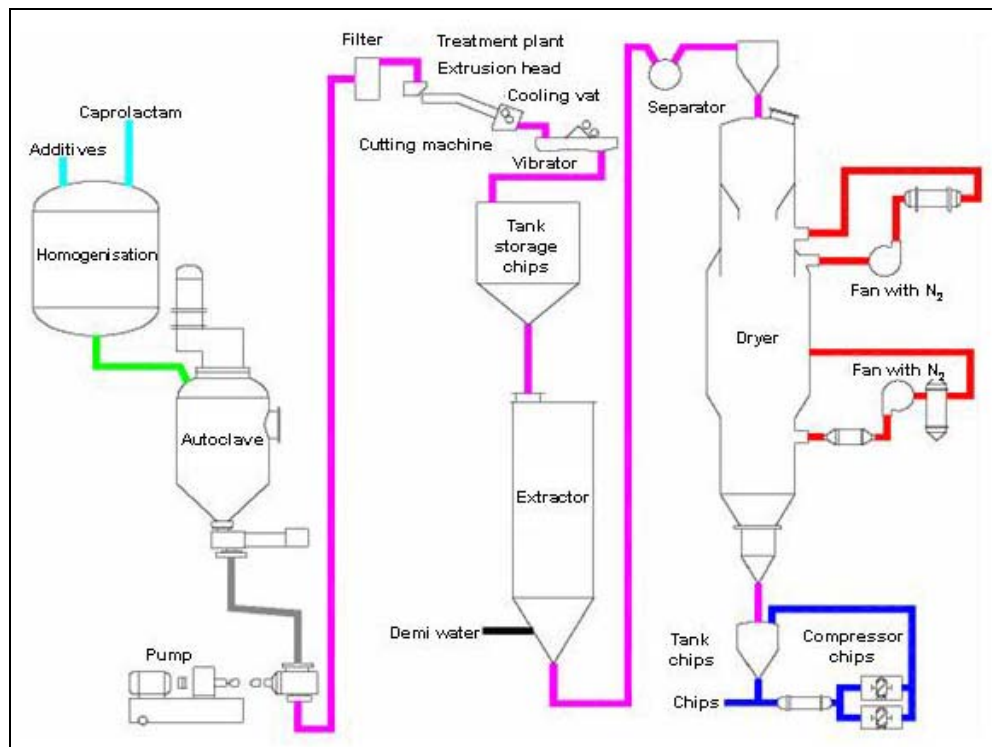


Figure 9.5: Flow diagram of discontinuous PA 6 process

9.2.2 Polyamide 66

9.2.2.1 General processes

Even if other types of polyamides have also gained a certain importance on the world market for particular applications, polyamide 6 and polyamide 66 still represent over 90 % of the world's production of polyamides.

The main raw material for the production of polyamide 66 is an aqueous solution of the organic salt obtained by the reaction of 1.6 hexamethylenediamine and 1.6 hexanedicarboxylic acid (adipic acid), also called AH salt, 66 salt or nylon salt.

Nylon salt is prepared as a homogeneous solution of 52 - 53 % concentration. The product is sensitive to oxygen and it is maintained in storage tanks under nitrogen atmosphere.

Polyamide 66 is manufactured by polymerisation of the nylon salt monomer in solution. Different grades of polymer can be produced, with characteristics which depend on the further processing required downstream (spinning, compounding, etc.), and on the specific application of the end-product, within the product groups in which polyamide 66 is involved (textiles, carpets, industrial fibres, engineering resins, etc.).

Generally, PA 66 can be produced by two different processes:

- continuous polymerisation
- batch polymerisation.

To obtain a polymer with a high molar mass an additional step is required:

- solid state post polymerisation.

9.2.2.2 Continuous polymerisation of PA 66

A solution of nylon salt is constantly fed into the reactor and continuously converted through the sequence of process steps into polyamide 66. The continuous process is more suitable for producing the same type of polymer in bulk quantities, e.g. polyamide 66 standard (medium viscosity type), or polyamide 66 for yarns. Polyamide filament can be obtained in a continuous melt spinning plant directly connected to the polymerisation plant.

Nylon salt from the storage tank at 52 % concentration and 65 °C is pumped to a first step of concentration where, by heating the solution to about 110 °C, part of the water is evaporated increasing the salt concentration to 72 %. The water vapour leaving the concentrator is condensed and the water condensate is collected into a tank.

The salt solution is then pumped through a sequence of preheaters, which increase the temperature of the solution to 212 °C before entering into the polymerisation reactor. This is a pipe, working at a pressure of about 18 bars, divided into different zones (usually three) heated to different levels of temperature, from 212 to 250 °C.

Passing through the reaction pipe, the condensation between the two monomer components starts and the nylon salt is gradually converted into polyamide 66 and water. In order to increase the conversion to the pre-polymer, the water is removed from the reactor as steam, causing some stripping of hexamethylenediamine which has to be compensated by a further addition.

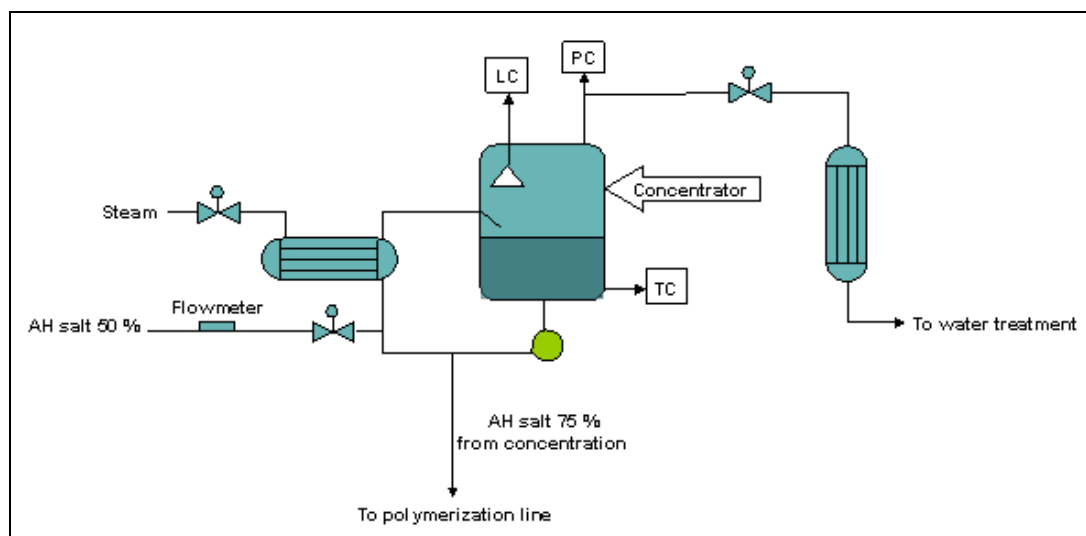
The process of water release and the level of the polymerisation are under the control of set temperature and pressure value parameters. At the outlet of the reactor, the polymer stream is depressurised in a flasher. In this equipment, the temperature rises to 280 °C and the pressure drops to 1 bar. The steam produced is separated from the polymer in a cyclone or other appropriate device, and condensed by cooling water.

The desired final viscosity is obtained passing the flow of the melt polymer through a finisher where, at a temperature of 285 °C, the residual water is lost and the correct average molecular weight of the polyamide is reached.

Where no direct spinning into filaments is present, the polymer is extruded through a spinneret into strands that are immediately cooled in water and granulated using a cutting machine. The wet granules of polymer are collected into an intermediate storage and then sent to the drying units where the polyamide 66 is finally dried under nitrogen flow. The dried granules are conveyed by pneumatic conveyors to the storage silos.

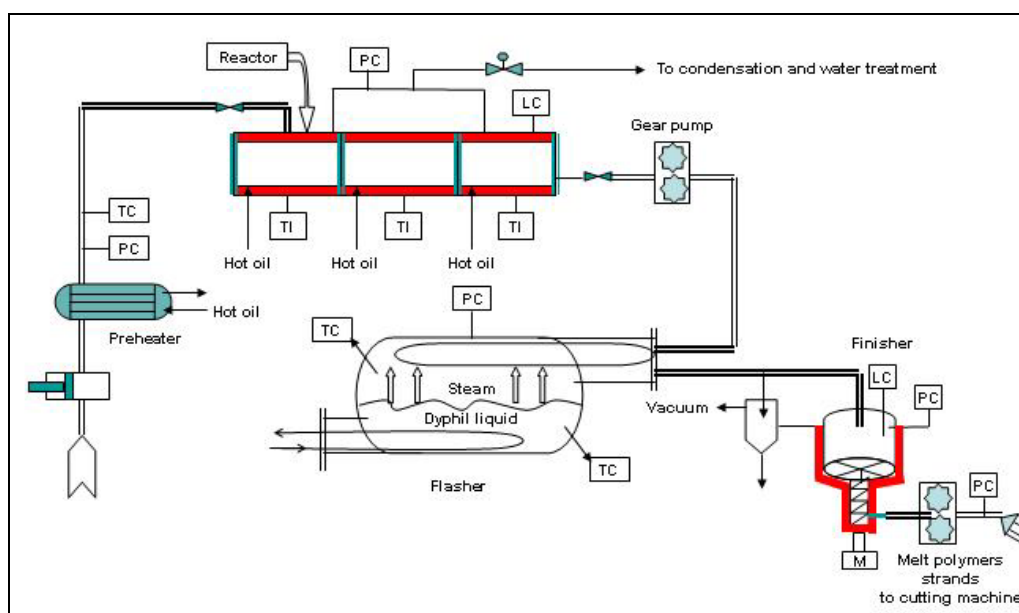
All water condensate generated in the different steps of the polymerisation process is collected in a tank and transferred to the main waste water collecting tank. Vents of the process condensate tanks are all connected to a main vent collector, which breathes to the air through a scrubber and is further cleaned with water.

Figure 9.6 shows a simplified flow diagram of the salt concentration process prior to the polymerisation process which is shown in Figure 9.7.



(LC = level control, PC = pressure control, TC = temperature control)

Figure 9.6: Flow diagram of the salt concentration process for PA 66 production



(LC = level control, PC = pressure control, TC = temperature control, TI = thermal insulation)

Figure 9.7: Flow diagram of continuous PA 66 process

9.2.2.3 Batch polymerisation of PA 66

Batch polymerisation is realised in autoclave reactors which operate on a cycle of phases at increased levels of temperature where the time and pressure parameters are carefully adjusted in order to gradually convert the monomer into polymer. The design of the plant is realised in order to optimise the sequences of different autoclaves, giving better continuity to production. The low quantity of product produced per each batch operation and the higher flexibility of the process, make the batch process suitable for the production of speciality polyamides. Batch polymerisation is also suitable for producing copolymers of polyamide 66 and polyamide 6, using partially caprolactam as the raw material together with nylon salt.

The water solution of nylon salt at 52 - 53 % concentration is the main raw material for the batch polymerisation of polyamide 66. Due to the type of process and to the characteristics of the final polymer, some other chemicals and additives (including antifoam agents, molecular weight regulators, lubricants, delustering agents, etc.) are introduced in controlled amounts before the polymerisation starts. The nature and quantity of some of these additives depends on the application of the final polyamide 66, especially for the molecular weight regulator (a monocarboxylic acid), which is responsible for the constancy of the final viscosity of the polymer.

Batch polymerisation is realised in autoclaves. There, the nylon salt solution, transferred from the storage tank, is processed at different temperatures and pressures. The sequence of the operating cycle is set at first to evaporate part of the excess water of the solution (e.g. to a concentration of 70 %). Then, as a consequence of the continuous heat supply, the temperature slowly rises causing the pressure to increase as well. Under these conditions the polycondensation starts. To allow the reaction to proceed, the water is bled off from the reactor in the form of steam, by a control valve that maintains a constant pressure. When the temperature of the mass has reached about 275 °C, the pressure is gradually decreased to atmospheric pressure. The depressurisation rate is a critical parameter and it is fully under the control of dedicated software.

At this stage, the desired viscosity of the polyamide is finally reached maintaining the polymer in a steady condition for a finishing time. The pressure during the finishing, is slightly over atmospheric or under vacuum, depending on the process and on the presence of catalysts. The autoclave is then pressurised and the melt product is extruded through a spinneret in cords, which are immediately cooled in water and cut into granules.

In a modern plant, all process parameters of the cycle and the full set of production lines are under the control and supervision of a DCS (distributed control system).

The granules separated from the water are temporarily stored and, depending on the type of polymer, sent via pneumatic conveyors to different post-treatments. These may include drying of the polyamide 66 to a specified value of final humidity, and post-polymerisation as solid state. This last process can be used to increase the average molecular weight to produce high viscosity polyamide 66 for special applications. Both these operations can be undertaken in batch or in continuous mode, but for all cases, oxygen has to be excluded to avoid degradation of the polymer. In the continuous process, a flow of nitrogen as a carrier for the small quantity of water generated, can substitute the use of a vacuum.

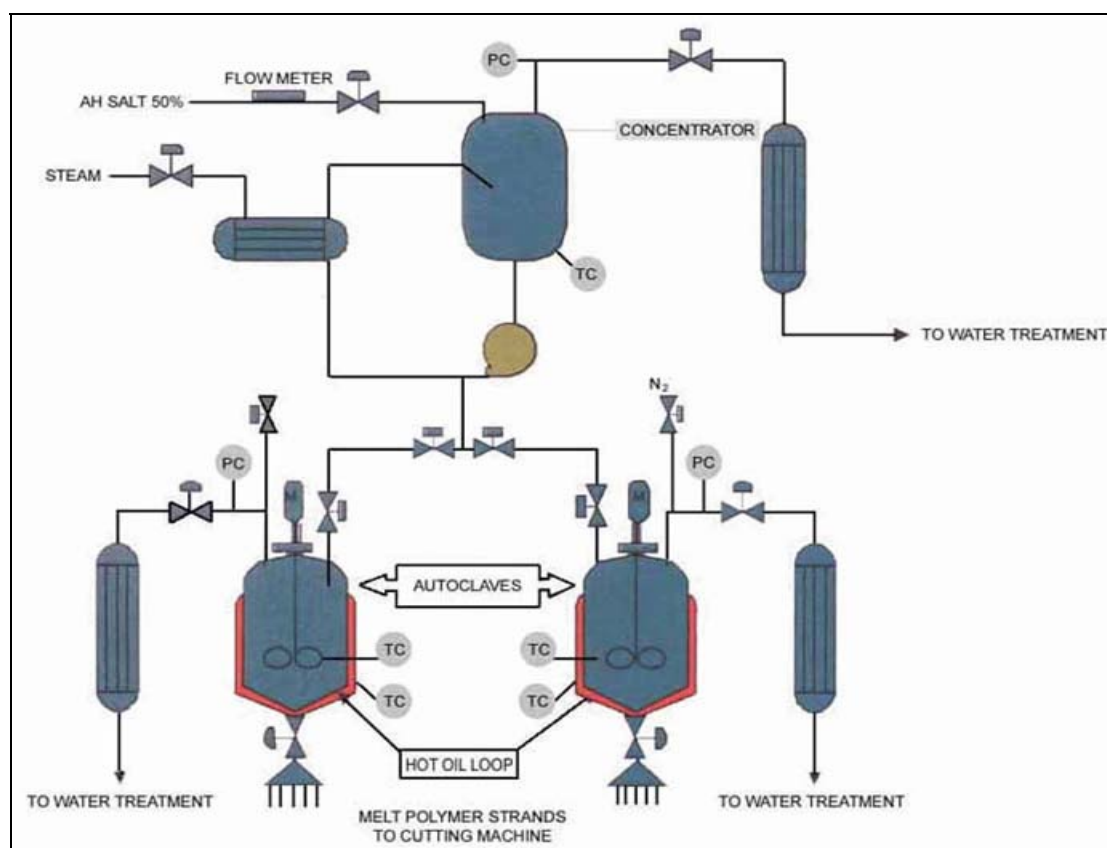
The granules of the final polyamide 66, of different grades, are sent to storage silos by means of pneumatic conveyors.

All water vapour blown off from the autoclave during the polymerisation cycle is condensed and collected in a service tank. This water is sent to the main waste water storage tank for proper homogenisation, before it is sent to a waste water system.

Gaseous emissions are justified during the filling, flushing with nitrogen and depressurisation of autoclaves. These emissions, together with the vents of the process water condensate system and other suctions in some specified points of the working place, are all jointly washed in a scrubber before being vented to the air by a stack.

The level of contaminants in the washing water is maintained at a controlled concentration, purging part of the water circuit with fresh water. The water purge is joined to the main flow of waste water.

Figure 9.8 shows a simplified flow diagram of the process.



(PC = pressure control, TC = temperature control)

Figure 9.8: Flow diagram of the batch PA 66 polycondensation process

9.2.3 Spinning techniques

9.2.3.1 General processes

The most common use of the polyamides is for the production of yarns and fibres for different applications:

- textile fibres, continuous fibres used in the textile sector
- industrial fibres, continuous fibres used for technical applications
- staple fibres, used for textile flooring and clothing
- bulk continuous filament fibres (BCF fibres) for textile flooring.

The main steps in the spinning of polyamides are the following:

9.2.3.1.1 Storage and post-polymerisation

Polyamide granules have to be stored in an inert atmosphere, i.e. in silos inertised with high purity nitrogen. While polyamide 6 can be used in the spinning process as it comes out of the polymerisation process, polyamide 66 is normally dried, rising its viscosity by 10 – 20 % according to the requirement of the final product (a higher viscosity is required for high tenacity yarn).

9.2.3.1.2 Spinning

The polyamide chips are melted in special equipment at about 300 °C, and then sent through a heated pipe to the spinning heads, where the melt spins produce the yarn. Each yarn is made up of a different number of filaments coming from the same spinneret: this gives the final product specific properties.

The dimension of the yarn is usually determined in deniers (weight in grams of 9000 metres of yarn): lower deniers (<100) usually characterise textile yarns, higher deniers (up to some thousands) characterise BCF and technical yarns.

9.2.3.1.3 Drawing and winding

After being cooled with conditioned air, the yarn undergoes different treatments in order to reach the required specifications:

- intermingling with compressed air to entangle the filament of each single yarn
- finishing with chemicals to give antistatic and antibacterial properties
- thermal-mechanic drawing/texturing/thermal-fixing to reach the necessary mechanical properties.

The yarn is normally wound up onto bobbins, but can be also cut and baled (staple fibres).

9.2.3.2 Processing of textile yarns

The polyamide fibres are produced by melting and spinning the polymer, normally supplied in the form of pellets (chips).

The polyamide granules are fed into a mixer (extruder) where they are melted. In some processes, the polymer melt comes directly from polymerisation (direct-spinning) or, in the case of polyamide 66, from post-polymerisation.

The polyamide is pumped through heated pipes to the spinning heads, where it is spun through the spinnerets; the flow in each of the capillaries of the spinneret is regulated with metering pumps. The filaments are immediately cooled with air and brought together in order to produce one or more thread lines. The smoke generated during the cooling is collected and sent to a treatment plant.

The thread lines are entangled with compressed air and then lubricated with special chemicals (spin finish) that give the yarn the required physical properties. Some effluents and fumes are produced in this section and sent to a treatment facility.

Finally, the yarns are wound up at high speed (up to 6000 m/min) on special equipment (take-up), producing bobbins with a weight of 10 - 20 kg. Some special technologies (FOY, FDY) require a drawing stage on appropriate rolls before winding the yarn.

The bobbins are then sorted and packed into cartons or wrapped in rows on pallets.

All the process areas are air conditioned.

Figure 9.9 shows a simplified flow diagram of the process.

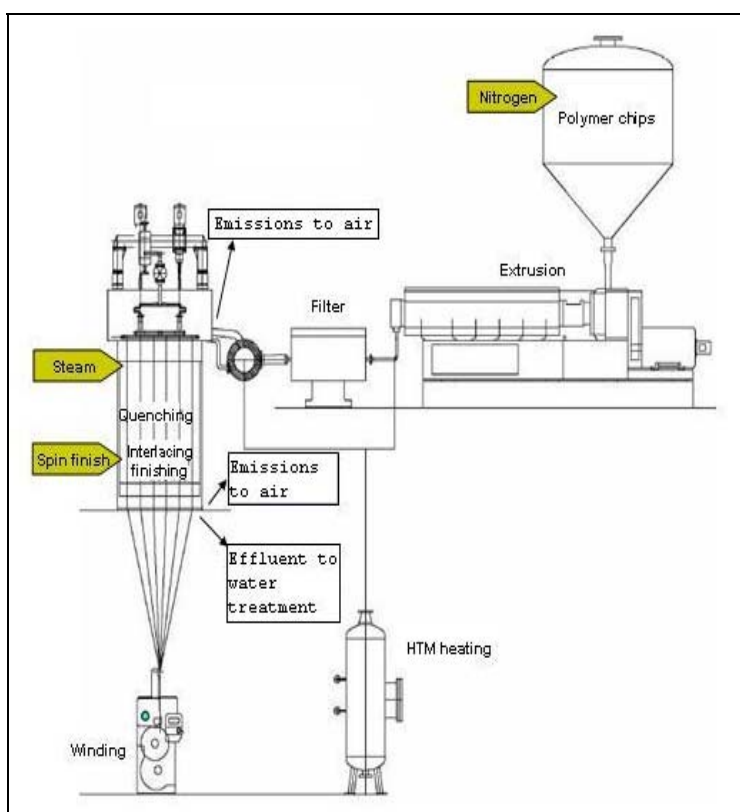


Figure 9.9: Flow diagram of the spinning process for textile yarns

9.2.3.3 Processing of technical yarns

The main difference in the production of technical yarns is the presence of a multiple drawing stage before winding, which is necessary to give the yarn a higher tenacity. The melting and spinning phases are described in the same way as for the textile yarns.

The yarn is then drawn on four rolling mills (godets); the hot godet causes some fumes that must be collected and sent to the treatment plant.

Finally, the yarns are wound up at high speed on special equipment (take-up), producing bobbins. The bobbins are then sorted and packed into cartons or wrapped in rows on pallets.

All the process areas are air conditioned.

Figure 9.10 shows a simplified flow diagram of the process.

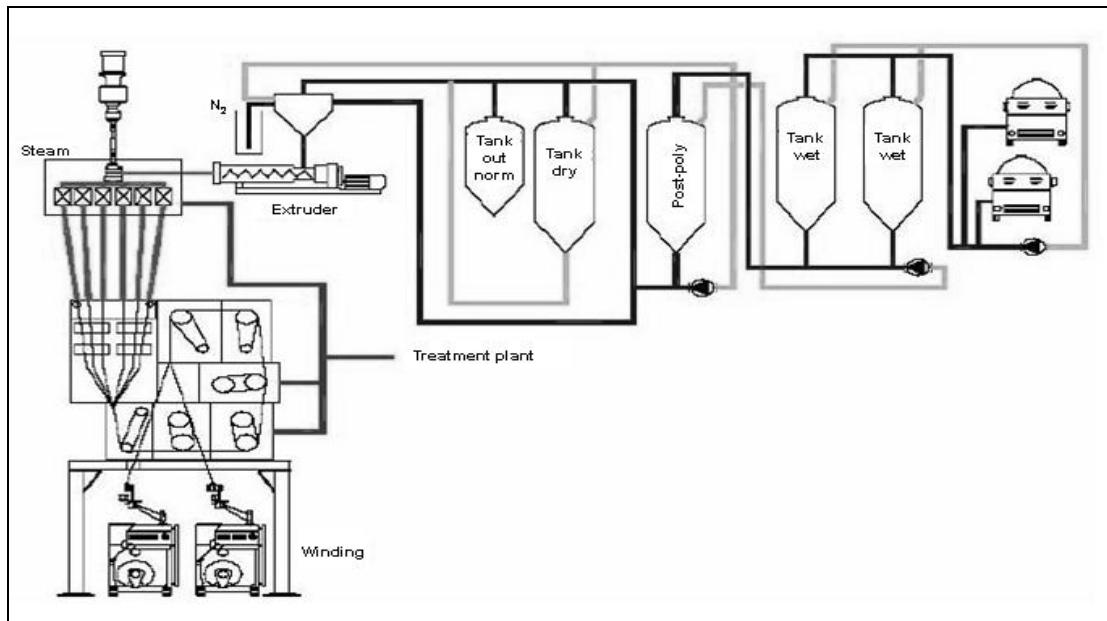


Figure 9.10: Flow chart of the spinning process for technical yarns

9.2.3.4 Processing of staple fibres

The melting and spinning phases can be practically described in the same way as the textile yarn.

The spin finish is carried out at the spin take-up wall, and then the filaments are passed over deflector rollers and combined into one tow. A haul-off unit conveys the tow to a sunflower unit that lays the tow into cans, then arranged under a creel.

The tows of a certain number of cans are combined and fed into a series of drawing stands, equipped with hot or cold godets. Between two drawing stands, the tow can be heated with steam.

Then the tow is mechanically crimped and heat-set. The fumes generated in the heat-setter are collected and sent to an adequate treatment plant.

Finally the tow is finished with oil and cut with a rotary cutting machine. The cut fibres fall into a collecting tunnel from where they are either mechanically or pneumatically conveyed to the baler.

Figure 9.11 shows a simplified flow diagram of the process.

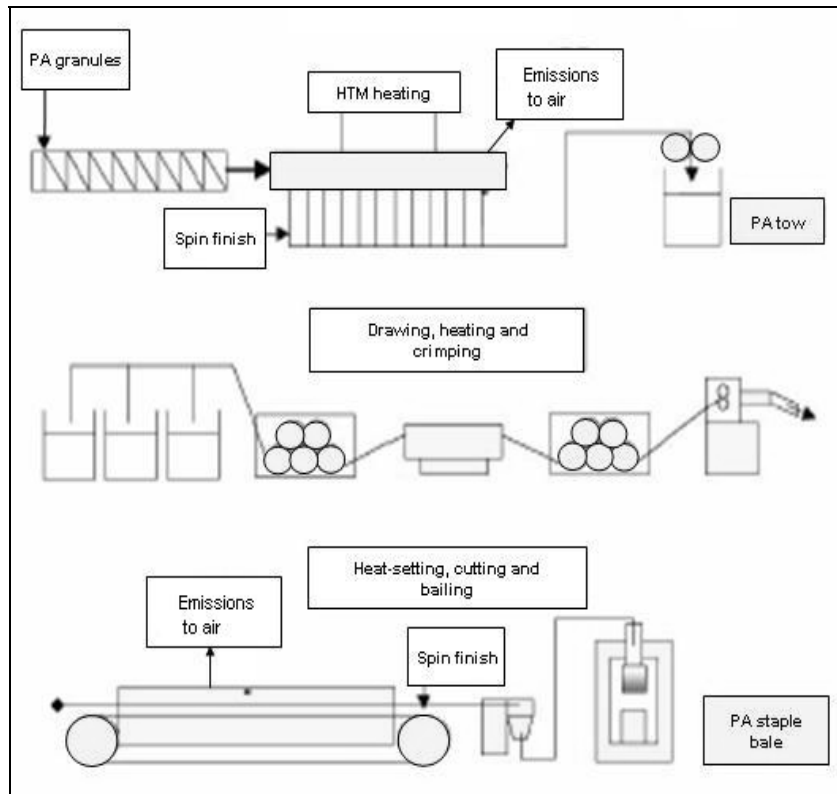


Figure 9.11: Flow diagram of the processing of staple fibres

9.2.3.5 Processing of BCF yarns

The initials BCF (bulked continuous filament) indicate a yarn obtained with a continuous process of spinning, drawing and texturing in only one step. The final product is characterised by a bulky appearance, from which the name derives.

The melting and spinning phases can be practically described in the same way as the textile yarn (Section 9.2.3.2).

Finally, the yarns are wound up at high speed on special equipment (take-up), producing bobbins. The bobbins are then sorted and packed into cartons or wrapped in rows on pallets.

All the process areas are air conditioned.

Figure 9.12 shows a simplified flow diagram of the process.

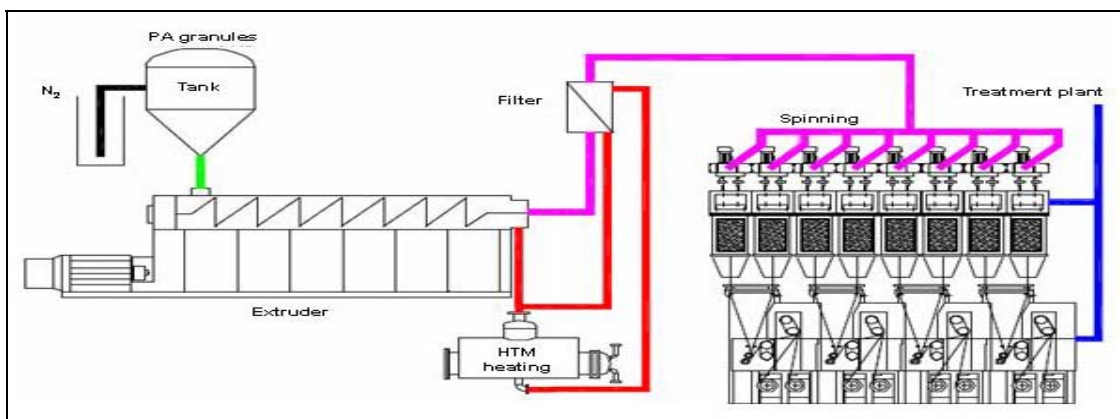


Figure 9.12: Flow chart of processing of BCF yarns

9.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte

[4, APME, 2004], [28, Italy, 2004]

9.3.1 Polyamidproduktion

Emissions- und Verbrauchswerte für die Produktionsprozesse werden in den Tabellen Table 9.3, Table 9.5, Table 9.6, Tabelle 9.7 und Tabelle 9.8 zusammengefasst.

9.3.2 Spinnen von Polyamiden

Emissions- und Verbrauchswerte für die Spinnprozesse werden in den Tabellen Table 9.4, Tabelle n 9.9 und Table 9.10 zusammengefasst.

9.3.3 Mögliche Quellen für Umweltbelastungen bei Polyamidprozessen

Gewöhnlich haben Batchverfahren größere Umweltauswirkungen, wegen der Anfahr- und Abfahrvorgänge bei jedem einzelnen Produktionsansatz.

9.3.3.1 Energie

Die Prozesse benötigen sowohl elektrische wie thermische Energie, sowohl Dampf und Wärmeträger (HTM) wie auch kaltes Wasser für das Heiz-, Ventilations – und Luftbefeuchtungssystem (HVAC) bei Spinnprozessen. Durch den Bau eines Blockheizkraftwerkes kann die energetische Nutzung optimiert werden, jedoch mit Auswirkungen auf die Menge an gasförmigen Emissionen am Produktionsstandort.

9.3.3.2 Wasser

Gewöhnlich werden große Mengen an Wasser für Kühlzwecke benötigt. Bevorzugt wird Frischwasser aus Flüssen oder Brunnen eingesetzt, das anschließend mit höherer Temperatur eingeleitet wird; wenn Wasser nicht in ausreichenden Mengen verfügbar ist, muss ein geschlossenes Kreislaufsystem (Kühltürme) installiert werden, das zu erhöhtem Energieverbrauch führt. Geschlossene Kühlkreisläufe sind häufig auch erforderlich, um den Wärmeeintrag in das aufnehmende Oberflächengewässer zu vermindern.

9.3.3.3 Abwasser

Bei der Herstellung von PA6 wird das in der Polymerisation gebrauchte Wasser größtenteils im Kreislauf geführt. Nur geringe Mengen werden abgeleitet und müssen durch entsalztes Frischwasser ersetzt werden. Die Hauptverunreinigungen sind Caprolactam (<0,1% des Abwassers), Diamin, Dicarbonsäure, Natriumhydroxid und Salzsäure, wobei die beiden letzteren in der Enthärtungsanlage anfallen. Bei speziellen Polymeren fallen möglicherweise auch Zusatzstoffe in Spurengehalten an. Auch bei der Abgasbehandlung fällt Abwasser an. Sie ist bei den Spinnprozessen der hauptsächliche Entstehungsort für Schmutzwasser. Die Verunreinigungen können biologisch behandelt werden, die Abwasserbehandlung muss jedoch vollständig ausgebaut sein und sowohl die Nitrifikation als auch die Denitrifikation enthalten.

Bei der Herstellung von PA66 können das bei der Polymerisation gebildete Reaktionswasser und der Wasseranteil der Monomerlösung (ungefähr 1,2 t/t AH-Salz), die beide als Dampf freigesetzt werden, einige organische (hauptsächlich Hexamethyldiamin und Cyclopentanon) und anorganische (hauptsächlich Ammonium) Verbindungen mit sich führen. Bei Spezialpolymeren oder 66/6-Copolymeren können die Verunreinigungen auch flüchtige Zusatzstoffe beinhalten. Die Menge an Verunreinigungen hängt von den Prozessparametern ab, aber auch von der angewandten Technik und der Auslegung der Anlage. Weiterhin können geringe Mengen an Abwasser anfallen, falls das Abgas einer Abgaswäsche unterzogen wird. Abwasser kann außerdem diskontinuierlich durch regelmäßige Anlagenreinigungsvorgänge anfallen [46, TWGComments, 2005].

Die Verunreinigungen können in beiden Fällen biologisch behandelt werden, die Abwasserbehandlung muss jedoch vollständig ausgebaut sein und sowohl die Nitrifikation als auch die Denitrifikation enthalten.

Das Abwasser kann nach der biologischen Behandlung und einer Membranfiltration auch im Kreislauf zurückgeführt werden [www.dupont.zenit.de].

In Table 9.2 werden Abwasserwerte für die Herstellung von Polyamiden aufgeführt.

	Abwasser m ³ /t PA
PA 66	1,5 – 3
PA 6	1 – 3

Table 9.2: Angaben zum Abwasser bei der Herstellung von Polyamid [36, Retzlaff, 1993]

9.3.3.4 Gasförmige Emissionen

Bei PA6 fallen Emissionen hauptsächlich bei der Granulierung an: Die Dämpfe enthalten Caprolactam, das in Waschtürmen einfach entfernt werden kann. Andere Emissionen in die Luft können durch Hydraulikdichtungen vermieden werden. Bei den Spinnprozessen fallen Dämpfe am Ausgang der Spinn Düsen und beim Verdrehen/Verstrecken/Texturieren/thermischen Stabilisieren an: Erstere enthalten hauptsächlich Caprolactam, das in Waschtürmen einfach zu entfernen ist, letztere enthalten Nebel von den Beschichtungsölen, die mit mechanischen Filtern, Elektroabscheidern oder Wasserwäschern entfernt werden können.

Die anfallenden Emissionen an Wärmeträgern HTM erfordern eine Abgasbehandlung mit Filtern, üblicherweise Aktivkohlefilter. Die Verbrennungsabgase, die bei den HTM- und Dampfkesseln anfallen, müssen ebenfalls berücksichtigt werden.

Die hauptsächlichsten Quellen für Emissionen in die Luft sind bei PA 66 [46, TWGComments, 2005]:

- alle Atmungsverluste in die Luft beim Prozesskondensatkreislauf
- Stickstoff, der bei der Polyamidrocknung und der Anlageninertisierung eingesetzt wurde
- Rauchgase von den Erhitzern bei der Kreislaufführung des diathermischen Öls
- Luft, die für die Vortrocknung von Polyamid 66 nach Granulierung und für die Druckluftförderung des Granulats in die Lagersilos gebraucht wurde.

9.3.3.5 Abfall

Polyamid-6-Ausschuss wird gewöhnlich in die Compoundierung zurückgeführt, nur eine kleine Menge (verunreinigt) geht auf die Deponie. Gefährliche Abfälle fallen hauptsächlich bei der planmäßigen Wartung an (z.B. Lösemittel, die für die Reinigung des Reaktors nach längerem Stillstand vor dem Anfahren gebraucht werden). Andere Abfälle sind verbrauchte Ionenaustauscherharze aus der Entsalzungsanlage und der Klärschlamm der biologischen Abwasserbehandlung. Verpackungsmaterial wird nur in geringen Mengen verwendet, da sowohl der Haupteinsatzstoff (Caprolactam) als auch die Hauptmenge der Polymerchips mit Tanklastwagen transportiert werden.

9.3.3.6 Lärm

Die Hauptlärmquellen sind die Verschneidung der Polyamidchips, die Stickstoffgebläse und die pneumatische Förderung der Polymerchips sowie der Kühlturm und das Kraftwerk. Bei den Spinnprozessen ist die Klimatisierung (HVA) die Hauptquelle für nach außen dringenden Lärm, da andere Quellen (Wickel- und Strangpressmaschinen) gewöhnlich in geschlossenen Einhausungen installiert sind.

		PA 6				PA 66			
		Kontinuierliches Verfahren		Batchverfahren		Kontinuierliches Verfahren		Batchverfahren	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Verbrauch									
Gesamtenergie	MJ/Tonne	6500	7000	9500	10000	5700	7500	5050	7250
Wasser	Tonne/Tonne	19	25	7	7	130	150	140	160
Caprolactam	Tonne/Tonne	1	1	1					
AH-Salz	Tonne/Tonne					1,162	1,163	1,165	1,167
Emissionen									
Caprolactam luftseitig	g/Tonne	6	10	10	20				
VOC luftseitig	g/Tonne					10	30	15	40
HTM	g/Tonne	30	35	0	0				
CSB vor Abwasserbehandlung	g/Tonne	4300	5700	5000	6000	4500	6000	5300	7300
Abfall									
Polymerabfälle	kg/Tonne	0	0	5	5	0	0,1	0	0,2
Gefährliche Abfälle	kg/Tonne	0,2	0,5	0	0	0,2	0,5	0,2	0,5
Sonstige Abfälle	kg/Tonne	3	3,5	15	20	3	3,5	15	20
Lärm									
Lärm innerhalb der Anlage	dB					60	65	60	65
Lärm an der Fabrikgrenze	dB		65	50	60	50	55	50	55

Table 9.3: Emissions- und Verbrauchswerte für Verfahren zur Polyamidherstellung
[28, Italy, 2004]

		Textilfasern				Industriefasern			
		PA6		PA 66		PA 6 Stapelfaser		PA 6 Endlos- garn/technische Fasern	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Verbrauch									
Gesamtenergie	MJ/Tonne	8000	8500	20000	30000	12000	15000	9400	9700
Wasser	Tonne/Tonne	42	53	13	17	32	40	5	5
PA 6\PA 66	Tonne/Tonne	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Spinnpräparation	Kg/Tonne	13	15	9	10	17	19	10	11
Emissionen									
Caprolactam luftseitig	g/Tonne	30	35	0	0	35	50	10	20
VOC luftseitig	g/Tonne	600	750	100	300	300	500	200	350
HTM	g/Tonne	30	35	25	35	30	35	0	0
CSB vor Abwasserbehandlung	g/Tonne	2000	2600	2500	3700	5500	6800	5000	6000
Abfall									
Polymerabfall	kg/Tonne	0	0	0	0	0	0	5	5
Gefährlicher Abfall	kg/Tonne	6,0	7,0	0,0	0,5	5,0	6,5	0,0	0,0
Sonstiger Abfall	kg/Tonne	26	32	15	20	6,5	9,5	15	20
Lärm									
Lärm an der Fabrikgrenze	dB		65		65		65	50	60

Table 9.4: Emissions- und Verbrauchswerte für die Polyamidverarbeitung [28, Italy, 2004]

	Einheit	Wertebereich	Anmerkungen
Verbrauch			
Gesamtenergie	MJ/t	6500 - 7000	
Wasser	m ³ /t	11,6 - 25	Hauptsächlich für Kühlzwecke
Caprolactam	t/t	1 - 1,15	Niedrige Werte bei direkter Rückgewinnung
Abwasser vor Behandlung			
CSB	g/t	4300 - 9982	Hohe Werte auf VOC-Elimination zurückzuführen
Caprolactam	g/t	6 - 10	Niedrige Werte fallen mit hohen CSB-Werten zusammen
Emissionen luftseitig			
HTM	g/t	30 - 35	Aus Massenbilanz berechnet
Erzeugte Abfälle			
Polymerabfälle	kg/t	0	In den Produktionsprozess zurückgeführt
Sonstige Abfälle	kg/t	3,0 - 3,5	
Gefährliche Abfälle	kg/t	0,2 - 0,55	Durch Wartungsarbeiten
Lärm	dB	59,9 - 65	Jenseits der Anlagengrenze

Table 9.5: Emissions- und Verbrauchsangaben für die PA6-Produktion im kontinuierlichen Verfahren [4, APME, 2004]

	Einheit	Wertebereich	Anmerkungen
Verbrauch			
Gesamtenergie	MJ/t	4500 - 13500	Wertebereich bedingt durch spezielle Produkte und Reaktoren
Wasser	m ³ /t	2,6 - 32,4	Hauptsächlich zur Kühlung
Caprolactam	t/t	1 - 1,13	Niedrige Werte durch direkte Rückgewinnung
Abwasser vor Behandlung			
CSB	g/t	483 - 7600	Hohe Werte auf Abgasbehandlung zur VOC-Elimination zurückzuführen
Caprolactam	g/t	0,068 - 49,8	Niedrige Werte gehen einher mit hohen CSB-Werten
Emissionen luftseitig			
VOC	g/t	0,23 - 95,6	Niedrige Werte gehen einher mit hohen CSB-Werten
Staub und Aerosole	g/t		Teilweise durch VOC erfasst
HTM	g/t	0	Gemessen
Erzeugte Abfälle			
Polymerabfälle	kg/t	5 - 6	Zum Recycling
Sonstige Abfälle	kg/t	7 - 34,7	
Gefährliche Abfälle	kg/t	0 - 1,2	Durch Wartungsarbeiten
Lärm	dB	50 - 70	Jenseits der Anlagengrenze

Table 9.6 Emissions- und Verbrauchsangaben für die PA6-Produktion im Batchverfahren [4, APME, 2004]

	Einheit	Wertebereich	Anmerkungen
Verbrauch			
Gesamtenergie	MJ/t	5300 - 6600	
Wasser	m ³ /t	1,3 - 2,9	Hauptsächlich zur Kühlung
AH-Salz	t/t	1,16	
Abwasser vor Behandlung			
CSB	g/t	8000 - 11000	
Emissionen luftseitig			
VOC	g/t	200 - 412	
HTM	g/t		Durch VOC mit erfasst
Abfallerzeugung			
Polymerabfälle	kg/t	0	
Andere Abfälle	kg/t	3,0	
Lärm	dB	59,9 - 65	Jenseits der Anlagengrenze

Table 9.7 Emissions- und Verbrauchsangaben für die PA66-Produktion im kontinuierlichen Verfahren [4, APME, 2004]

Verbrauch	Einheit	Wertebereich	Anmerkungen
Gesamtenergie	MJ/t	3300 - 7700	Wertebereich bedingt durch spezielle Produkte und Reaktoren
Wasser	m ³ /t	2,1 - 46	Hauptsächlich zur Kühlung
AH-Salz	t/t	1,16 - 1,18	
Abwasser vor Behandlung			
CSB	g/t	3045 - 14100	Hohe Werte auf Abgasbehandlung zur VOC-Elimination zurückzuführen
Emissionen luftseitig			
VOC	g/t	15 - 70	
Staub und Aerosole	g/t	0,16 - 2	
HTM	g/t	0 - 2	
Erzeugte Abfälle			
Polymerabfälle	kg/t	0 - 0,55	Zur Deponierung
Sonstiger Abfall	kg/t	1,8 - 7,3	
Gefährliche Abfälle	kg/t	0,03 - 1,2	Durch Wartungsarbeiten
Lärm	dB	44 - 55	Jenseits der Anlagengrenze

Table 9.8: Emissions- und Verbrauchsangaben für die PA66-Produktion im Batchverfahren [4, APME, 2004]

Verbrauch	Einheit	Wertebereich	Anmerkungen
Gesamtenergie	MJ/t	8000 – 40000	Zurückzuführen auf spezielle Produkte und Techniken
Wasser	m ³ /t	2,4 – 53	
Präparation	kg/t	5 - 22,4	Zurückzuführen auf spezielle Produkte und Techniken
Polymer	t/t	0,95 - 1,07	Abhängig von den Verfahren zur Präparation, Einsammlung und Faserherstellung
Abwasser vor Behandlung			
CSB	g/t	500 – 6800	
Caprolactam	g/t	25 – 117	Niedrige Werte gehen einher mit hohen CSB-Werten
Emissionen luftseitig			
VOC	g/t	<1707	Abhängig von der Spinnpräparation
Staub und Aerosole	g/t	70 – 515	Teilweise durch VOC erfasst
HTM	g/t	30 – 200	Teilweise durch VOC erfasst
Erzeugte Abfälle			
Polymerabfälle	kg/t	0 – 60	Zum Recycling
Sonstige Abfälle	kg/t	4 – 32	
Gefährliche Abfälle	kg/t	0 – 10	
Lärm	dB	50 – 70	Jenseits der Anlagengrenze

Table 9.9: Emissions- und Verbrauchsangaben beim Textilgarnprozess [4, APME, 2004]

Verbrauch	Einheit	Wertebereich	Anmerkungen
Gesamtenergie	MJ/t	3200 - 15000	Zurückzuführen auf spezielle Produkte und Techniken
Wasser	m ³ /t	0,15 - 40	Zurückzuführen auf spezielle Produkte und Techniken
Präparation	kg/t	5 - 35	Zurückzuführen auf spezielle Produkte und Techniken
Polymer	t/t	1 - 1,067	Abhängig von den Verfahren zur Produktendbehandlung, Sortierung und Faserherstellung
Abwasser vor Behandlung			
CSB	g/t	<7126	
Caprolactam	g/t	10 - 200	Niedrige Werte gehen einher mit hohen CSB-Werten
Emissionen luftseitig			
VOC	g/t	<3100	Abhängig von Spinnpräparation
Staub und Aerosole	g/t	24 - 3950	Teilweise durch VOC erfasst
HTM	g/t	0 - 100	Teilweise durch VOC erfasst
Erzeugte Abfälle			
Polymerabfälle	kg/t	0 - 67,3	Zum Recycling
Sonstige Abfälle	kg/t	6 - 43	
Gefährliche Abfälle	kg/t	0 - 10	
Lärm	dB	40 - 72	Jenseits der Anlagengrenze

Table 9.10: Emissions- und Verbrauchsangaben für die BCF PA-Garn- und Stapelfaserprozesse [4, APME, 2004]

10 POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBRES

[20, CIRFS, 2003]

10.1 General information

Polyester fibres were developed and patented during the 1940s and were marketed from the 1950s onwards. By 2000, they accounted for the largest share of manmade fibres with a global quantity in excess of 16 million tonnes per year. Based on similar polymer technologies, another seven million tonnes are produced for packaging (bottles) and film end uses.

The average growth for fibre end use over the past 10 years was 6.5 %, which mostly took place in areas outside of Europe, the US and Japan. In Europe, the growth rate for both years 2001 and 2002 was about 1.0 % with a total production of 3234 kt in 2002. Table 10.1 shows the European production volumes for 2000 – 2002.

Year	2000	2001	2002
Production volume	3100 kt	3182 kt	3234 kt

Table 10.1: European PET production 2000 - 2002

Polyester fibres, as described in this chapter, are based on terephthalic acid with different glycols like butane diol, propylene glycol, with the most common being ethylene glycol (EG) as shown in Figure 10.1. Polyesters based on other acids like naphthalene dicarboxylic acid (PEN fibres) or lactic acid (PLA fibres) are different products.

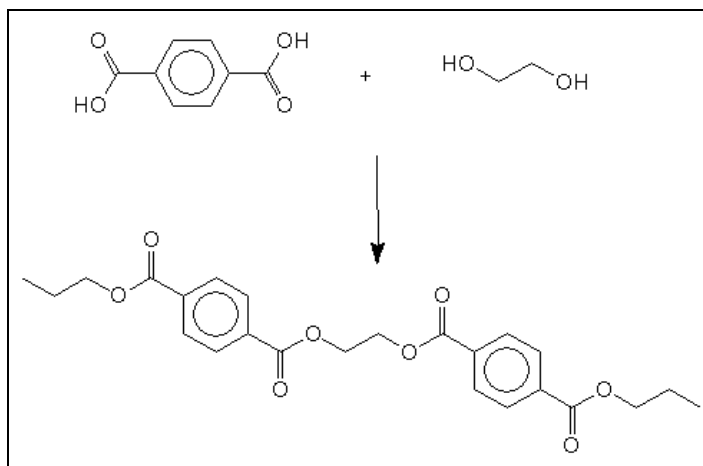


Figure 10.1: Basic reaction of ethylene glycol with terephthalic acid

The global development of polyester fibres during the last 25 years is characterised by the following tendencies:

- a shift of growth from the developed countries (Europe, US, Japan) towards emerging economic areas in Asia and South America, with a common trend of globally falling margins
- a transfer of technology by engineering companies, often linked with fibre producers, in that same direction
- a replacement of a growth scenario in the developed countries by a specialisation scenario resulting in many new fibre specifications and end uses like industrial applications and non-woven applications
- a continued growth scenario in the above-mentioned new economies with a focus on large-scale production.

As a result, the European polyester fibre situation is highly specialised and produces many specialities on a fairly low scale volume base. Investments, in terms of technology, rationalisation, safety and environment are also focused on existing equipment. It has been more than a decade (2003) since a new green field, polyester fibres plant was erected in Europe.

Within the technologies of polyethylene terephthalate production, this chapter focuses on non-polymer modifications. That means, that speciality products based on bicomponent systems (combinations with different polymers), and polymer additives (for anti-pilling, antistatic, flame-retardant, antibacterial and heat resistance properties) are not specifically described.

10.2 Applied processes and techniques in the production of PET fibres

In this section, the following production techniques are described:

Raw polymer production techniques:

- continuous polycondensation based on dimethyl terephthalic acid (DMT)
- continuous polycondensation based on terephthalic acid (TPA)
- batch polycondensation based on DMT.

Techniques to increase the molecular mass of the raw polymer:

- continuous solid state post condensation
- batch solid state post condensation.

On-site transformation of the raw polymer:

- production of spinning chips
- production of staple fibres
- production of filament yarns.

10.2.1 Continuous polycondensation based on dimethyl terephthalic acid (DMT)

The initial reaction of the DMT-based process exchanges a methyl ester group of the DMT for an ethylene glycol group thereby releasing methanol. This ester interchange reaction begins at temperatures of about 160 °C. Typically, an EG/DMT mole ratio of 3.8/1 is used in this process. The reaction is enabled by a catalyst containing manganese, which ends up as part of the product [27, TWGComments, 2004].

Chemically, slightly more than two moles of EG are required for each mole of DMT. Unless both DMT methyl esters undergo the ester interchange, high molecular weight PET will not be formed. Unreacted methyl ester groups act as polymerisation chain terminators and limit chain growth. The EG ester of terephthalic acid, produced by the ester interchange reaction, is bishydroxyethylene terephthalate (BHET).

When an adequate yield of this intermediate has been produced, excess EG is removed by distillation at atmospheric pressure and at a temperature of between 235 and 250 °C. A phosphorus compound, e.g. polyphosphoric acid is added at this stage as a processing stabiliser. Prior to further polymerisation, the manganese catalyst has to be deactivated. Otherwise, the manganese will not only continue to catalyse the polymerisation of PET, but also cause the formation of undesirable side reactions which will increase the yellowness of the final PET and result in poor thermal stability.

The polymer is produced by polycondensation (PC) reactions in which excess EG is removed. The temperature is raised to 285 – 300 °C at a vacuum of 1 – 2 torr of absolute pressure. Typically, antimony in the form of its trioxide, triglycolate, triacetate or other compounds (also without antimony) is added to catalyse the polycondensation reaction. Excess EG is removed by vacuum resulting in an increase of the molecular weight.

The molecular weight of the polymer is usually measured as solution viscosity (SV) or intrinsic viscosity (IV). The IV of a typical amorphous polymer is 0.64 (equivalent to an SV of 835). The melted polymer is extruded, cooled, and cut into chips, which are transported to silos before further processing.

Figure 10.2 shows a simplified flow diagram of the process.

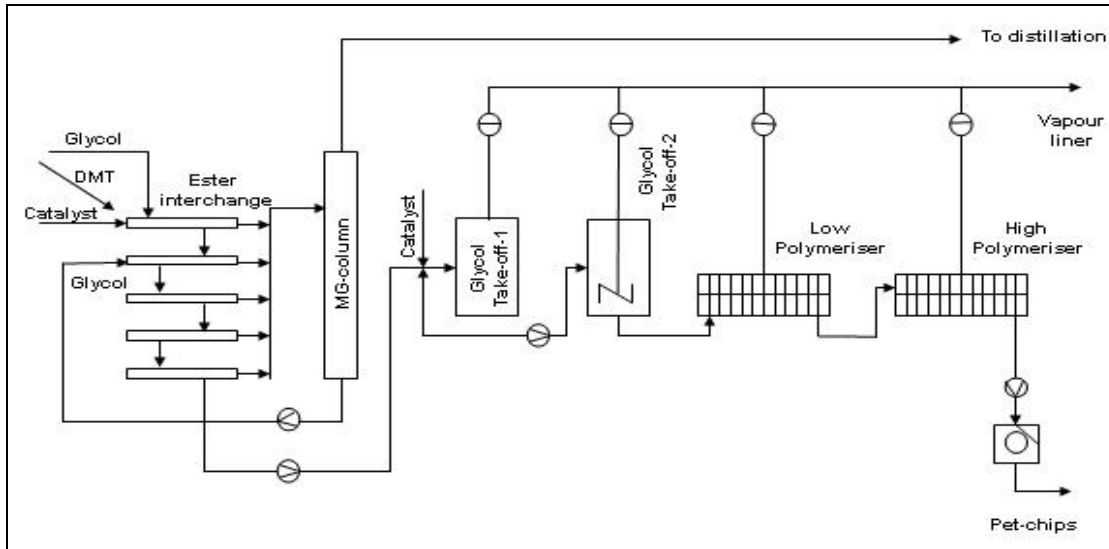


Figure 10.2: Flow chart of the PET DMT process

10.2.2 Continuous polycondensation based on terephthalic acid (TPA)

Polyester fibres are produced from a specific operation that combines polymerisation, spinning and drawing. This process is continuous and uses (as raw materials) terephthalic acid and ethylene glycol to produce polyester yarns. This process yields a high viscosity polymer. This is accomplished by the following process steps:

- mixing of TPA and EG
- pre-polycondensation
- polycondensation
- extrusion, spinning and drawing operations to produce polyester yarns.

Also the production of PET for food packaging is based on the same process (with the addition of di-ethyleneglycol and isophthalic acid as raw materials).

Figure 10.3 shows a simplified flow diagram of the process.

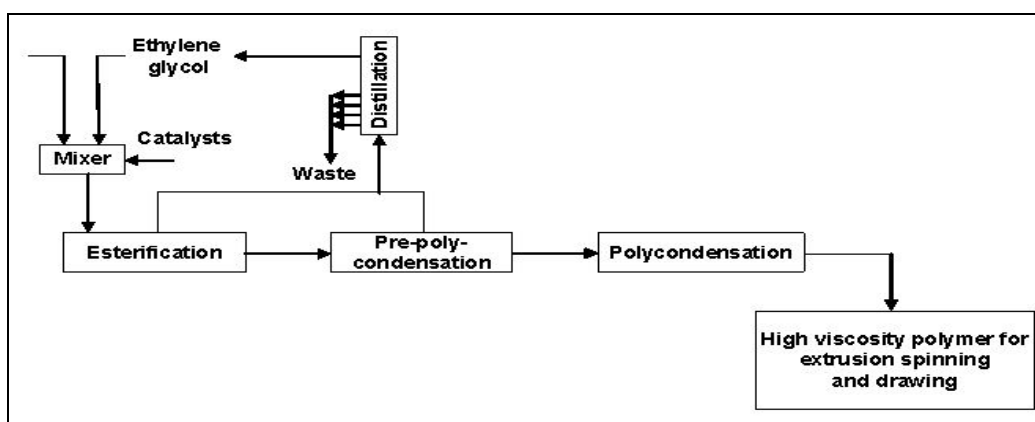


Figure 10.3: Flow chart of the PET TPA process

10.2.3 Continuous solid state post condensation

10.2.3.1 Process description

The amorphous, low viscosity PET chips are first crystallised to a crystallisation degree of approximately 40 % to reduce their tendency to stick. Besides crystallisation, the content of water and acetaldehyde is reduced as well. There are several configurations possible for this crystallisation phase:

- pulsed bed
- fluidised bed
- countercurrent flow stirred tube reactor.

For all configurations, temperatures range from 120 – 170 °C. The gas phase (nitrogen or air) is used to heat up the product and to remove the water, acetaldehyde and polymer dust.

In the next stage, the product is heated up to the desired temperature for solid state polymerisation (e.g. 215 – 240 °C), commonly with a large countercurrent nitrogen flow (fluidised bed or not) and the polymerisation is initiated.

Then the chips move slowly downwards through the reaction zone towards the outlet of the reactor. A countercurrent flow of nitrogen removes the reaction products, water and glycol from the chips; maintaining a driving force for the reaction. The reactor is intended to work as a plug flow reactor and the walls are actively insulated (heating oil) to get a narrow distribution of residence time for the chips and a homogeneous temperature distribution in the cross direction of the reactor. At the reactor outlet, the throughput of the polyester chips is controlled. The temperature is regulated to control the viscosity (degree of polymerisation) of the end-product at a given throughput. For the PET for food packaging production, an actively insulated wall is not necessary as the homogeneous temperature is maintained through the crystallisation process [46, TWGComments, 2005].

The nitrogen used in the reactor and the heating zone is recycled. Before entering into the low end of the reactor, the nitrogen is passed through a gas cleaning system. In this gas cleaning, polymer dust, oligomers, VOC, oxygen and water are removed from the nitrogen because they would otherwise destroy the reactor's performance and/or the product performance. Gas cleaning can consist of a series of steps:

- (electrostatic) filtration
- catalytic oxidation
- catalytic hydrogenation
- drying.

When the chips leave the solid state polymerisation (SSP) reactor they are cooled and stored in a silo. The product is usually stored under nitrogen or dried air, as the PET chips are very hygroscopic and the presence of small traces of water would decrease the degree of polymerisation, especially during subsequent processing at elevated temperatures.

Figure 10.4 shows a simplified flow diagram of the process.

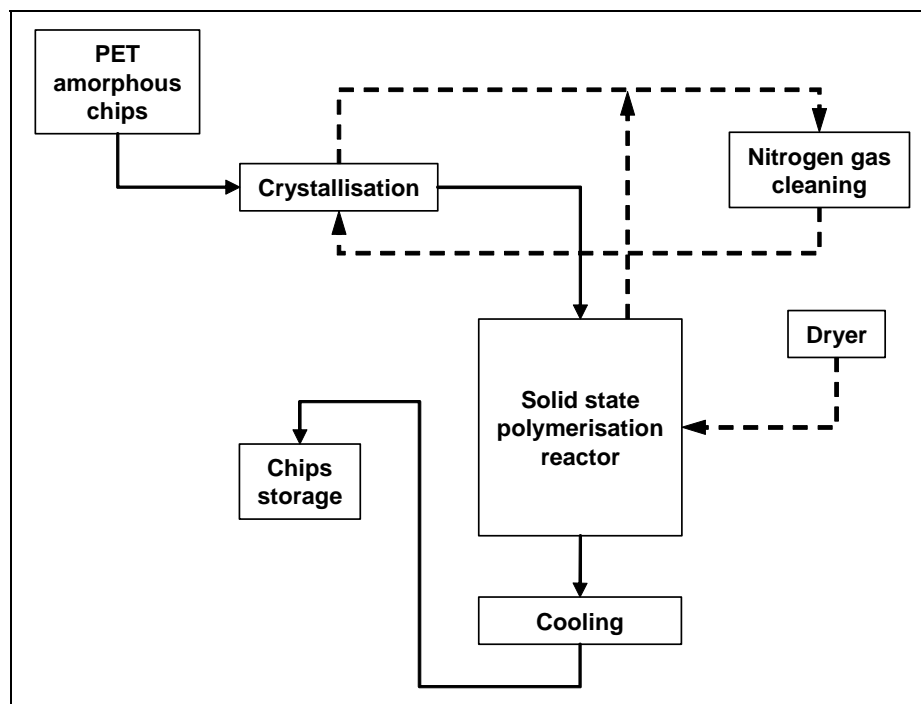


Figure 10.4: Flow diagram of continuous solid state polymerisation

10.2.3.2 Technical parameters

Product	High viscosity PET chips
Reactor type	Vertical tube reactor
Reactor volume	Variable
Reaction temperature	215 - 240 °C
Reaction pressure	Atmospheric – slight overpressure
Reactor capacity	20 - 400 t/day

Table 10.2: Technical parameters of continuous solid state post condensation

10.2.4 Batch solid state post condensation

10.2.4.1 Process description

The reactor is fed with amorphous low viscosity PET chips. The reactor starts rotating and is heated to 120 – 170 °C and maintained at this temperature long enough to allow the chips to become semi-crystalline and dry. When the chips are semi crystalline, their tendency to stick together at temperatures above the glass transition temperature (TG) of PET is much reduced. As an alternative, the chips can be crystallised prior to feeding it into the rotating reactor.

When the degree of crystallisation reaches the set value, the temperature is increased gradually and the polymerisation reaction starts. The reactor is heated with circulating heating oil. For the heating of the oil, several configurations are used, e.g. a central heating system (running on gas or fuel oil) or per reactor (steam and/or electrical power).

The temperature of the product and the reactor wall has to be kept about 20 °C below the melting temperature of the polyester to prevent sticking. The reaction products, glycol and water, are continuously removed from the reactor to keep the polycondensation going. Therefore, the reactor is equipped with a vacuum system, which reduces the pressure inside the reactor to <5 mbar. The vacuum systems used are either based on a series of steam ejectors (option: in combination with a watering pump) or dry vacuum pumps.

In addition to the vacuum, in some cases nitrogen is injected into the reactor to further reduce partial pressures of the reaction products. Some acetaldehyde will be liberated from the chips during the crystallisation and solid state polymerisation phase.

When the degree of polymerisation has reached the set value, the reactor is cooled down and pressurised with nitrogen. The product is then discharged, e.g. into a silo.

The product is normally stored under nitrogen or dried air as the PET chips are very hygroscopic and the presence of small traces of water would already decrease the degree of polymerisation, especially during subsequent processing at elevated temperatures (hydrolysis reaction).

Figure 10.5 shows a simplified flow diagram of the process.

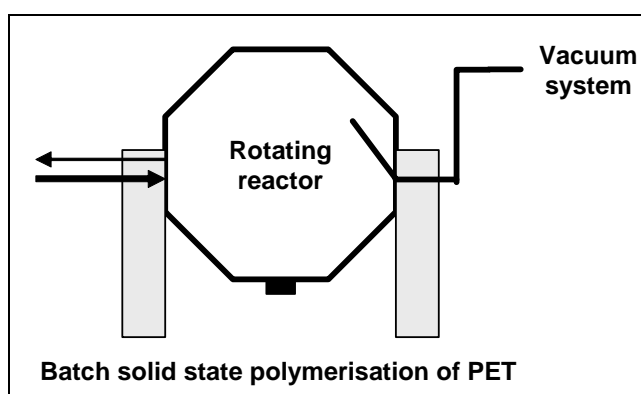


Figure 10.5: Schematic view of the batch solid state process

10.2.4.2 Technical parameters

Product	High viscosity PET chips
Reactor type	Vertical reactor, tumble dryer
Reactor volume	5 - 20 m ³
Reaction temperature	215 - 240 °C
Reaction pressure	Ambient temperature - 250 °C
Reactor capacity	1 - 4 kt/yr

Table 10.3: Technical parameters of batch solid state post condensation

10.2.5 Batch polycondensation based on DMT

The synthesis of PET in a DMT-BPU (batch polycondensation unit) process is a two step reaction:

- ester interchange process
- polycondensation process.

To start the ester interchange process, DMT (dimethyl terephthalate) and an excess of EG (ethylene glycol) from the storage tanks are fed together into the ester interchange vessel. After adding the EI catalyst and increasing the temperature to between 150 and 200 °C, the reaction starts by replacing the methyl groups by EG. The formed methanol is condensed and stored in the methanol storage tanks. Methanol is normally recycled (pipeline/road/railway) to the DMT-producer for cleaning. Excess EG is evaporated at temperatures of 200 – 260 °C, condensed, regenerated separately to the main process in a distillation column and stored in storage tanks.

After reaching the end temperature of the ester interchange process which depends on the type of PET (technical PET, textile PET), the catalyst for the polycondensation process is added.

The product of the ester interchange is transferred to the autoclave for further processing. In the autoclave, polycondensation takes place by increasing the temperature (typical temperature: 260 – 310 °C) and evacuation (<5 mbar, by using steam injectors and/or watering pumps and/or roots blowers). Displaced MEG is evaporated, condensed, regenerated separately to the main process in a distillation column and stored in storage tanks for further processing.

The polycondensation process is finished when the desired intrinsic viscosity, which depends on the type of product, is reached. The PET is pressed out by N₂, cooled with water (normal/deionised), cut, dried and sieved. The cut PET chips are then stored in storage silos for further processing.

Figure 10.6 shows a simplified flow diagram of the process.

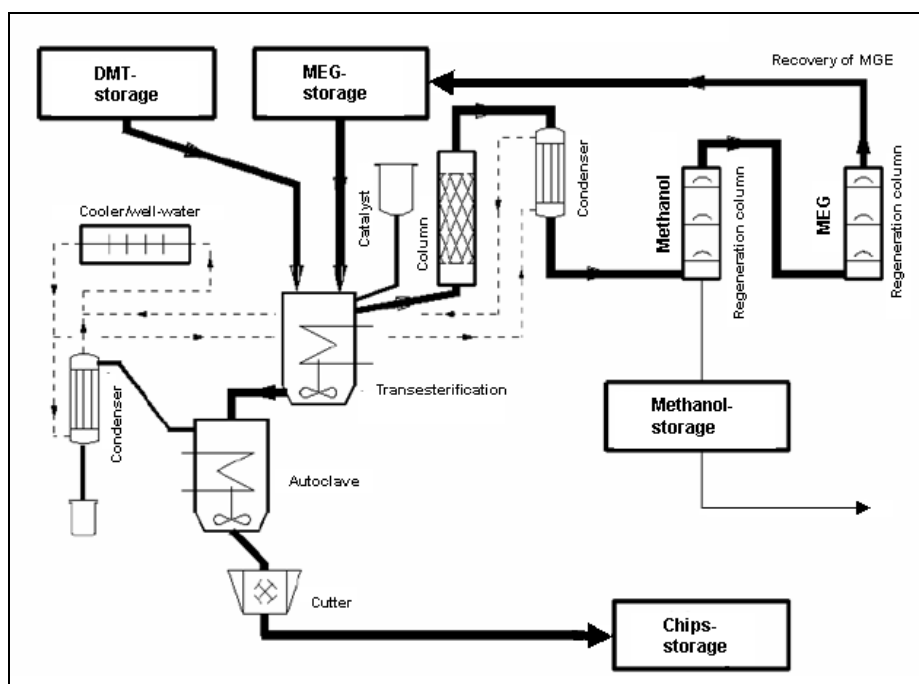


Figure 10.6: Flow diagram of the DMT-BPU process

10.2.6 Production of spinning chips

Polyester raw materials are stored in silos. The material is weighed and pneumatically conveyed to the in-feed hoppers of polyester dryers. Prior to drying, the polymer is crystallised at temperatures of between 150 and 200 °C in an agitated bed, to prevent agglomeration.

In the dryers, the product is heated to 150 – 200 °C by a stream of hot, dehumidified air.

Figure 10.7 shows a simplified flow diagram of the process.

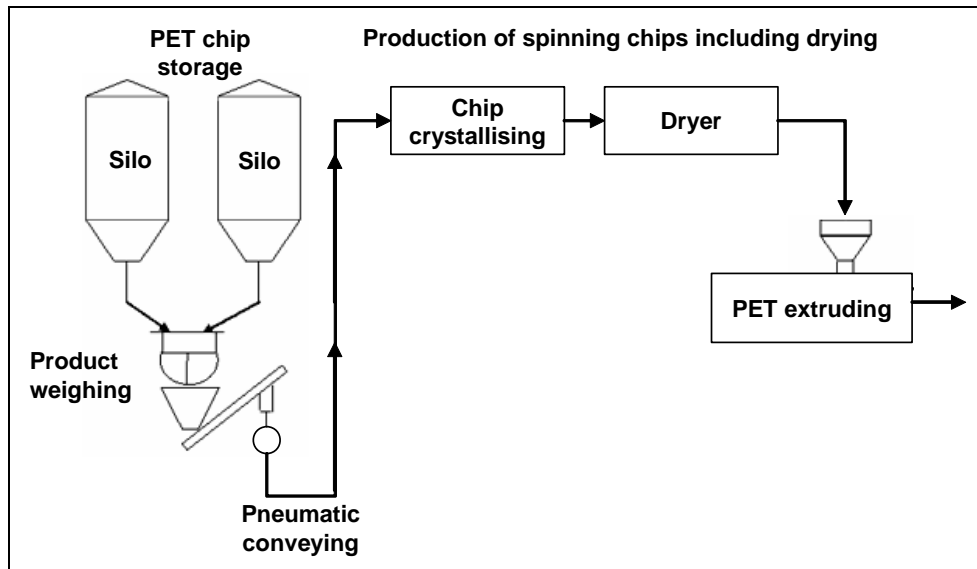


Figure 10.7: Flow diagram of the production of spinning chips

10.2.7 Production of staple fibres

The dried polyester polymer is transported to extruders where it is melted, and pumped to spinning packs held in a spin manifold. The spin packs contain spinnerets with a large number of fine holes through which the melted polymer flows to form filaments. Any contaminants in the polymer are removed by filtration prior to the spinneret. Different spinneret designs enable a wide range of fibre cross-sections to be produced including solid round, hollow and trilobal.

The hot filaments are cooled by blowing air through the filament bundle and are combined together into a tow band, which is deposited into a can. The fibre thickness is determined by the wind-up speed of the 'denier setter'. Spin draw finish is applied as an aid to subsequent processing.

The spun tows are combined at the creel and drawn to optimise the tensile properties of the fibres. The tow is then crimped to give it the necessary bulk characteristics for different end uses. The crimped tow is dried and a final finish is applied to suit customer requirements. The tow is cut to the required fibre length, up to 150 mm, before being baled ready for dispatch.

Figure 10.8 and Figure 10.9 show simplified flow diagrams of the processes.

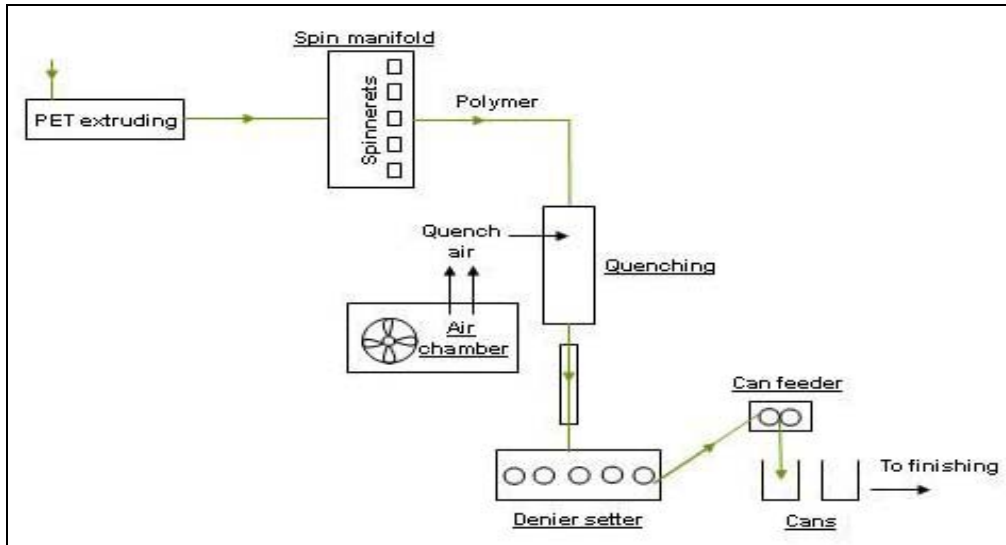


Figure 10.8: Flow diagram of the spinning of staple fibres

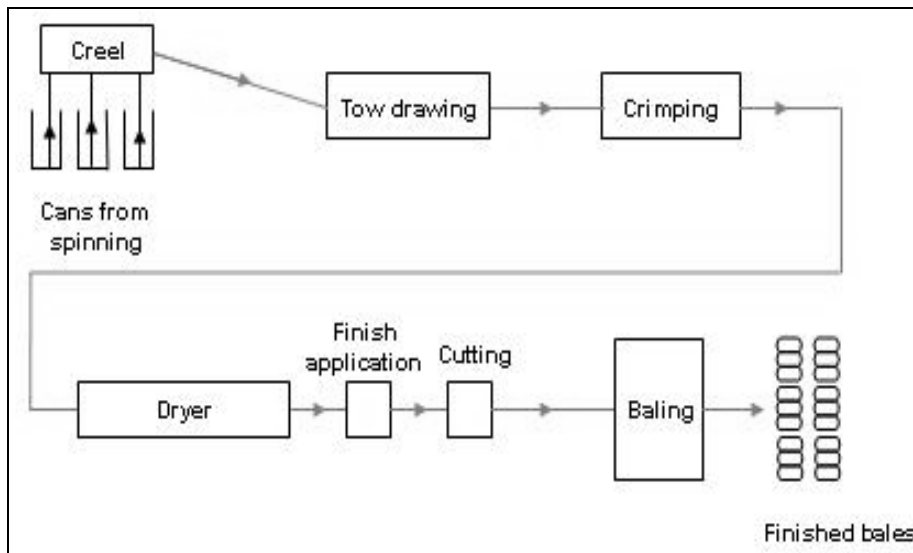


Figure 10.9: Flow diagram of the finishing of staple fibres

10.2.8 Production of filament yarns

Filament yarns are produced from PET chips. They are blended to ensure uniformity, prior to being pre-crystallised, and dried ready for melting. In the extruder, the polymer chips are melted, and then fed into a special manifold where the melt is distributed.

From there, the melted polymer is passed through spinnerets to produce thread lines. The thread lines are drawn, dressed with processing aids, and intermingled to give the yarn its excellent mechanical properties. They are then wound up onto packages called ‘cheeses’.

Computer monitoring and control systems govern the process and quality at all stages of production and are linked to the robotic systems for yarn handling, packaging and storage.

The test station is the final stage in a process that ensures that the quality is controlled before packaging and distribution to the customer.

Figure 10.10 shows a simplified flow diagram of the process.

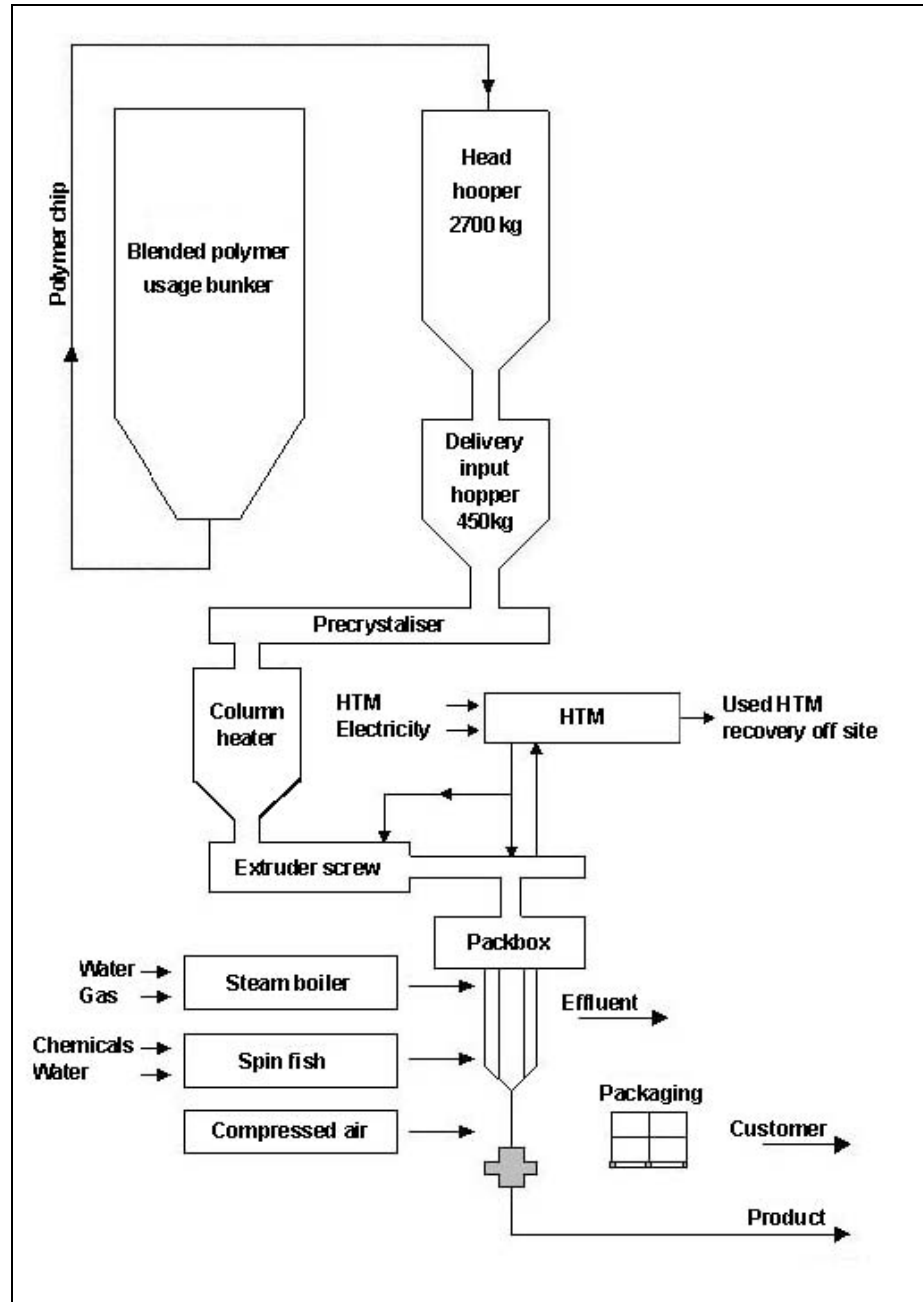


Figure 10.10: Flow chart of the production of filament yarns

10.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte

Alle Angaben zu Emissionen und zum Verbrauch geben die derzeit aktuellen Wertebereiche wieder.

10.3.1 Kontinuierliche Polykondensation auf der Basis von DMT, TPA und Batch-DMT-BPU-Verfahren

	DMT- Verfahren	TPA -Verfahren	DMT-BPU -Verfahren
Angaben zum Verbrauch			
Gesamtenergie(MJ/t)	2513 - 7410	2087 - 4500 (18500 ¹)	5100 - 11942
Wasser (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
Katalysator (g/t)	589 - 1150	270 - 615	332 – 1323
P-Stabilisator (g/t)	70 - 140	0 - 100	40 – 150
Emissionen luftseitig			
Methanol (g/t)	bis zu 73		50,7 – 300
Acetaldehyd (g/t)	bis zu 60	bis zu 60	28,5 - 1750
EG (g/t)	bis zu 10	bis zu 10	8,8 – 73
HTM (g/t)	50 - 90		80 – 110
VOC (g/t)	70 – 800 70 – 120 bei thermischer Nachverbrennung	bis zu 1200 5 bei katalytischer Nachverbrennung (nur Punktquellen)	32,5 - 2160
Erzeugte Abfälle			
Polymerabfälle (g/t)	400 - 5556	140 – 18000	bis zu 6000
Gefährliche Abfälle (g/t)	bis zu 0,45	bis zu 0,45	bis zu 800
Andere Abfälle (g/t)	10700 - 16000	2000 – 5000	12400 - 25000
Abwasser			
CSB (g/t)	8000 - 16000	2000 – 16000	3000 - 5210
Lärm an der Anlagen- grenze (dB)	bis zu 66	bis zu 68	bis zu 66
¹ Hochviskoses PET für Lebensmittelverpackungen			

Table 10.4: Emissions- und Verbrauchsangaben für Verfahren zur Herstellung von PET

- Der Energieverbrauch ist abhängig von der Anlagenkapazität und -auslegung und der Katalysatorkonzentration. Ein höherer Katalysatorverbrauch führt zu einem geringeren Energieverbrauch.
- Die hohen Werte stammen bei Methanol, Acetaldehyd und VOC von Anlagen ohne Abluftbehandlung
- Die VOC-Emissionen sind von der Viskosität des Endproduktes abhängig.
- Die CSB-Werte beziehen sich immer auf das Abwasser vor Abwasserbehandlung.

Nach Angaben der deutschen Delegation wird an einem Standort das Wasser nach biologischer Behandlung und Membranfiltration zum größten Teil wieder im Kreislauf zurückgeführt [27, TWGComments, 2004].

10.3.2 Nachkondensationsverfahren

	Kontinuierliche Nachkondensation	Batch-Nachkondensation
Angaben zum Verbrauch		
Gesamtenergie (MJ/t)	903 - 949	2130 – 2379
Wasser extern (m ³ /t)	0,2 - 15	0,9 – 1
Emissionen luftseitig		
Acetaldehyd (g/t)		bis zu 64
HTM (g/t)		bis zu 56
VOC (g/t)		bis zu 120
Erzeugte Abfälle		
Polymerabfälle (g/t)	bis zu 667	0 – 1430
Gefährliche Abfälle (g/t)	0	bis zu 120
Andere Abfälle (g/t)	0	0
Abwasser		
CSB (g/t)	bis zu 663	bis zu 1300

Table 10.5: Emissions- und Verbrauchsangaben für Nachkondensationsverfahren

- VOC entspricht der Summe von Acetaldehyd und HTM
- Die CSB-Werte beziehen sich immer auf das Abwasser vor Abwasserbehandlung.

10.3.3 PET-Weiterverarbeitung

	Spinnchips	Stapelfasern	Endlosgarne
Angaben zum Verbrauch			
GesamtenergieMJ/t)	154 - 843	4400 - 8600	bis zu 27400
Wasser extern (m ³ /t)	0,1 - 8,5	1,14 - 15	0,5 - 35,2
Beschichtung (kt/t)		3,0 - 18	bis zu 18
EG (t/t)			
Katalysator (g/t)			
P-Stabilisator (g/t)			
Emissionen luftseitig			
Methanol (g/t)	bis zu 50	bis zu 3	
Acetaldehyd (g/t)	bis zu 30	bis zu 49	bis zu 75
EG (g/t)	bis zu 8		
HTM (g/t)		bis zu 7	bis zu 45,3
VOC (g/t)		bis zu 59	bis zu 10300
Erzeugte Abfälle			
Polymerabfälle (g/t)	5,0 - 50	bis zu 7700	bis zu 100000
Gefährliche Abfälle (g/t)		bis zu 4795	
Sonstige Abfälle (g/t)	2,0 - 5,0	bis zu 15711	940 - 17074
Abwasser			
CSB (g/t)		bis zu 14841	bis zu 4157
Lärm an der Anlagengrenze (dB)		bis zu 66	bis zu 60

Table 10.6: Emissions- und Verbrauchsangaben für PET-Verarbeitungsverfahren

- VOC einschließlich Acetaldehyd und HTM
- Die CSB-Werte beziehen sich immer auf das Abwasser vor Abwasserbehandlung.

11 PRODUCTION OF VISCOSE FIBRES

11.1 General information

Viscose fibres are made from regenerated cellulose. The process of dissolving pulp (the very viscose solution of pulp gave the name to the fibre product) was an achievement of the industrial revolution of the 19th century. And this innovation triggered the discovery of full synthetic fibres during the 20th century.

Many other cellulose dissolving and regeneration processes like cuprammonium rayon, which was the first process made available for manmade fibres and was already developed in the 1850s, or cellulose derivatives (like acetate) were in competition with the viscose process, but viscose proved to be superior based on process and product performance. Its booming period ended after World War 2 with the introduction of the synthetic competitive products. In the last decade, the production has stabilised at approximately 2.7 million tonnes worldwide (Europe 600000 tonnes).

It is preferably supplied to market end-uses (textile products and nonwovens) where the hydrophilic (moisture absorbing) properties of the material, for instance in direct contact with the skin or with mucous membranes, are relevant. Currently (2005), about 85 % of the total viscose fibre production is produced as staple fibres and about 15 % as filaments.

It has to be mentioned that a substantial amount of regenerated cellulose in the form of films (cellophane) based on the viscose process are still applied in sausage encasings and other packaging foils.

In recent history in Europe, textile viscose filament end-uses are receiving increased competition (resulting in phasing out of capacity) by cheaper competitive yarns based on polyester and polyamide, whereas viscose staple fibre and viscose tyre cord keep a strong position.

11.2 Applied processes and techniques in the production of viscose fibres

11.2.1 Processes and products

When producing viscose fibres, the pulp – which is mainly cellulose from wood – is dissolved and subsequently precipitated under controlled conditions. The most important process worldwide is the so-called ‘viscose process’ where the alkaline pulp is treated with carbon disulphide (CS_2) and dissolved by adding sodium hydroxide solution. A viscous orange-brown solution called ‘viscose’ is formed which is ripened, degassed and then pressed through spinnerets into a highly acidic spinning bath. Here, the cellulose precipitates when CS_2 and the by-product H_2S is released. After this, the cellulose is stretched, washed and then undergoes further processing.

At this point, a distinction has to be made between staple fibres and filament yarn. Staple fibres are cut into short pieces after the spinning bath. These short fibres, which are each approximately 4 cm long, are spun into textile yarns or processed into ‘non-woven’ products later on. In contrast, filament yarns are spun into endless fibres which can be used immediately. Viscose products for textile usage with certain improved product characteristics are called ‘modal fibres’.

However, since 1998 the Lyocell process has been used in Austria and the special feature of this process is the solution of the pulp which is in an organic solvent (NMMO = N-methylmorpholine-N-oxide), instead of CS_2/NaOH , which has the effect of eliminating the odorous and noxious emission of sulphurous gases. The properties of the products from this Lyocell process are different to the standard viscose fibre, and therefore this process should not be regarded as an environmentally compatible alternative to the viscose process.

Figure 11.1 gives a schematic view of both staple fibre and filament yarn production.

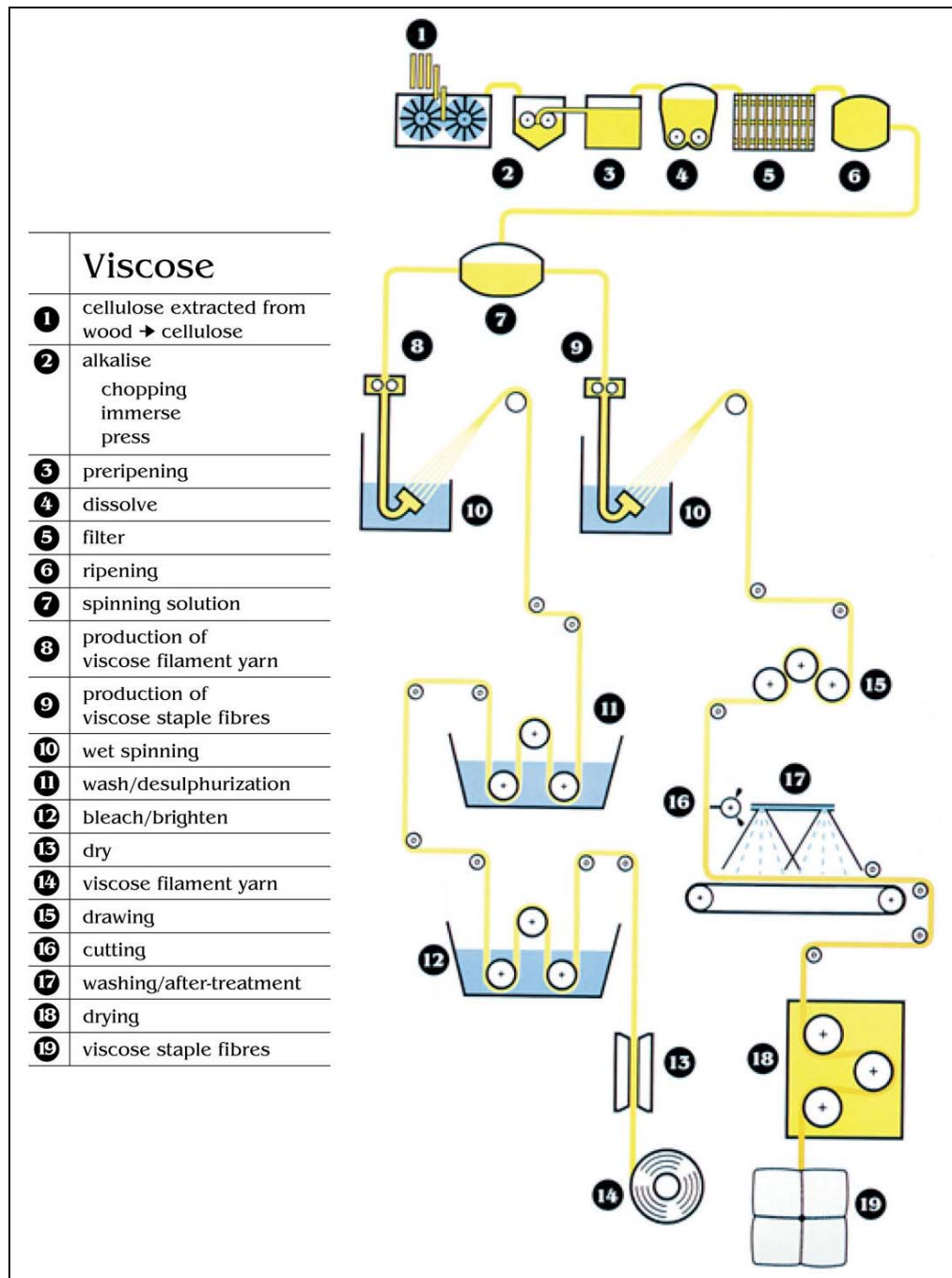


Figure 11.1: Flow diagram of viscose fibre production process [35, Chemiefaser]

11.2.2 Production of staple fibres

This process description comes from a reference plant which is a highly integrated into a compound of chemical plants. Totally free of chlorine (TFC) bleached pulp is manufactured via the sulphite process route and immediately fed to the viscose production plant. Furthermore, a paper production plant (which is not integrated in the production of pulp), a waste incineration plant as well as some minor chemical companies are situated at the same site.

Another part of the integration is that the biological waste water treatment plant treats all the waste waters from the site as well as the municipal waste water. The off-gas treatment for the production of viscose is combined with a sulphuric acid production unit. Gases containing sulphur can also be used as combustion air in various combustion plants with flue-gas desulphurisation. Additionally, the supply networks for steam and process water are highly sophisticated.

11.2.2.1 Alkalisiation and pre-ripening

Wood-based cellulose, as baled dry pulp or wet pulp (48 – 50 % dry substance) is mixed with temperature controlled sodium hydroxide liquor in several pulpers with special turbine agitators. Sodium cellulose is formed from the reaction of cellulose with sodium hydroxide whereby narrow distributions of decreased chain lengths are obtained. Impurities like the so-called ‘hemi-celluloses’ and their degradation products are dissolved in the liquor.

From the pulpers, the slurry is pumped into the presses, where the alkali cellulose (AC) is pressed to achieve about 50 % dry content. After defibration, the slurry is fed into the pre-ripening systems. Once there, the AC is pre-ripened to gain an average degree of polymerisation and an even viscosity. The pre-ripening process can be accelerated by adding a catalyst (e.g. cobalt chloride).

Part of the separated liquor is freed from remaining fibres and the concentration is raised by a dialysis process to gain pure liquor. The waste liquor from the dialysis process is disposed of by vaporisation and incineration. From this, ash is generated which can be used for neutralisation in waste water treatment.

The rest of the separated liquor is reprocessed by the addition of water, higher concentration liquor (about 50 % NaOH) and, if necessary, a catalyst for the acceleration of the molecular degradation of the cellulose in the pre-ripening step.

11.2.2.2 Dialysis process

The press liquor is recovered by filtration. Part of this is immediately used as a dissolving liquor. The other part is treated by dialysis for recovering NaOH.

Benefits of the recovery are lower concentrations of hemi-cellulose in the different liquors, and therefore in the AC and the viscose. The remaining press liquor, which is now called ‘waste liquor’, contains the better part of the organic load. It is evaporated and incinerated. The load of the waste water that has to be treated in a waste water plant is, therefore, significantly decreased.

11.2.2.3 Sulphidation process

The sulphidation process requires special safety measures because of the noxious substances used. As different concentrations of the substances occur, the danger of explosions especially has to be considered. Though the sulphidation machines may differ in construction design, usually the systems mix aggregates with internal vacuum. The AC is fed via a conveyor belt and a weighing bunker. The exothermic reaction of AC with carbon disulphide is controlled by cooling the AC and the sulphidation machine.

The sulphidation process consists of the following steps:

- evacuation
- feeding of CS₂
- mixing and reacting – the AC is converted to sodium cellulose xanthate via an exothermic reaction
- emptying – the xanthate is discharged from the sulphidation machines with diluted sodium hydroxide via homogenisers into the dissolver, and from Simplex machines directly into the dissolver.

An adequate degree of substitution is required for the xanthate solution in dilute NaOH, which is given as γ -value (number of mols CS₂/100 mols glucose units). The concentration of the sodium hydroxide determines the content of the viscose alkali. By varying the degree of substitution, the content of the alkali and the average length of the chain, different qualities of viscose can be achieved.

During the sulphidation process, the xanthate pulp and the viscose are both pumped through homogenisers. After being dissolved, the viscose is filtrated, and following this it is fed to the ripening units.

11.2.2.4 Ripening step

The spinning properties of the viscose can be adjusted by the ripening process. During the ripening step, the actual polymerisation takes place. This reaction depends on the temperature, time and composition of the viscose. It is monitored by the determination of the Hottenroth index ($^{\circ}$ H) or by the determination of the γ -value. The ripening step consists of a filtration, the actual ripening process, a de-aeration and another filtration.

The temperate and filtrated viscose is fed into the ripening vessels. The viscose is then led over a column under vacuum for de-aeration. Particles that contaminated the viscose during the preceding steps are separated by the second filtration. Usually, metal mats are used as filter material.

Condensates emerging from vacuum generation are collected and treated in a central waste water plant.

11.2.2.5 Spinning

A piston stroke dosing pump enables the addition of dyes, delustering agents (TiO₂) and/or modifiers. The spinnerets are made of metal with a defined number of bore holes. The number, the length and the diameter set the desired yarn count and capacity. The viscose is pressed through the spinnerets into the spinning bath that contains sulphuric acid which decomposes the xanthate and zinc sulphate. Besides emissions of CS₂, H₂S is also formed because of side reactions. Both are contained in the waste gas which is sucked off to the recovery unit. For the prevention of emissions, the spinning frames are enclosed by sliding windows.

The cellulose fibre is further crystallised in a hot water bath and collected as cable. While being drawn off to the cutting tower, it is stretched. The cable is sucked into the cable injector with cutting water (acidic water) and cut to the desired length with rotating, self-sharpening cutters. The cut fibre staples are then transferred with acidic water for an after-treatment.

11.2.2.6 After-treatment

This stage of the process consists of treatment with acidic water, desulphurisation, bleaching and a finishing treatment. The output of the spinning streets is usually combined for these first three steps, but only during the finishing treatment is it separated for the production of different quality fibres.

Between the individual steps, the flock fibres are washed and pressed for prevention of contamination by chemical carryover.

The four after-treatment processes are:

- acidic water treatment – carbon disulphide and hydrogen sulphide are removed by degassing, therefore this unit is attached to the suction of the recovery unit
- desulphurisation – the fibres are treated with an alkaline sodium sulphide solution to eliminate residual sulphur or sulphur compounds
- bleaching – if necessary, the flock fibres are bleached with a diluted sodium hypochlorite solution in a two-step process
- finishing – for optimal properties of the flock fibres for further processing, most are treated with adhesives or slip agents. These agents are usually fatty acids or their derivatives and they are applied in sprinkling vats. Without a further washing step, the flock fibres are then pressed and fed to the drying unit.

11.2.2.7 Drying and packing

The fibre fleece is opened by wet openers where the fleece is torn apart with a spiked roller and formed again. Drying is carried out in serial drying drums with a counter flow of hot air. This air is not treated any further. Between the dryers, the fibre is levelled more with another opener. After drying, the fibre is humidified to achieve the usual humidity of 11 %. Some types of fibre require further opening after the drying stage. The fibre is automatically pressed, baled, checked for weight and wet spots and then transported to the storage area.

11.2.3 Production of filament yarns

Until the spinning step, the process is very similar to the production of staple fibres (see Figure 11.1).

Long fibred pulp is used as the raw material. For the first step, it is treated with a diluted sodium hydroxide solution (approximately 15 %). Afterwards, the liquid is removed by pressing and then it is recycled back into the process together with fresh NaOH. Next, the pulp sheets are defibrated, pre-ripened and put into CS₂ for chemical conversion to xanthate. After the addition of aqueous NaOH, the viscose emerges which is ripened and degassed in vacuum prior to spinning.

Depending on the quality of the fibres, the spinnerets have different numbers of holes ranging from 30 to more than 2000. The spinning bath is sulphur acidic and contains high concentrations of sodium sulphate (Na₂SO₄) and zinc sulphate (ZnSO₄).

Three different spinning methods are used:

- pot spinning – the viscose is pressed directly into the spinning bath. This is possible for threads from the size of 67 to 1330 dtex*
- continuous spinning – the viscose is pressed through the spinneret into a spinning tube where the flowing spinning bath picks up the coagulating fibre. This is again possible for threads from the size of 67 to 1330 dtex
- bobbin spinning – this process is similar to continuous spinning, but the fibre is fully coagulated. In order to achieve this, it is let into a second spinning bath where the coagulation is finished. This technique is possible for threads from the size of 1220 to 2440 dtex.

* Note: 1 dtex = 1 g/10000 m of fibre

After spinning, the fibres are washed, finished, dried and spooled.

Currently, there are installations with integrated as well as batch washing.

11.2.4 Lyocell fibres

The core part of the Lyocell process is the direct dissolution of cellulose through NMMO (N-methyl-morpholine-n-oxide). The solvent, which is 100 % biodegradable, is able to dissolve cellulose physically without any chemical pretreatment.

Therefore, the chopped pulp is mixed with NMMO. Water is removed from the so-called ‘pre-mix’ to form a solution, which is then filtrated and spun through spinnerets into an aqueous NMMO solution to make the filaments.

The wet filaments are cut and the staples run through several after-treatment sections. After washing out residual NMMO, spin finish is applied and the fibre is dried and packed.

Through a multistage cleaning process, more than 99.6 % of the solvent can be recovered. Also the water that is regained during the evaporation step is recycled back into the washing section of the fibre line.

This leads to a low specific water demand and overall low environmental emission figures.

Generally, the process includes the following steps:

- dissolving
- spinning
- precipitating
- washing
- finishing
- drying.

Figure 11.2 shows a simplified diagram of the Lyocell process.

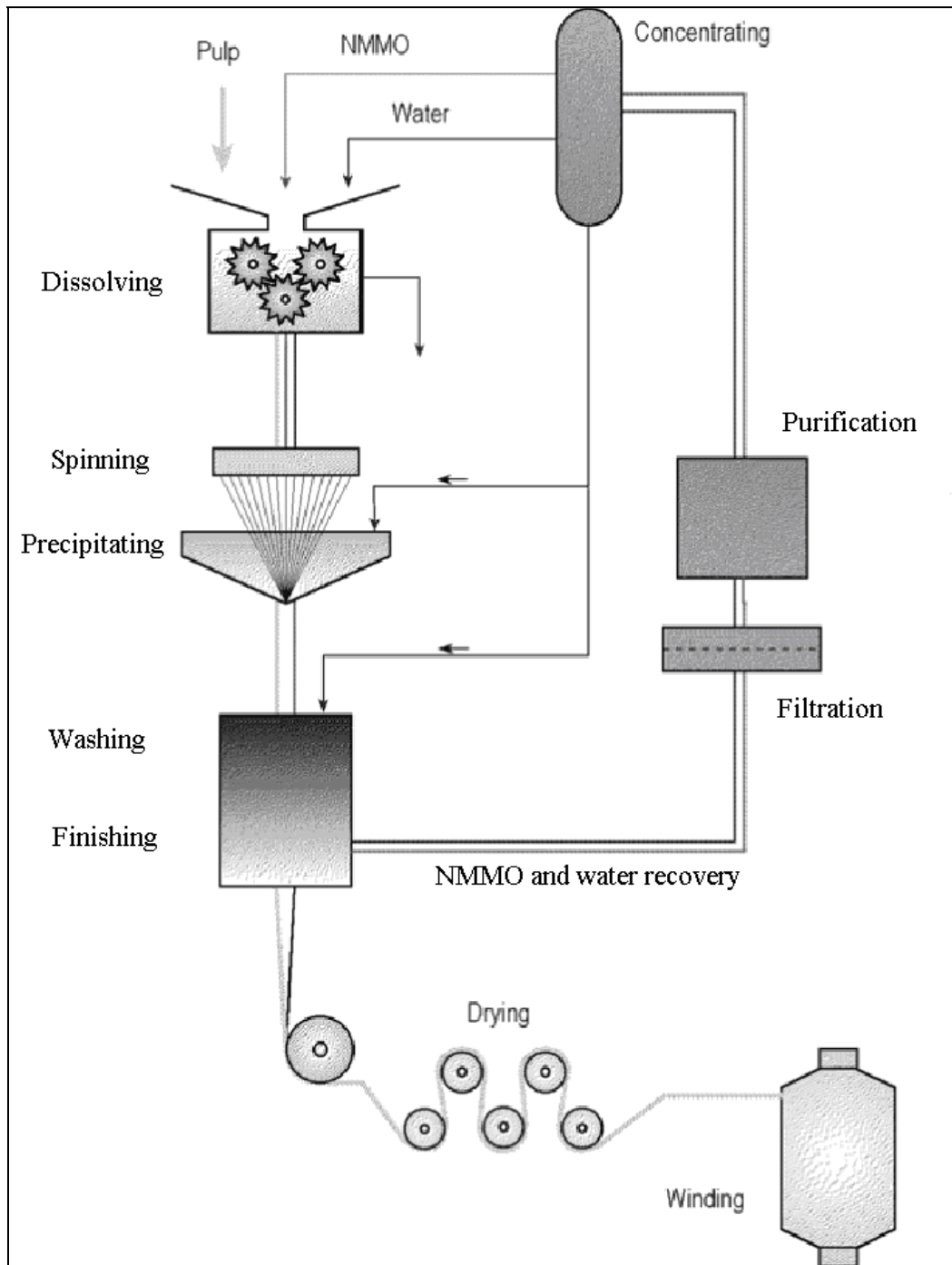


Figure 11.2: Flow diagram of the Lyocell process [15, Ullmann, 2001]

11.3 Aktuelle Emissions- und Verbrauchswerte

Beim Viskoseprozess fallen beträchtliche Abwassermengen und –frachten an. Die Entstehungsorte sind hauptsächlich:

- Abfalllauge aus der Zellstoffalkalisierung und Druckfiltration
- Instandhaltung der Filteranlagen
- Abfallsäure aus Spinnbädern
- Ausschleusung aus neutralen oder (schwach) alkalischen Wasch-/Konfektionierungsstufen
- Vakuumanlagen (Dampfstrahler mit Mischkondensatoren, Wasserringpumpen)
- Abgaswäsche.

Die Gesamtabwassermenge hängt hauptsächlich von der Vakuumerzeugung (Dampfstrahler verbrauchen weit mehr Wasser als Wasserringpumpen mit geschlossenem Sperrwasserkreislauf) und von den Spinn- und Konfektionierungsstufen ab. Die Möglichkeiten zur Wiederverwendung und Behandlung der verschiedenen Abwasserströme sind von der jeweiligen Zusammensetzung abhängig [46, TWGComments, 2005].

Angaben zu Emissionen und zum Verbrauch von Viskosefaserproduktionsverfahren wurden von CIRFS [37, CIRFS, 2004] und einem Mitgliedstaat [30, UBA, 2004]. eingebracht. In Table 11.1 werden die Angaben für Stapelfasern, in Table 11.2 die für Endlosgarne zusammengefasst.

	Einheit	[37, CIRFS, 2004]	[30, UBA, 2004]	Anmerkungen
Verbrauch pro Tonne Produkt				
Energie	GJ	26,1 - 33,2	28,7	
Prozesswasser	t	35 - 130		Niedrige Werte beziehen sich auf geschlossene Systeme; abhängig von den örtlichen wasserbezogenen Gegebenheiten
Kühlwasser	t	189 - 260		Abhängig von der Kondensationstechnik beim Spinnbad und den örtlichen wasserbezogenen Gegebenheiten
Zellstoff	t	1,035 - 1,065		Abhängig von der Zellstoffqualität; die Werte beziehen sich auf vorbehandelten Zellstoff
CS ₂	kg	80 - 100	91	Abhängig von Rückgewinnungs- und Waschverfahren
H ₂ SO ₄	t	0,6 - 1,03		Hohe Werte gehen einher mit einem niedrigeren Energieverbrauch bei der Spinnbad- und Zweitbadaufbereitung; weiterhin von der geforderten Faserqualität abhängig
NaOH	t	0,5 - 0,7	0,56	Einschließlich Abwasser-/Abgasbehandlung
Zn	kg	2 - 10	20	Abhängig von der geforderten Faserqualität und -verwendung
Konfektionierung	kg	3 - 5,3		Abhängig von der geforderten Faserqualität und -verwendung
NaOCl	kg	0 - 50		Abhängig von der geforderten Faserqualität und -verwendung bzw. vom Einsatz alternativer Bleichmittel
Emissionen pro Tonne Produkt				
S luftseitig	Kg	12,5 - 30	17,04 CS ₂ 0,21 H ₂ S	Abhängig vom CS ₂ -Verbrauch
SO ₄ ²⁻ wasserseitig	kg	230 - 495		Abhängig vom Schwefelsäureverbrauch und den Fasereigenschaften
Zn wasserseitig	g	30 - 160	15 - 40	Abhängig vom Zinkverbrauch und dem Spinnbadaufbereitungsverfahren
AOX	g	10 - 20		
CSB	kg	3,8 - 8	3,3	
Gefährliche Abfälle	kg	0,2 - 2,0	3	Von Versorgungseinrichtungen und Instandhaltungsarbeiten
Lärm an der Anlagengrenze	dBA	55 - 70		Abhängig von den örtlichen Gegebenheiten

Table 11.1: Emissions- und Verbrauchsangaben für die Viskosestapelfaserproduktion

	Einheit	Endlos Garnproduktion mit integrierter Wäsche	Endlos Garnproduktion mit Chargenwäsche	Anmerkungen
Verbrauch pro Tonne Produkt				
Energie	GJ	83 – 125	70 - 82	
Wasser	t	152 - 500	120 - 140	Umfasst Kühl- und Prozesswasser
Zellstoff	t	1,0 - 1,1	1 - 1,2	Abhängig von der Zellstoffqualität
CS ₂	kg	290 - 300	90 - 100	Abhängig von Rückgewinnungs- und Waschverfahren
H ₂ SO ₄	t	0,9 - 1,6	0,9 - 1	
NaOH	t	0,7 - 1,0	0,7 - 1	Einschließlich Abwasser-/Abgasbehandlung
Zn	kg	10 – 18	8 - 13	Abhängig von der geforderten Faserqualität und -verwendung
Konfektionierung	kg	3 – 24	8 - 18	Abhängig von der geforderten Faserqualität und verwendung
NaOCl	kg	0 - 0,2	0	Abhängig von der Faserverwendung und dem Einsatz alternativer Bleichmittel
Emissionen pro Tonne Produkt				
S luftseitig	kg	170 - 210	40 - 60	
Abwasser	t	35 – 130	60	
SO ₄ ²⁻ wasserseitig	kg	250 - 1000	200 - 350	Abhängig vom Schwefelsäureverbrauch und den Fasereigenschaften
Zn wasserseitig	g	500 - 3000	100 - 300	Abhängig vom Spinnbadaufbereitungsverfahren und der Abwasserbehandlung
AOX	g	7 – 50	5	
CSB	kg	6 – 28	5 - 6	
Gefährliche Abfälle	kg	0,2 – 5	1 - 5	Von Versorgungseinrichtungen und Instandhaltungsarbeiten
Lärm an der Anlagengrenze	dBA	45 - 70		Abhängig von den örtlichen Gegebenheiten

Table 11.2: Emissions- und Verbrauchsangaben für die Viskosefilamentgarnherstellung [37, CIRFS, 2004]

12 TECHNIKEN, DIE BEI DER FESTLEGUNG DER BVT FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYMEREN ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND

Dieses Kapitel beschreibt Techniken, bei denen im Allgemeinen davon auszugehen ist, dass sie bei den Industriezweigen innerhalb des Rahmens dieses Dokumentes ein Potential besitzen, ein hohes Umweltschutzniveau zu erreichen. Dabei werden Managementsysteme, prozessintegrierte Maßnahmen und end-of-pipe-Maßnahmen mit eingeschlossen; bei der Suche nach optimalen Ergebnissen besteht jedoch eine gewisse Schnittmenge zwischen diesen drei Bereichen.

Es werden sowohl Verfahren zur Vermeidung, Verminderung, Minimierung und Kreislaufführung betrachtet wie auch die stoffliche und energetische Wiederverwertung.

Die Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU-Richtlinie können einzeln oder in Kombination dargestellt werden. Im Anhang IV der Richtlinie werden eine Reihe allgemeiner Kriterien aufgelistet, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind, und die Techniken in diesem Kapitel betreffen eines oder mehrere dieser Kriterien. Soweit möglich wird für die skizzenhafte Beschreibung der Techniken eine einheitliche Struktur benutzt, um die Techniken untereinander vergleichen und in Bezug auf die BVT-Definition in der Richtlinie objektiv bewerten zu können. Dieses Kapitels beinhaltet keine abschließende Auflistung von Techniken, sodass weitere vorhandene oder zu entwickelnde Techniken im Rahmen der BVT gleichwertig sein können.

Im Allgemeinen wird für die Darstellung der einzelnen Techniken der in Table 12.1 wiedergegebene einheitliche Aufbau benutzt:

Art der berücksichtigten Informationen	Art der enthaltenen Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erreichter Nutzen für die Umwelt	Hauptsächliche(n) Auswirkung(en) der jeweiligen (prozessintegrierten oder Behandlungs-) Technik auf die Umwelt, einschließlich erreichte Emissionswerte und Wirkungsgrad. Vorteile der Technik aus Umweltsicht im Vergleich zu anderen Techniken.
Medienübergreifende Auswirkungen	Mit der Technik verbundene Nebeneffekte und Nachteile. Einzelheiten zu den im Vergleich zu anderen Techniken bestehender Umweltproblemen.
Betriebsdaten	Leistungsdaten zu Emissionen/Abfällen und Verbrauch (Rohstoffe, Wasser und Energie). Weitere nützliche Informationen zu Betrieb, Wartung und Steuerung der Technik einschließlich Sicherheitsbelangen, Betriebsbedingungen, Output-Qualität usw.
Anwendbarkeit	Abwägung der Faktoren, die mit der Anwendung oder Nachrüstung der Technik verbunden sein können (z. B. Platzbedarf prozessspezifische Aspekte).
Wirtschaftliche Aspekte	Informationen zu (Investitions- und Betriebs-) Kosten und möglichen Einsparungen (z. B. verringerter Rohstoffverbrauch, Abfallgebühren), auch bezogen auf die Leistung der Technik
Anlass für die Umsetzung	Gründe für die Anwendung der Technik (z. B. andere Gesetze Verbesserung der Produktqualität)
Beispielanlagen	Hinweis auf eine Anlage, bei der die Technik nach den vorliegenden Angaben eingesetzt wird
Literaturangaben	Literatur mit genaueren Informationen zur Technik

Table 12.1: Gliederung der Informationen bei den in diesem Kapitel beschriebenen Techniken

12.1 Allgemeine Techniken

12.1.1 Instrumente des Umweltmanagements

Beschreibung

Üblicherweise lässt sich die beste Umwelleistung durch die Installation der besten Technologie und deren Betrieb in einer möglichst effektiven und effizienten Weise erzielen. Dem wird in der Definition von „Techniken“ in der IVU-Richtlinie Rechnung getragen, die diese als „*sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird*“ versteht.

In IVU-Anlagen stellen Umweltmanagementsysteme (UMS) Werkzeuge dar, mit denen der Betreiber Fragen zu Planung, Bau, Wartung, Betrieb und Stilllegung auf systematische und nachvollziehbare Weise behandeln kann. Ein UMS umfasst die Organisationsstruktur, Zuständigkeiten, Verhaltensweisen, förmlichen Verfahren, Abläufe und Mittel für die Entwicklung, Umsetzung, Aufrechterhaltung, Überprüfung und Überwachung der Umweltpolitik. Am effektivsten und effizientesten sind Umweltmanagementsysteme, wenn sie inhärenter Bestandteil von Management und Betrieb der Anlage insgesamt sind.

In der Europäischen Union haben sich viele Organisationen entschieden, freiwillig ein Umweltmanagementsystem nach EN ISO 14001:1996 oder dem EU-Umwelt-Audit-System EMAS einzuführen. Das EMAS beinhaltet die Anforderungen an das Managementsystem nach EN ISO 14001, legt darüber hinaus jedoch Wert auf die Einhaltung von Rechtsvorschriften, Umweltbilanzen und die Einbeziehung der Mitarbeiter. Außerdem fordert es die externe Verifizierung des Managementsystems und die Validierung einer veröffentlichten Umwelterklärung (nach EN ISO 14001 ist die Eigenerklärung eine Alternative zur externen Verifizierung). Außerdem haben sich viele weitere Organisationen entschieden, nicht genormte UMS aufzubauen..

Während die zwei genormten Systeme (EN ISO 14001:1996 und EMAS) und auch die nicht genormten („benutzerdefinierten“) Systeme grundsätzlich die *Organisation* als die betrachtete Einheit sehen, wird im vorliegenden Dokument ein engerer Ansatz gewählt, indem nicht sämtliche Betriebseinheiten eines Betriebes, beispielsweise in Bezug auf Produkte und Dienstleistungen, einbezogen werden, da die durch die IVU-Richtlinie regulierte Einheit die *Anlage* (gemäß Definition in Artikel 2) ist.

Umweltmanagementsysteme (UMS) für IVU-Anlagen können die folgenden Bestandteile enthalten:

- (a) Festlegung einer Umweltpolitik
- (b) Planung und Festlegung von Zielsetzungen und Einzelzielen
- (c) Einführung und Anwendung von Verfahrensabläufen
- (d) Überprüfung und Korrekturmaßnahmen
- (e) Überprüfung durch die Geschäftsführung
- (f) regelmäßige Erstellung einer Umwelterklärung
- (g) Validierung durch die zertifizierende Körperschaft oder einen externen UMS-Prüfer
- (h) Planungserwägungen zur Außerbetriebnahme der Anlage am Ende ihrer Lebensdauer
- (i) Entwicklung saubererer Technologien
- (j) betriebliche Kennzahlenvergleiche (Benchmarking).

Diese Bestandteile werden im Folgenden etwas ausführlicher erläutert. Detaillierte Informationen zu den Bestandteilen (a) bis (g), die alle im EMAS enthalten sind, finden sich in der unten angegebenen Literatur.

(a) Festlegung einer Umweltpolitik

Die Unternehmensleitung ist verantwortlich für die Festlegung einer Umweltpolitik für die Anlage und hat dafür Sorge zu tragen, dass diese

- der Art, der Dimension und den Umweltauswirkungen der Tätigkeiten gerecht wird,
- eine Verpflichtung zur Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung enthält,
- eine Verpflichtung zur Einhaltung sämtlicher relevanter anwendbarer Umweltgesetze und -bestimmungen sowie anderer Anforderungen enthält, denen die Organisation verpflichtet ist,
- den Rahmen für die Festlegung und Überprüfung von Umweltzielsetzungen und -einzelzielen liefert,
- dokumentiert und allen Mitarbeitern vermittelt wird,
- der Öffentlichkeit und sämtlichen interessierten Parteien zugänglich ist.

(b) Planung, d.h.:

- Verfahrensabläufe zur Erkennung der umweltrelevanten Aspekte der Anlage, damit diejenigen Tätigkeiten bestimmt werden können, die erhebliche Auswirkungen auf die Umwelt haben oder haben können, sowie zur laufenden Aktualisierung dieser Informationen
- Verfahren für die Identifizierung und die Verfügbarmachung von rechtlichen und anderen Vorschriften, denen die Organisation unterliegt und die auf die Umweltaspekte ihrer Tätigkeiten anwendbar sind
- Festlegung und Überprüfung dokumentierter Umweltzielsetzungen und -einzelziele, wobei die rechtlichen und anderen Vorschriften sowie die Standpunkte interessierter Kreise berücksichtigt werden
- Aufstellung und regelmäßige Aktualisierung eines Umweltmanagementprogramms, einschließlich der Festlegung von Verantwortlichkeiten sowie der Mittel und Wege und des Zeitrahmens für das Erreichen von Zielsetzungen und Einzelzielen für jede relevante Funktion und Ebene.

(c) Einführung und Durchführung von Verfahren

Es ist wichtig, über Systeme zu verfügen, durch die gewährleistet ist, dass Verfahrensabläufe bekannt sind, verstanden und eingehalten werden; ein wirksames Umweltmanagement beinhaltet deshalb:

(i) Organisationsstruktur und Zuständigkeiten

- Festlegung, Dokumentation und Mitteilung von Rollen, Zuständigkeiten und Befugnissen, wozu auch die Benennung eines bestimmten Verantwortlichen für das Management gehört.
- Bereitstellung der für die Einrichtung und Steuerung des Umweltmanagementsystems erforderlichen Mittel, wozu auch Arbeitskräfte und spezielle Fertigkeiten sowie technische und finanzielle Mittel zählen.

(ii) Schulung, Bewusstsein und Kompetenz

- Ermittlung des Schulungsbedarfs, damit sichergestellt ist, dass sämtliche Mitarbeiter, deren Arbeit wesentlichen Einfluss auf die Umweltauswirkungen einer Betriebstätigkeit haben, entsprechend geschult wurden.

(iii) Kommunikation

- Einrichtung und Pflege einerseits von Verfahren für die interne Kommunikation zwischen den verschiedenen Ebenen und Funktionen der Anlage und andererseits von Verfahren zur Förderung des Dialogs mit externen interessierten Kreisen, sowie von Verfahren zur Entgegennahme, Dokumentation und ggf. Beantwortung von relevanten Mitteilungen externer interessierter Kreise.

(iv) Einbeziehung der Beschäftigten

- Einbeziehung der Mitarbeiter in den Prozess zur Erzielung einer guten Umweltbilanz durch entsprechende Beteiligung, z. B. durch ein Vorschlagsbuchsystem, projektbasierte Gruppenarbeiten oder Umweltausschüsse.

(v) Dokumentation

- Erstellung und Pflege von aktuellen Informationen in elektronischer oder Papierform, mit denen die Kernelemente des Managementsystems und ihre Wechselwirkungen beschrieben und Anweisungen für die diesbezüglichen Dokumentationen gegeben werden.

(vi) Effiziente Steuerung der Prozesse

- Angemessene Steuerung der Prozesse in allen Betriebsmodi, d.h. während der Vorbereitungs- und Startphase, im Routinebetrieb, beim Herunterfahren und unter Ausnahmebedingungen.
- Benennung der Schlüsselindikatoren für die Leistung und der Methoden zur Messung und Steuerung dieser Parameter (z. B. Durchfluss, Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Menge).
- Dokumentation und Untersuchung von außergewöhnlichen Betriebszuständen zur Ermittlung und anschließenden Behebung der Grundursachen, um Wiederholungen zu vermeiden (dies kann durch eine „schuldzuweisungsfreie“ Unternehmenskultur erleichtert werden, in der mehr Wert darauf gelegt wird, eine Ursache zu erkennen, als Einzelnen Schuld zuzuweisen).

(vii) Wartungsprogramme

- Erstellung eines strukturierten Programms für die Wartung auf Grundlage der technischen Beschreibungen der Geräte, Normen etc., sowie für das Versagen von technischen Einrichtungen und die sich daraus ergebenden Folgen.
- Unterstützung des Wartungsprogramms durch geeignete Dokumentationssysteme und diagnostische Tests.
- Eindeutige Zuweisung der Zuständigkeiten für die Planung und Durchführung von Wartungsarbeiten.

(viii) Bereitschaft und Reaktion bei Notfällen

- Erstellung und Pflege von Verfahren zur Identifizierung von möglichen Unfall- und Notfallsituationen und zur Festlegung der darauf folgenden Reaktionen sowie zur Vermeidung und Verminderung etwaiger damit einhergehender Umweltauswirkungen.

(d) Überprüfung und Korrekturmaßnahmen, d. h.:

(i) Überwachung und Messwesen

- Erstellung und Pflege dokumentierter Verfahren zur regelmäßigen Überwachung und Messung der Schlüsseleigenschaften von Vorgängen und Aktivitäten, die wesentliche Umweltauswirkungen haben können. Dazu gehören die Aufzeichnung von Informationen zur Verfolgung der erzielten Ergebnisse, relevante betriebliche Kontrollen und die Einhaltung der für die Anlage festgelegten Umweltzielsetzungen und -einzelziele (*siehe auch Referenzdokument zur Emissionsüberwachung*). Festlegung und Pflege eines dokumentierten Verfahrens zur regelmäßigen Bewertung der Einhaltung relevanter umweltrechtlicher Gesetze und Bestimmungen.

(ii) Abhilfe- und Vorbeugungsmaßnahmen

- Erstellung und Pflege von Verfahren für die Festlegung von Verantwortlichkeiten und Befugnissen für den Umgang mit und für die Untersuchungen bei Nichteinhaltungen von Genehmigungsaufgaben, anderen rechtlichen Vorschriften, Zielsetzungen und Einzelzielen, für die Erreichung von Maßnahmen zur Minderung etwaiger Auswirkungen und für die Veranlassung und abschließende Durchführung von Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen, die der Größenordnung des Problems angemessen sind und im richtigen Verhältnis zur aufgetretenen Umweltauswirkung stehen.

(iii) Unterlagen

- Festlegung und Pflege von Verfahren zur Identifizierung, Pflege und Vorlage von lesbaren, identifizierbaren und nachverfolgbaren Umweltunterlagen, einschließlich Schulungsunterlagen und Revisions- und Prüfungsergebnissen.

(iv) Audit

- Erstellung und Pflege eines oder mehrerer Programme und Verfahren für regelmäßige Revisionen des Umweltmanagementsystems, die Besprechungen mit dem Personal, Inspektionen der Betriebsbedingungen und der technischen Einrichtungen, die Prüfung von Unterlagen und Dokumentationen sowie die Abfassung eines schriftlichen Berichts beinhalten. Diese Revisionen müssen neutral und objektiv von Mitarbeitern (interne Prüfung) oder externen Parteien (externe Prüfung) durchgeführt werden. Die Programme und Verfahren müssen Umfang, Häufigkeit und Methoden für die Prüfungen sowie die Zuständigkeiten und Anforderungen für die Durchführung von Prüfungen und für die Ergebnisberichterstattung festlegen, damit festgestellt werden kann, ob das Umweltmanagementsystem planmäßig funktioniert und ordnungsgemäß umgesetzt und gepflegt wird.
- Abschluss der Prüfung bzw. des Prüfungszyklus in Intervallen von nicht mehr als drei Jahren, je nach Art, Umfang und Komplexität der Aktivitäten, der Bedeutung der damit einhergehenden Umweltauswirkungen, der Bedeutung und Dringlichkeit der in früheren Prüfungen festgestellten Probleme und der Vorgeschichte im Bereich von Umweltproblemen. Komplexere Aktivitäten mit bedeutenderen Umweltauswirkungen werden häufiger einer Prüfung unterzogen.
- Es müssen angemessene Mechanismen vorhanden sein, mit denen sichergestellt werden kann, dass die Ergebnisse der Prüfungen beachtet werden.

(v) Regelmäßige Bewertung der Einhaltung rechtlicher Bestimmungen

- Überprüfung der Einhaltung des geltenden Umweltrechts und des Status der Umweltgenehmigung(en) der Anlage.
- Dokumentation dieser Bewertung.

(e) Überprüfung durch die Geschäftsführung, d.h.:

- festgesetzten Zeitabständen, damit fortlaufend die Eignung, Angemessenheit und Effektivität des Systems sichergestellt ist
- Sicherstellung der Erhebung der notwendigen Daten und Angaben, um der Leitung diese Bewertung zu ermöglichen
- Dokumentation dieser Überprüfung.

(f) Regelmäßige Erstellung einer Umwelterklärung:

- Erstellung einer Umwelterklärung, in der besonderes Augenmerk auf die mit der Anlage erzielten Ergebnisse im Vergleich zu den jeweiligen Umweltzielsetzungen und -einzelzielen legt. Regelmäßige Erstellung dieser Erklärung – einmal jährlich oder weniger häufig, je nach Bedeutung der Emissionen, Abfallerzeugung usw. In der Erklärung wird der Informationsbedarf relevanter interessierter Kreise berücksichtigt; sie ist öffentlich zugänglich (z. B. in elektronischen Veröffentlichungen, Büchereien usw.).

Bei der Erstellung der Erklärung kann der Betreiber bestehende relevante Indikatoren für die Umweltleistung verwenden, muss dabei aber sicherstellen, dass die gewählten Indikatoren

- i. eine maßgerechte Bewertung der Leistung der Anlage ergeben
- ii. verständlich und unzweideutig sind
- iii. einen Vergleich von Jahr zu Jahr erlauben, damit die Entwicklung der Umweltleistung der Anlage bewertet werden kann
- iv. einen Vergleich mit passenden nationalen, regionalen oder auf Sektoren bezogenen Kennzahlen erlauben
- v. einen Vergleich mit den zutreffenden behördlichen Anforderungen erlauben.

(g) Validierung durch eine Zertifizierungsorganisation oder einen externen UMS-Gutachter:

- Die Prüfung und Validierung des Managementsystems des Auditverfahrens und der Umwelterklärung durch eine zugelassene Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Gutachter kann bei sorgfältiger Ausführung das Vertrauen in das System verstärken.

(h) Auslegung von Anlagen in Hinblick auf ihre Stilllegung nach Beendigung der Laufzeit

- Berücksichtigung der Umweltauswirkungen der endgültigen Anlagenstilllegung bei der Konzeption von Neuanlagen, da die Vorausplanung die Stilllegung einfacher, umweltfreundlicher und kostengünstiger macht.
 - Durch die Stilllegung kann die Umwelt durch Bodenverschmutzung (und Grundwasserverschmutzung) gefährdet werden, und es fallen große Mengen an festen Abfällen an. Die vorbeugenden Techniken hängen vom jeweiligen Prozess ab, jedoch können allgemeine Überlegungen die folgenden Punkte umfassen:
 - i. Vermeidung von Untergrundbauwerken
 - ii. Einbau von Einrichtungen, die den Abbau erleichtern
 - iii. Wahl von Oberflächen, die leicht gereinigt werden können
 - iv. Einsatz einer technischen Auslegung, bei der Chemikalien möglichst wenig zurückgehalten werden und das Abfließen oder Abwaschen erleichtert wird
 - v. Planung von flexiblen, abgeschlossenen Einheiten, die eine gestaffelte Außerbetriebnahme ermöglichen
 - vi. Einsatz von biologisch abbaubaren oder recyclingfähigen Materialien, wo dies möglich ist.

(i) Entwicklung von umweltfreundlicheren Technologien:

- Bei allen Maßnahmen des Betreibers, die mit der Prozessgestaltung zu tun haben, sollte der Umweltschutz als Kriterium einbezogen werden, da Techniken, die bereits in einem möglichst frühzeitigen Planungsstadium integriert wurden, sowohl effizienter als auch kostengünstiger sind. Die Entwicklung von umweltfreundlicheren Technologien kann beispielsweise bei F&E-Tätigkeiten oder Studien Berücksichtigung finden. Als Alternative zu internen Tätigkeiten können Vereinbarungen getroffen werden, um auf dem Laufenden zu bleiben und – wo dies zweckmäßig ist – Arbeiten bei anderen Betreibern oder Forschungsinstituten in Auftrag zu geben.

(j) Leistungsvergleiche (Benchmarking), d.h.:

- die regelmäßige und systematische Durchführung von brancheninternen, nationalen oder regionalen Leistungsvergleichen, die die Maßnahmen zur Energieeinsparung und – effizienzsteigerung, die Wahl der Einsatzstoffe, die luftseitigen Emissionen und die Einleitungen in Gewässer (beispielsweise unter Heranziehung des Europäischen Schadstoffemissionsregisters EPER), den Wasserverbrauch und die Erzeugung von Abfällen umfassen.

Standardisierte und nicht standardisierte UMS

Ein UMS kann die Form eines standardisierten oder nicht standardisierten (“anwenderbezogenen”) Systems annehmen. Die Einführung von und Übereinstimmung mit einem international akzeptierten Standardsystem wie EN ISO 14001:1996 kann dem UMS höhere Glaubwürdigkeit verschaffen, insbesondere wenn es einer ordnungsgemäß ausgeführten externen Überprüfung unterzogen wird. Die Anwendung von EMAS verschafft verstärkte Glaubwürdigkeit, durch die Wechselwirkung mit der Öffentlichkeit über die Umwelterklärung und durch die Verfahren, die die Einhaltung der einschlägigen Umweltrechtsvorschriften absichern. Grundsätzlich können jedoch auch nicht standardisierte Systeme gleichermaßen effektiv sein, vorausgesetzt, sie werden richtig konzeptioniert und umgesetzt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Die Einrichtung und enge Befolgung eines UMS richtet die Aufmerksamkeit des Betreibers auf das Umweltverhalten der Anlage. Insbesondere sollte die Fortschreibung und Einhaltung klarer Arbeitsabläufe und damit verbundener Zuständigkeiten sowohl für den Normalfall wie auch für außergewöhnliche Situationen sicher stellen, dass die Genehmigungsaufgaben der Anlage und andere Umzielsetzungen und -einzelziele jederzeit befolgt werden.

Durch ein Umweltmanagementsystem wird normalerweise die kontinuierliche Verbesserung des Umweltverhaltens der Anlage gewährleistet. Je schlechter die Ausgangslage ist, desto bedeutsamer sind die kurzfristig zu erwartenden Verbesserungen. Wenn die Anlage insgesamt bereits ein gutes Umweltverhalten aufweist, unterstützt das System den Betreiber darin, diesen hohen Leistungsstand aufrecht zu erhalten.

Medienübergreifende Auswirkungen

Umweltmanagementsysteme sind darauf angelegt, sich mit den gesamten Umweltauswirkungen zu befassen; dies entspricht dem integrierten Ansatz der IVU-Richtlinie.

Betriebsdaten

Es wurden keine speziellen Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Die oben beschriebenen Komponenten können gewöhnlich auf alle IVU-Anlagen angewandt werden. Der Umfang (z.B. Detaillierungsgrad) und die Art des UMS (z.B. standardisiert oder nicht standardisiert) ist abhängig von der Art, Größenordnung und Komplexität der Anlage und den möglichen Umweltauswirkungen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es ist schwierig, die Kosten und den wirtschaftlichen Nutzen genau zu bestimmen, die mit der Einführung und Pflege eines guten UMS verbunden sind. Einige Studien hierzu sind untenstehend angeführt. Diese stellen jedoch nur Beispiele dar, und ihre Ergebnisse sind nicht vollständig deckungsgleich. Möglicherweise sind sie nicht EU-weit für alle Sektoren repräsentativ und sollten deswegen mit Vorsicht behandelt werden.

Eine 1999 durchgeführte schwedische Studie beinhaltete eine Erhebung bei allen 360 nach ISO zertifizierten oder nach EMAS registrierten Firmen in Schweden. Bei einer Rücklaufquote von 50 % wurden u.a. folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Die Ausgaben für die Einführung und das Betreiben von UMS sind zwar hoch, aber abgesehen von sehr kleinen Firmen nicht unverhältnismäßig. Es wird erwartet, dass die Ausgaben in Zukunft abnehmen.
- Eine mögliche Vorgehensweise zur Senkung der Kosten besteht in der verstärkten Koordination und Integration des UMS in andere Managementsysteme.
- Die Hälfte aller Umweltzielsetzungen und –einzelziele amortisieren sich innerhalb eines Jahres durch Kosteneinsparungen und/oder gesteigerte Einnahmen.
- Die größten Kosteneinsparungen wurden durch die Senkung der Aufwendungen für Energie, Abfallbehandlung und Rohstoffe erreicht.
- Die meisten Firmen denken, dass ihre Marktstellung durch das UMS gestärkt wurde. Ein Drittel der Firmen gibt an, dass die Einnahmen durch das UMS gesteigert wurden.

In einigen Mitgliedstaaten werden niedrigere Gebühren für die Überwachung erhoben, wenn die Anlage zertifiziert wurde.

Eine Reihe von Studien² zeigt, dass ein gegenläufiger Zusammenhang zwischen Firmengröße und den Kosten für die Einführung eines UMS besteht. Ein ähnlich umgekehrtes Verhältnis besteht in

² E.g. Dyllick and Hamschmidt (2000, 73) quoted in Klemisch H. and 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 the EU. Eco-Management as a 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.

Bezug auf die Amortisationszeit für das investierte Kapital. Beides impliziert, dass das Kosten-Nutzen-Verhältnis für die Einführung eines UMS bei KMU weniger vorteilhaft ist als bei großen Firmen.

Einer Schweizer Studie zufolge können die durchschnittlichen Kosten für den Aufbau und das Betreiben eines UMS gemäß ISO 14001 unterschiedlich ausfallen:

- Bei Firmen zwischen 1 und 49 Beschäftigten: CHF 64000 (EUR 44000) für den Aufbau des UMS und CHF 16000 (EUR 11000) pro Jahr für die Durchführung.
- Bei Industriestandorten mit mehr als 250 Beschäftigten: CHF 367000 (EUR 252000) für den Aufbau des UMS und CHF 155000 (EUR 106000) pro Jahr für die Durchführung.

Diese Durchschnittswerte entsprechen nicht unbedingt den tatsächlichen Kosten bei einem gegebenen Industriestandort, weil diese auch in hohem Maße von der jeweiligen Anzahl der wesentlichen Faktoren (Schadstoffe, Energieverbrauch) und der Komplexität der anstehenden Probleme abhängen.

In einer kürzlich erschienenen deutschen Studie (Schaltegger, Stefan and Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, Februar 2002, p. 106) werden für verschiedene Branchen die folgenden Kosten angegeben. Dabei ist festzustellen, dass die Zahlenwerte weit unter denen der oben zitierten Schweizer Studie liegen. Dies ist eine Bestätigung dafür, dass es schwierig ist, die Kosten eines UMS zu ermitteln.

Kosten für die Einrichtung (EUR):

Minimum	- 18.750
Maximum	- 75.000
Durchschnitt	- 50.000

Kosten für die Validierung (EUR):

Minimum	- 5.000
Maximum	- 12.500
Durchschnitt	- 6.000

Eine Studie des deutschen Unternehmerinstituts (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.) enthält Informationen zu den mit EMAS erzielten durchschnittlichen jährlichen Einsparungen und der durchschnittlichen Amortisationszeit. Beispielsweise wurden bei Einrichtungskosten von EUR 80000 durchschnittliche Einsparungen von EUR 50000 ermittelt, entsprechend einer Amortisationszeit von etwa eineinhalb Jahren.

Die mit der Verifizierung des Systems verbundenen externen Kosten können anhand eines Leitfadens des Internationalen Verbandes für die Konformität von Akkreditierungsstellen/ International Accreditation Forum (<http://www.iaf.nu>) abgeschätzt werden.

Anlass für die Umsetzung

Umweltmanagementsysteme können eine Vielzahl von Vorteilen bieten, z. B.:

- verbesserte Einsicht in Umweltaspekte des Unternehmens
- verbesserte Entscheidungsgrundlagen
- höhere Personalmotivation
- zusätzliche Gelegenheiten für Betriebskostenreduzierung und Produktqualitätsverbesserung
- verbesserte Umweltbilanz
- verbessertes Unternehmensimage
- geringere Haftungs-, Versicherungs- und Nichteinhaltungskosten
- größere Attraktivität für Mitarbeiter, Kunden und Investoren
- größeres Vertrauen bei den Aufsichtsbehörden und damit möglicherweise weniger Reglementierung
- besseres Verhältnis zu Umweltorganisationen.

Beispielanlagen

Die oben unter (a) bis (e) beschriebenen Punkte sind Bestandteile von EN ISO 14001:1996 und dem EU-Umwelt-Audit-System (EMAS), wogegen die Punkte (f) und (g) nur im EMAS enthalten sind. Diese zwei genormten Systeme werden in einer Reihe von IVU-Anlagen eingesetzt. Im Vereinigten Königreich führte das Umweltamt für England und Wales (Environment Agency of England and Wales) 2001 eine Umfrage bei IVU-regulierten Anlagen durch. Diese ergab, dass von den antwortenden Betrieben 32 % ein ISO-14001-Zertifikat besaßen (was 21 % aller IVU-Anlagen entsprach) und 7 % EMAS-registriert waren. Alle Zementwerke im Vereinigten Königreich (etwa 20) sind ISO-14001-zertifiziert, und die Mehrzahl von ihnen ist EMAS-registriert. In Irland, wo die Einrichtung eines UMS (nicht notwendigerweise in genormter Form) für IVU-Genehmigungen gefordert wird, ist bei schätzungsweise 100 von etwa 500 genehmigten Anlagen ein UMS nach ISO 14001 im Einsatz, wobei die Wahl bei den übrigen 400 Anlagen auf ein nicht genormtes UMS fiel.

Literaturangaben

(Verordnung (EG) Nr. 761/2001 des europäischen Parlaments und des Rates vom 19. März 2001 über die freiwillige Beteiligung von Organisationen an einem Gemeinschaftssystem für das Umweltmanagement und die Umweltbetriebsprüfung (EMAS), Amtsblatt L 114 der Europäischen Union vom 24. April 2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)

(EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)

12.1.2 Apparative Auslegung

Beschreibung

Die Prozesskessel sind mit Entlüftungen ausgestattet, um einem Druckaufbau durch Inertgase vorzubeugen. Diese Entlüftungen werden in Notfällen oder vor Wartungsarbeiten auch zum Entspannen und zur Apparatespülung genutzt. Die Entlüftungen sind gewöhnlich mit Abluftbehandlungsanlagen verbunden, außer bei größeren Entspannungsentlüftungen, die die Behandlungsanlagen durch große Volumenströme überlasten würden.

Zur Vermeidung von Austritten bei Entspannungsentlüftungen können Berstscheiben in Kombination mit Sicherheitsventilen eingesetzt werden, gegebenenfalls nach vorhergehender "Sicherheitsanalyse". Dabei wird der Druck zwischen Berstscheibe und Sicherheitsventil gemessen, um Undichtigkeiten zu erkennen. Die Berstscheiben sind gegebenenfalls entbehrlich, wenn die Sicherheitsventile an eine Verbrennungsanlage angeschlossen sind.

Zu den technischen Vorrichtungen zur Vermeidung und Verminderung von diffusen Leckverlusten von Luftschadstoffen gehören:

- Federbalgventile oder Ventile mit Doppeldichtung oder gleich wirksamen Vorrichtungen. Federbalgventile werden vor allem für sehr toxische Anwendungen empfohlen.
- magnetgetriebene Pumpen oder Spaltpumpen oder Pumpen mit Doppeldichtungen und Flüssigkeitsbarriere
- magnetgetriebene oder gekapselte Kompressoren oder Kompressoren mit Doppeldichtungen und Flüssigkeitsbarriere
- magnetgetriebene oder gekapselte Rührwerke oder Rührwerke mit Doppeldichtungen und Flüssigkeitsbarriere
- die Minimierung der Anzahl an Flanschen (Verbindungsstücken)
- wirksame Dichtungen
- geschlossenen Probenahmesysteme
- geschlossene Systeme für die Ableitung verunreinigter Abläufe
- Erfassung der Abluft aus Entlüftungen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Vermeidung und Verminderung von VOC-Emissionen..

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen Prozessen.

Wirtschaftliche Aspekte

	Mechanische Dichtung	magnetgetrieben	gekapselt	Doppeldichtung + Flüssigkeitsbarriere
Pumpen	100	120 - 170	130 - 170	130 - 250
Kompressoren	100	n/a	n/a	120
Rührwerke	100	120 - 150	120 - 150	130 - 250

Table 12.2: Kostenfaktoren für unterschiedliche apparative Auslegungen

Die Kosten für die Umsetzung können in Abhängigkeit von den Gegebenheiten unterschiedlich ausfallen. Die in Table 12.3 angegebenen Werte basieren auf einer Schätzung der für Kostenschätzungen zuständigen zentralen Abteilung eines Polyethylenherstellers.

	Neuanlage		Ertüchtigung bei bestehender Anlage	
	Nicht BVT-konforme Pumpe	BVT-konforme Pumpe		Nicht BVT-konforme Pumpe
Anschaffungskosten Pumpe	100	140	Anschaffungskosten Pumpe	100
Installationskosten	160	160	Installationskosten	160
Grund- und Detailplanung	40	50	Grund- und Detailplanung	40
Abbau der vorhandenen Pumpe	0	0	Abbau der vorhandenen Pumpe	0
Gesamt	300	350	Gesamt	300
Mehrkosten für die Umsetzung der BVT	-	50	Mehrkosten für die Umsetzung der BVT	-

Table 12.3: Kostensituation für den Einbau einer neuen Pumpe

Anlass für die Umsetzung

Umwelt- und Sicherheitsgründe.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.3 Erfassung und Messung von diffusen Leckverlusten

Beschreibung

Ein gutes Programm zur Messung von diffusen Leckverlusten und zur Reparatur von Leckagen erfordert eine sorgfältige Berechnung der technischen Komponenten und die Einrichtung einer Datenbank. In der Datenbank werden die Komponenten nach Art, Bedienung und Einsatzbedingungen eingestuft, um die Komponenten mit den höchsten potenziellen Leckverlusten zu ermitteln und die Anwendung von industriellen Standardfaktoren zur Verlustabschätzung zu erleichtern. Erfahrungsgemäß kann die Anwendung dieser Standardfaktoren bei der Abschätzung zu einer Überschätzung der diffusen Gesamtemissionen einer Anlage führen. Eine genauere Schätzung kann erhalten werden, indem die zugänglichen Komponenten nach einem etablierten Verfahren (z.B. USEPA 21) gesichtet werden, das die Quellen in Bezug auf einen gegebenen Schwellenwert als "dicht" oder "undicht" kennzeichnet. Das prozentuale Verhältnis von undichten zu dichten Komponenten wird benutzt, um die Güte der Abschätzung der Leckverluste insgesamt zu verbessern.

Genauere Ergebnisse können auch durch die Anwendung spezifischer, aus einem Bestand vergleichbarer Anlagen abgeleiteter Korrelationen erreicht werden

Weitergehende Informationen sind im LVOC-BREF Abschnitt 5.3.1.3 zu finden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Mit den beschriebenen Mitteln werden Wartungs- und Reparaturprogramme für Anlagen optimiert; dies führt zu einer Senkung der VOC-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine medienübergreifenden Auswirkungen.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht. .

Anwendbarkeit

Anwendbar bei allen Prozessen.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Kosten für ein Messprogramm zur Erfassung der diffusen Leckverluste werden auf 20000 bis 30000 EUR pro Produktionsstraße geschätzt; dabei wird ein jährliches Messprogramm zu Grunde gelegt, dass 25 % aller Flansche sowie zusätzlich die im Vorjahr ausgebesserten Flansche abdeckt. (Die Kosten fallen möglicherweise in Abhängigkeit von der Art des Prozesses und der Anzahl der eingebauten Flansche unterschiedlich aus)

Anlass für die Umsetzung

Veranlassung für die Umsetzung sind sowohl umweltbezogene wie auch wirtschaftliche Gründe, die Emissionen von Monomeren und/oder Lösemitteln zu verringern.

Beispielanlagen

Beispielanlagen für die Anwendung spezifischer Korrelationen sind die Anlagen von ECVM-Mitgliedsfirmen, bei denen spezifische Korrelationen für die Quantifizierung der diffusen VC- und EDC-Leckverluste und die Emissionen aus Nassgasbehältern festgelegt wurden. Ein Beispiel für beides bietet die SolVin-Anlage in Jemeppe, BE.

Literaturangaben

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002] [9, ECVM, 2004, 10, ECVM, 2001]

12.1.4 Anlagenüberwachung und -wartung

Beschreibung

Die aufgebaute Komponenten- und Wartungsdatenbank dient als Grundlage für ein Routineüberwachungs- und wartungsprogramm (M&M-Programm) oder Lecksuch- und Reparaturprogramm (LDAR-Programm). Die Leckraten der einzelnen Komponenten werden regelmäßig mit einem Nachweisgerät für organische Dämpfe überprüft. Undichte Komponenten werden gekennzeichnet, zwecks Reparatur und zukünftige Überwachung. Im Laufe der Zeit ist es so möglich, ein Bild der vordringlichen Bereiche und der anahlend kritischen Komponenten zu erhalten und damit eine effiziente, zielgerichtete Ausrichtung von Wartungsarbeiten und/oder Verbesserungen der Anlagenauslegung zu ermöglichen.

Weitere Informationen finden sich im LVOC-BREF und im MON-BREF.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Durch die Optimierung der Wartung und Überwachung werden die auf Undichtigkeiten zurückzuführenden VOC-Emissionen vermindert.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine medienübergreifenden Auswirkungen .

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Bei allen Prozessen anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Für die Anwendung von LDAR-Programmen werden folgende ungefähre Kosten angegeben:

- 4,5 EUR/Messpunkt im ersten Jahr (Kosten für die Kartierung der Emissionspunkte, die Entwicklung des LDAR-Programmes, die Emissionsmessungen, die Mitteilung der Emissionen vor und nach Durchführung von Reparaturen, die Wiederholungsmessung (nach Durchführung von Reparaturen))
- 2,5 EUR/Messpunkt in den Folgejahren.

Anlass für die Umsetzung

Veranlassung für die Umsetzung sind sowohl Umweltschutz- als auch wirtschaftlichen Gründe, die Emissionen von Monomeren und/oder Lösemitteln zu vermindern.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.5 Verminderung der Staubemissionen

Beschreibung

Die für die pneumatische Förderung von Pellets und den Betrieb von Pelletentstaubungsanlagen verwendete Luft enthält Staub und Faserpartikel. Die Bildung von Staub und Fasern wird im Allgemeinen durch die Polymerdichte beeinflusst: Eine höhere Polymerdichte führt zu verstärkter Staubbildung, während eine geringere Polymerdichte die Neigung zur Faserbildung erhöht. Während die Fasern im Produkt verbleiben oder als Abfallpolymer gesammelt werden, wird Staub potenziell emittiert. Die folgenden Techniken und guten Betriebspraktiken für die Verminderung von Staubemissionen sind bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen:

- Dichtstromförderung ist effizienter zur Vermeidung von Staubemissionen als Dünnstromförderung, auch wenn die Nachrüstung auf Dichtstromförderung wegen der durch die Auslegung eingeschränkten Druckbedingungen nicht immer möglich ist
- größtmögliche Reduzierung der Geschwindigkeiten in Dünnstromfördersystemen
- Verringerung der Staubbildung in Förderleitungen durch Oberflächenbehandlung und richtige Anordnung der Rohre
- Einsatz von Zyklonen und/oder Filtern in den Luftabzügen von Entstaubungseinheiten. Der Einsatz von Gewebefiltern ist effektiver, insbesondere bei Feinstaub
- Einsatz von Nasswäschern .

Weitere Informationen sind im CWW-BREF zu finden (siehe dort Abschnitt 3.5.3.2.)

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung der Staubemissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Mit der Druckminderung verbundener Energiebedarf.

Betriebsdaten

Die Investitionskosten für die Dichtstromförderung liegen etwa 15% über denen der Dünnstromförderung. Der Energieverbrauch ist bei der Dünnstromförderung wegen des stärkeren Druckabfalls/ des höheren Volumenstroms höher. Ob die Dicht- oder die Dünnstromförderung zum Einsatz kommt, hängt vom Produkt ab. Die Dünnstromförderung ist nicht empfehlenswert bei abriebempfindlichen Produkten, und Dichtstromförderung ist nicht anwendbar bei Produkten, die zu Verbackungen neigen.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbelange und rechtliche Gründe.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.6 Minimierung der Anzahl der Anlagenan- und abfahrvorgänge

Beschreibung

Durch die Verbesserung der Betriebsstabilität (mit Hilfe rechnergestützter Überwachungs- und Regelungssysteme) und der technischen Verfügbarkeit wird die Notwendigkeit, die Anlagen ab- und anzufahren, auf ein Minimum beschränkt. Notabschaltungen können dadurch vermieden werden, dass abweichende Betriebsbedingungen rechtzeitig erkannt werden und anschließend ein kontrollierter Abfahrbetrieb durchgeführt wird.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Durch die Minimierung von Abfahrvorgängen, einschließlich Notabschaltungen, und Anfahrvorgängen wird die Emission sowohl von VOC wie auch von Staub verringert.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine medienübergreifenden Auswirkungen .

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Bei allen Prozessen anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Anlass für die Umsetzung sind sowohl umweltbezogene als auch wirtschaftliche Gründe, den Verlust an Produkt, Monomeren und Lösemitteln zu vermindern.

Beispielanlagen

Literaturangaben

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.7 Auffangsysteme

Beschreibung

Emissionen, die im Verlauf von Anlagenanfahr- und abfahrvorgängen sowie bei Notabschaltungen auftreten, werden in einen Auffangbehälter geleitet, um die Freisetzung in die Umwelt zu vermeiden. Das aufgefangene Material, das aus nicht umgesetzten Monomeren, Lösemitteln, Polymeren usw. bestehen kann, wird nach Möglichkeit zurückgeführt oder ansonsten als Brennstoff verwandt, z.B. im Fall von Polymeren unbestimmter Qualität.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Durch das Auffangen des freigesetzten Reaktorinhalts werden Emissionen von Staub und Kohlenwasserstoffen in die Umwelt vermieden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Das aufgefangene Material kann in den Prozess zurückgeführt werden und/oder als Brennstoff genutzt werden.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Bei allen Prozessen außer dem Hochdruck-PE-Prozess einsetzbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Die Umsetzung geschieht sowohl aus umweltbezogenen als auch wirtschaftlichen Gründen, den Verlust an Produkt, Monomeren und Lösemitteln zu senken.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.8 Vermeidung von Gewässerverunreinigungen

Beschreibung

Anlageninterne Prozessabwasser- und Abwasserleitungs- und kanalisationssysteme sind aus korrosionsfesten Materialien gefertigt und so angelegt, dass Undichtigkeiten vermieden werden, um die Gefahr von Austrittsverlusten aus unterirdischen Rohrleitungen zu verringern. Um die Inspektion und die Reparatur zu erleichtern, besteht die Abwasserkanalisation bei neuen Anlagen oder ertüchtigten Abwassersystemen entweder aus

- oberirdischen Rohrleitungen und Pumpen oder
- Rohrleitungen, die in für Inspektionen und Reparaturen zugänglichen Kanälen verlegt sind.

Z den Vermeidungsmaßnahmen gegen Gewässerverschmutzung gehört auch die getrennte Ableitung von

- belastetem Prozesswasser
- potenziell durch Undichtigkeiten und andere Quellen verunreinigtem Wasser, hierzu gehören Kühlwasser und Oberflächenabläufe aus dem Anlagenbereich usw.
- Unbelastetem Wasser.

Weitere Informationen sind im LVOC-BREF und im CWW BREF zu finden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verbesserung von Abwassermanagement und -überwachung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen Prozessen zur Polymerproduktion. Allerdings kann der Umbau zu einem Abwassertrennsystem in einer alten Anlage eine komplexe Aufgabe sein.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbezogene und wirtschaftliche Gründe. .

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[11, EVCM, 2002, 13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.1.9 Nachbehandlung von Abgasen aus der Polymerendbehandlung und den Reaktorentlüftungen

Beschreibung

Zur Behandlung von Spülluft aus der Produktendbehandlung und aus Reaktorentlüftungen sind thermische und katalytische Verbrennungsverfahren zu erwägen. Falls verfügbar, besteht eine andere Möglichkeit darin, diesen Abgasstrom in eine Feuerung zu geben.

Die Notwendigkeit einer Behandlung der Ströme aus der Produktendbehandlung hängt von dem Rest-VOC-Gehalt des Produktes nach Herstellung oder Extrusion ab. Table 12.4 zeigt einen Überblick über die verschiedenen Nachbehandlungstechniken für VOC:

Technik	Wirkungsgrad der Behandlung	Energieverbrauch	CO ₂ -Emission
Vermeidung von Emissionen am Entstehungsort	100 %	0	0
Sammlung und Zugabe in einen Ofen als Brennstoff	99.5 %	Ersparnis	0
Sammlung und Ableitung in eine Verbrennung	99 %	Steigerung	Steigerung
Sammlung und Ableitung in eine Fackel	98 - 99 %	Steigerung	Steigerung

Table 12.4: Leistung und medienübergreifende Auswirkungen von VOC-Behandlungstechniken

Weitere Informationen finden sich im CWW-BREF, im LVOC-BREF und im ESB-BREF.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung von VOC-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Anwendung von thermischen und katalytischen Verbrennungsverfahren führt zur Erhöhung des Energieverbrauchs und der CO₂-Emissionen.

Betriebsdaten

Die Eliminationsleistung von Fackeln beträgt 98 - 99 %, wenn der Heizwert des Gases über 11 MJ/Nm³ liegt.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Diese Techniken werden jedoch nicht eingesetzt, wenn der Strom chlororganische Verbindungen enthält. Chlorverbindungen werden aus dem Abgas bereits in vorhergehenden Prozessstufen durch Stripp- oder Kondensationsverfahren entfernt.

Thermische Nachverbrennungsanlagen werden zur VOC-Emissionsminderung bei fast allen Quellen eingesetzt, eingeschlossen Reaktor- und Destillationsentlüftungen und Betriebsvorgänge mit Lösemitteln oder in Öfen, Trocknern und Etagentrocknern. Sie können zwar kleinere Schwankungen des Volumenstroms verkraften, aber darüber hinausgehende Änderungen erfordern den Einsatz einer Fackel. Bei Zufuhr von Schwachgasen können sie einen hohen Brennstoffbedarf aufweisen, sodass thermische Anlagen am besten für einen Einsatz bei kleineren Prozessen mit mittleren bis hohen VOC-Frachten geeignet sind.

Die katalytische Nachverbrennung wird eingesetzt, um Emissionen aus verschiedenen stationären Quellen zu vermindern. Die hauptsächliche VOC-Emissionsquelle ist die Lösemittelverdampfung; in diesem Bereich ist der Einsatz der katalytischen Nachverbrennung bei vielen Industrie-sektoren weitverbreitet.

Wirtschaftliche Aspekte

Bei einer Polyolefinanlage betragen die Investitionskosten für eine thermische Nachverbrennungsanlage inklusive Abgassammelleitungen zwischen 3 und 6 Millionen Euro pro Produktionslinie (100 bis 200 kt/a PE). Wenn eine geeignete Feuerung bereits zur Verfügung steht, betragen die Kosten für die Abgassammlung und -zuleitung zwischen 1 und 2 Millionen Euro pro Produktionslinie.

Anlass für die Umsetzung

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[3, APME, 2002, 8, European Commission, 2003, 19, ESIG, 2003]

12.1.10 Fackelsysteme und die Verminderung von Abgaseinleitungen in Fackelanlagen

Beschreibung

Das Reaktorsystem ist bei der Polymerproduktion eine potenzielle Hauptquelle für diskontinuierlich anfallende Emissionen. Diskontinuierliche Emissionen aus dem Reaktorsystem treten beim Anfahren (zum Beispiel durch Spülvorgänge) und Abfahren sowie bei Notabschaltungen der Anlage auf.

Für die Behandlung kommen bei diskontinuierlich anfallenden Emissionen Fackelanlagen zum Einsatz. Bei Fackelanlagen werden die Emissionen durch die Verwendung leistungsstarker Verbrennungsdüsen und das Einblasen von Dampf zur Unterdrückung der Rauchbildung minimiert. Zu den Strömen, die potenziell zwecks Verbrennung in Fackeln geleitet werden, gehören gegebenenfalls:

- Gasförmige kohlenwasserstoffhaltige Spülströme während der An- und Abfahrvorgänge
- Ethylenspülströme zur Begrenzung der Anreicherung von Inertgasen im Prozess
- Kohlenwasserstoffdämpfe aus der Zwischenproduktspülstufe.

Die abzufackelnden Kohlenwasserstoffströme können mit folgenden Mitteln minimiert werden:

- Gasförmige kohlenwasserstoffhaltige Spülströme während der An- und Abfahrvorgänge:
 - Verminderung des Bedarfs an Kohlenwasserstoffspülungen, indem Stickstoff verwendet wird, um die Anlage vor dem Anfahren O₂-frei zu machen.
- Ethylenspülströme zur Begrenzung der Anreicherung von Inertgasen im Prozess:
 - Rückführung in einen Leichtsiederkomplex zwecks Wiederaufarbeitung
 - Verwendung von Spülethylen als Brennstoff
 - Bau einer gesonderten Aufreinigungsdestillationsanlage, um Inertgase und längerkettige Kohlenwasserstoffe zu entfernen.

Die letzte Technik kann das Abfackeln zwar vermindern, aber nicht vollständig vermeiden:

- Kohlenwasserstoffdämpfe aus der Zwischenproduktspülstufe:
 - Kohlenwasserstoffspülungen können durch den Einsatz eines geschlossenen Kreislaufsystems mit Stickstoffspülung und Kondensation weitgehend verringert werden.

Weitere Informationen sind im CWW-BREF zu finden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Durch das Abfackeln des abgegebenen Reaktorinventars werden luftseitige Kohlenwasserstoffemissionen vermieden und möglicherweise Staubemissionen vermindert..

Medienübergreifende Auswirkungen

Das Abfackeln der Stoffe führt zu einem Anstieg der CO₂-Emissionen. Ein wichtiger Gesichtspunkt ist auch der beim Fackeln erzeugte Lärm.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Bei allen Prozessen anwendbar, mit Ausnahme des Hochdruck-PE-Prozesses und Gasströmen mit chlorierten Verbindungen bei PVC-Prozessen. Bodenfackeln sind für die Verbrennung von kleineren Abgasströmen besser geeignet, da sie niedrigere Lärm- und Lichtemissionen aufweisen.

Wirtschaftliche Aspekte

Die Gesamtkosten hängen von der Anzahl der anzuschließenden Polymerisationsanlagen ab und bewegen sich zwischen 3 und 5 Millionen EUR für Hochfackel und Anschlussleitungen.

Anlass für die Umsetzung

Nicht verfügbar.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.11 Nutzung von Strom und Dampf aus Blockheizkraftwerken

Ein Kraft-Wärme-Kopplungssystem besteht aus einem Motor und einer Dampfturbine oder aus einer Abgasturbine, die einen Stromgenerator antreibt. Abwärme vom Motor und/oder dem Abgas wird mittels Wärmetauscher für die Heißwasser- oder Dampferzeugung genutzt. Mit Kraft-Wärme-Kopplung wird für die Erzeugung einer gegebenen Menge an elektrischer Energie und Prozesswärme 10 bis 30 % weniger Brennstoff benötigt als bei getrennter Erzeugung.

Blockheizkraftwerke werden gewöhnlich dann gebaut, wenn die Anlage den erzeugten Dampf nutzen kann oder andere Verwendungsmöglichkeiten bestehen. Der erzeugte Strom kann entweder in der Anlage genutzt oder abgegeben werden. [27, TWGComments, 2004]

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Der Gesamtwirkungsgrad wird bezogen auf den Brennstoffverbrauch auf über 90 % gesteigert.

Medienübergreifende Auswirkungen

Durch den Einsatz von Blockheizkraftwerken werden nicht nur die Energiekosten gesenkt, sondern auch die mit der Energieerzeugung verbundenen Emissionen.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Wie die in Table 12.5 aufgeführten Werte zeigen, ist die Anwendbarkeit der Kraft-Wärme-Kopplung nicht auf große Energieverbraucher begrenzt. Falls erforderlich, müssen nahe gelegene potenzielle Abnehmer verfügbar sein.

Einheit	Nennleistung	Wirkungsgrad %		
		Umwandlungsgrad	Leistung	Leistung
in	100 kW	- 32	motoren	100 kW
n	1000 kW	- 36	motoren	1000 kW
	1000 kW	- 38	motoren	1000 kW
n	10000 kW	- 31	turbinen	10000 kW
n	10 MW	- 31	turbinen	10 MW
	100 MW	- 34	turbinen	100 MW

Table 12.5: Energetischer Wirkungsgrad von Kraft-Wärme-Kopplungssystemen unterschiedlicher Größe

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Wirtschaftliche und umweltbezogene Gründe.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[1, APME, 2002, 3, APME, 2002, 7, California Energie Commission, 1982]

12.1.12 Rückgewinnung der Reaktionswärme bei exothermen Reaktionen durch Erzeugung von Niederdruckdampf

Beschreibung

Die abgeführte Reaktionswärme kann zur Erzeugung von Niederdruckdampf für die Vorerhitzung (z.B. bei Rohrprozessen, Hochdruckabscheidern oder Rohrreaktoren bei der LDPE-Produktion), für andere interne Verwendungen oder für die Abgabe an einen externen Verbraucher genutzt werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung des Energieverbrauchs.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine medienübergreifenden Auswirkungen bekannt.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Diese Technik kann bei verschiedenen Prozessen angewandt werden, wird jedoch hauptsächlich an integrierten Standorten eingesetzt, an denen Abnehmer für den erzeugten Dampf zur Verfügung stehen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Wirtschaftliche und umweltbezogene Gründe.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002]

12.1.13 Einsatz von Getriebepumpen an Stelle von oder zusammen mit Extrudern

Beschreibung

Getriebepumpen, schematisch abgebildet in Figure 12.1, verbrauchen weniger Energie als Strangpressen, um den für die Produktpelletisierung benötigten Druck aufzubauen. Die Verwendung von Getriebepumpen ist jedoch möglicherweise nur beschränkt möglich, wenn Polymere zu schmelzen und Additive wirksam im geschmolzenen Polymer zu dispergieren sind.

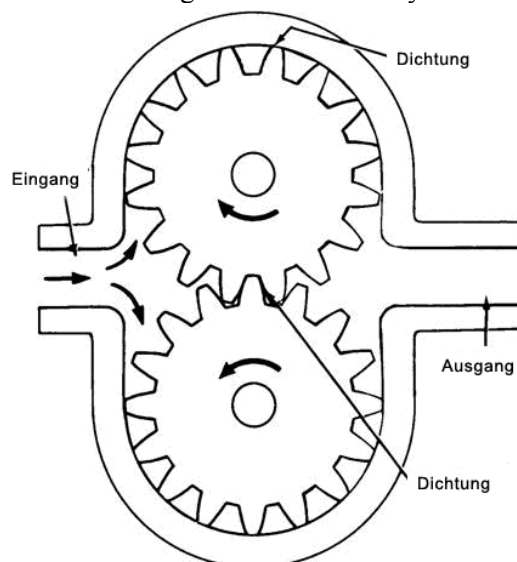


Figure 12.1: Schematische Ansicht einer Getriebepumpe

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Getriebepumpen werden eingesetzt, weil sie weniger Energie als Extruder verbrauchen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Diese Technik kann angewandt werden, wenn das Polymer bereits geschmolzen ist. Die Pelletisierung des Polymers wird manchmal erst nach dem Compoundieren durchgeführt, einer nachgelagerten, in diesem Dokument nicht behandelten Arbeitsstufe.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Wirtschaftliche Gründe.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002]

12.1.14 Koextrusion

Beschreibung

Bei der Koextrusion wird ein möglichst niedriger Energieverbrauch angestrebt. Deswegen wird die direkt gekoppelte (online-)Koextrusion der getrennten (offline-)Koextrusion vorgezogen, da letztere das erneute Schmelzen des Produktes erfordert. Die Entscheidung für das Offline-Compoundieren hängt auch mit den Anforderungen des Marktes zusammen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Senkung des Energieverbrauchs.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine medienübergreifenden Auswirkungen bekannt.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Generell einsetzbar. Bei PVC wird die Pelletisierung erst nach dem Compoundieren durchgeführt, einem nachgelagerten, in diesem Dokument nicht behandelten Arbeitsschritt.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002]

12.1.15 Abfallverwertung

Beschreibung

Geeignete prozessintegrierte Maßnahmen helfen bei der Vermeidung und Verminderung der in Polymeranlagen anfallenden Abfallmengen, zu denen verbrauchte Lösemittel, Altöl, Polymerwaxse und –ausschuss, Schüttungsmaterial aus Reinigungskolonnen und Katalysatorrückstände gehören.

Verbrauchte Lösemittel und Öle können womöglich als Crackerrohstoff oder Brennstoff verwertet werden. In manchen Fällen können aufkonzentrierte Polymerwaxse als Nebenprodukt an die Wachsindustrie vermarktet werden. Polymerausschuss kann recycelt werden. Der Verbrauch von Reinigungsmitteln sollte durch Online-Regenerierung und Verlängerung der Nutzungsdauer gering gehalten werden. Der Wirkungsgrad von Katalysatoren der neuen Generation ist normalerweise so hoch, dass die Katalysatorrückstände im Produkt verbleiben können und damit die Waschstufe zur Entfernung des Katalysators und die Entsorgung der Katalysatorrückstände entfallen können.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Abfallverminderung und Energierückgewinnung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Abhängig von den im Prozess anfallenden Abfällen. Die Abfallverbrennungsrichtlinie stellt Anforderungen an die Verbrennung und Überwachung, die in Altanlagen möglicherweise nur schwer zu erfüllen sind.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.16 Molchsysteme

Beschreibung

Molchverfahren können dem Materialtransport und den Reinigungstechniken zugeordnet werden. Beim Molchen wird der Inhalt einer Rohrleitung mit Hilfe eines dicht schließenden Pfropfens (Molch) vorwärts befördert, um das Produkt nahezu vollständig aus der Rohrleitung zu drücken. Der Molch wird meistens durch ein Treibgas (z.B. Druckluft) angetrieben. Die Hauptkomponenten eines industriellen Molchsystems sind:

- Molch
- molchtaugliche Rohrleitung mit molchverträglichen Ventilen
- Schleusen zum Einsetzen und Entnehmen des Molchs
- Treibgasversorgung
- Steuerung.

Molchsysteme können an verschiedenen Stellen eingesetzt werden, z.B.

- zwischen den Behältern in einer Produktionsanlage
- Produktionsanlage – Tanklager
- Tanklager – Abfüllstationen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Zu den Hauptvorteilen für die Umwelt gehören:

- Keine Spülgänge erforderlich oder wesentlich geringerer Bedarf an Reinigungsmitteln
- niedrigere Belastung von Spülwässern
- geringere Produktverluste .

Betriebsdaten

Abhängig von der jeweiligen Aufgabenstellung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine Problempunkte.

Anwendbarkeit

Weiter Anwendungsbereich. Besonders interessant bei langen Rohrleitungen und Mehrproduktanlagen sowie Batchfahrweise.

Wirtschaftliche Aspekte

100 m Rohrleitung, 3 Inch Durchmesser				
Konventionelles System	Konventionelles System	Konventionelles System	Konventionelles System	Konventionelles System
Investitionskosten (Lebensdauer 10 Jahre)				
Rohrmaterial Bau Ventile, Flansche	Rohrmaterial Bau Ventile, Flansche	Rohrmaterial Bau Ventile, Flansche	Rohrmaterial Bau Ventile, Flansche	Rohrmaterial Bau Ventile, Flansche
Gesamt	Gesamt	Gesamt	Gesamt	Gesamt
Betriebskosten				
Reinigungsmittel Einfache Spülung Produktverluste Entsorgung von Produktverlusten und Reinigungsmitteln	Reinigungsmittel Einfache Spülung Produktverluste Entsorgung von Produktverlusten und Reinigungsmitteln	Reinigungsmittel Einfache Spülung Produktverluste Entsorgung von Produktverlusten und Reinigungs- mitteln	Reinigungsmittel Einfache Spülung Produktverluste Entsorgung von Produktverlusten und Reinigungsmit- teln	Reinigungsmittel Einfache Spülung Produktverluste Entsorgung von Produktverlusten und Reinigungsmit- teln
Gesamt	Gesamt	Gesamt	Gesamt	Gesamt

Table 12.6: Kostenvergleich zwischen konventionellem und gemolchtem Rohrleitungssystem**Anlass für die Umsetzung**

- Möglichkeit zur Automatisierung, Zeitersparnis im Vergleich zur manuellen Entleerung
- niedrigere Kosten.

Beispielanlagen

DSM-Anlage für ungesättigte Polyester, Schoonebeek, NL.

Literaturangaben

[12, Hiltcher, 2003]

12.1.17 Abwasservergleichmäßigung**Beschreibung**

Wird vorgelagert zur Abwasserbehandlungsanlage für belastete Prozessabwässer ein ausreichend großer Puffertank installiert, sorgt dies für einen gleichmäßigten Zulauf und sichert damit einen stabilen Prozessbetrieb.

Der Pufferbehälter dient auch als Speicherbehälter bzw. Stapeltank für Abwasser, das nicht den zulässigen Konzentrationshöchstwerten am Ablauf genügt. Dieses Abwasser wird in den Puffertank zurückgeführt, um anschließend nochmals behandelt zu werden.

Um Waschwasser einzusparen, können Waschwässer auch zwischengespeichert werden, um sie wieder zur Reaktorreinigung bei Batchprozessen zu nutzen
Weitergehende Informationen finden sich im CWW-BREF.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Gleichmäßige Abwasserqualität, und dadurch eine gleichmäßige Leistung der Abwasserbehandlungsanlage.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen PVC-, ESBR- und anderen Prozessen mit Abwasseranfall.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umwelt-, Arbeitsschutz- und Sicherheitsbelange.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[11, EVCM, 2002, 13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.1.18 Abwasserbehandlung

Beschreibung

Es gibt eine Vielfalt von Verfahren zur Behandlung von Abwasser: Biologische Behandlung, Denitrifizierung, Phosphatentfernung, Sedimentation, Flotation usw. Die Wahl der jeweils geeigneten Abwasserbehandlungsverfahren hängt vom Abwasser und seiner Zusammensetzung sowie der Fahrweise der Anlage ab.

Der wichtigste Teil der Abwasserbehandlungsanlage ist gewöhnlich der biologische, aerobe Belebtschlammprozess. Um diese zentrale Einrichtung gruppiert sich ein Komplex von vorbereitenden und nachfolgenden Trennprozessen. Die Behandlung kann gesondert am Ort der Polymeranlage, zentral für den gesamten Standort, an dem sich die Polymeranlage befindet, oder extern in einer kommunalen Kläranlage durchgeführt werden, wobei der Anschluss an letztere über eine gesonderte Rohrleitung oder, wenn die Gefahr von Mischwasserabschlägen vor der Kläranlage gering ist, über die Kanalisation erfolgen kann. Die Zentralkläranlage ist gewöhnlich ausgestattet mit:

- Puffer- oder Ausgleichsraum, falls nicht schon durch andere vorgelagerte Einrichtungen bereitgestellt
- Mischstation zur Zugabe und –mischung von Neutralisations- und Flockungsmitteln (gewöhnlich Kalkmilch und/oder Mineralsäuren, Eisen(II)sulfat); geschlossen oder abgedeckt, falls erforderlich mit Ableitung der gefassten Abluft in eine Behandlungsanlage, um die Freisetzung von Geruchsstoffen zu verhindern
- Vorklärung, in der der Vorklärschlamm abgeschieden wird; geschlossen oder abgedeckt, falls erforderlich mit Ableitung der gefassten Abluft in eine Behandlungsanlage, um die Freisetzung von flüchtigen Geruchsstoffen zu verhindern
- Belebtschlammstufe, z.B.
 - Belebungsbecken mit Nährstoffzugabe im Zulauf, geschlossen oder abgedeckt, falls erforderlich mit Ableitung der gefassten Abluft in eine Behandlungsanlage, um die Freisetzung von Geruchsstoffen zu verhindern

- Oder geschlossener Reaktionstank (z.B. Turmbiologie) mit Abluftleitung in eine Abluftbehandlung
 - Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe (optional) und Phosphatelimination
- Optional, bei Betreiben einer zweiten Belebungsstufe, Zwischenklärung mit Schlammrückführung
- Optional zweite Belebungsstufe für Niedriglastbiologie
- Nachklärung mit Rückführung des Schlammes und Überführung zur Schlammbehandlung; alternativ Sandfilter, MF- oder UF-Anlage
- Optional weitergehende spezielle Behandlungsstufen zur Elimination des verbliebenen CSB, z.B. UV-Behandlung oder Strippkolonnen
- Optional weitere Behandlungsstufen nach der Nachklärung, z.B. Flotation mit Luft
- Optional Einrichtungen zur Schlammbehandlung wie :
 - Faulbehälter
 - Schlammeindicker
 - Anlagen zur Schlammentwässerung
 - Schlammverbrennungsanlagen.

- Und/oder gleichwertige Abwasserbehandlungsverfahren.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen Prozessen mit Abwasseranfall.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbelange.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[8, European Commission, 2003, 36, Retzlaff, 1993]

12.2 Techniken für PE

12.2.1 Monomerrückgewinnung bei Kolbenkompressoren

Beschreibung

Austrittsverluste über die Dichtungen werden bei mehrstufigen Verdichtern, wie sie in Hochdruckpolyethylenanlagen eingesetzt werden, gefasst und gesammelt in die Niederdruckansaugstufe zurückgeführt. Aus den Niederdruckverdichtern entweichende Monomere werden gesammelt in eine Nachverbrennung oder eine Fackelanlage geleitet.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Minimierung der VOC-Emissionen aus Verdichtern.

Medienübergreifende Auswirkungen

- Senkung der Monomerkosten durch Kreislaufführung
- Senkung des Energieverbrauchs durch Einsatz regenerativer Verfahren
- Abfackeln führt zu einer Erhöhung der CO₂-Emissionen.

Betriebsdaten

Nicht verfügbar.

Anwendbarkeit

Anwendbar bei Hochdruck-LDPE-Prozessen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Diese Technik vermindert die Emissionen der Anlage und, durch Kreislaufführung, den Monomerverbrauch.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[31, UBA, 2004]

12.2.2 Fassen der Extruderabgase

Beschreibung

Abgase aus der Extrusionsstufe der LDPE-Produktion haben einen hohen Monomergehalt. Durch Absaugen der Dämpfe aus der Extrusionsstufe wird die Emission von Monomeren verringert. Die Abgase werden gesammelt und in einer thermischen Nachverbrennungsanlage behandelt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Senkung der Monomer(VOC)-Emissionen der Extrusionsstufe.

Medienübergreifende Auswirkungen

Der Energieverbrauch der Anlage kann durch die Erzeugung von Niederdruckdampf verringert werden.

Betriebsdaten

Die Minderungsleistung beträgt >90%.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Keine weiteren verfügbaren Angaben .

Anlass für die Umsetzung

Umweltbelange und rechtliche Gründe.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[31, UBA, 2004]

12.2.3 Emissionen aus der Aufarbeitung und Lagerung

Das frisch granuliertes Material aus den Extrusions- und Pelletierstufen enthält immer noch Reste an Monomeren, Comonomeren und/oder Lösemitteln. Deswegen können bei der Pelletierung, Klassierung und Trocknung sowie im ersten Stadium der Pelletlagerung, in den sogenannten Mischsilos, Emissionen dieser Inhaltsstoffe auftreten. Das Granulat erreicht die Silos mit relativ hohen Temperaturen (40 bis 60 °C), die die Freisetzung von möglicherweise enthaltenen Kohlenwasserstoffen begünstigen. Die potenziellen Emissionen an dieser Anfallstelle können verringert werden, indem der Kohlenwasserstoffgehalt im Polymer bei Eintritt in den Extrusions-/Lagerbereich möglichst niedrig gehalten wird sowie durch Vakuumentgasung während der Polymerextrusion und durch Nachbehandlung der Spülluft aus den Mischsilos.

Die folgenden Techniken und Faktoren sind zu berücksichtigen, um die VOC-Emissionen von Polyethylengranulaten zu verringern:

12.2.3.1 Verminderung des Kohlenwasserstoffgehaltes von Polyethylen beim Extrudieren

Beschreibung

Abhängig vom Polyethylenprozess können verschiedene Vorgehensweisen zur Senkung des Restkohlenwasserstoffgehaltes festgelegt werden:

- Hochdruck-Polyethylenprozess: Betreiben des Niederdruckabscheidekessels (LPS) bei möglichst niedrigem Druck durch Erniedrigung des Druckabfalls in der sogenannten Niederdruck-Rückgewinnungsstufe zwischen dem LPS und der Ansaugseite des Booster-Verdichters, unter Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Polymerzulaufs zum Extruder
- Gasphasen- und Slurry-Prozesse (HDPE und LLDPE): Anwendung von geschlossenen Systemen bei der Stickstoffspülung zur Abtrennung von Monomer und/oder Lösemittel von den Polymerpartikeln. Die abgetrennten Monomere können gesammelt in eine thermische Nachverbrennungsanlage geleitet werden.
- LLDPE-Lösungsprozess: Polymerentgasung bei niedrigeren Drücken und/oder Vakuum.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Senkung der VOC-Emissionen aus den Produktlagerbehältern.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Wie beschrieben.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002]

12.2.3.2 Optimierung des Strippens bei Suspensionsverfahren (PP, HDPE)

Beschreibung

Die Inaktivierung und das Strippen werden in einem gerührten Verdampfungsreaktor durchgeführt. Dadurch werden die Homogenität und die Dampfkontaktzeit verbessert.

Die gestrippten Monomere werden anschließend durch Kondensation zurückgewonnen und nach Reinigung in den Prozess zurückgeführt. Vor dem Bau der Rückgewinnungsanlage für das Verdampferabgas wurde dieses abgefackelt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

- Senkung des Monomergehaltes im Produkt und damit von Monomer(emissionen)
- Monomerrückführung in den Prozess und damit Senkung der CO₂-Emission.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine weiteren verfügbaren Angaben .

Betriebsdaten

- Der Monomergehalt im Produkt wird um >75 % gesenkt.
- Pro Tonne Produkt können circa 10 kg Monomer in den Prozess zurückgeführt werden.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen Prozessen, bei denen gestrippt wird.

Wirtschaftliche Aspekte

Keine weiteren verfügbaren Angaben .

Anlass für die Umsetzung

Umweltschutz- und wirtschaftliche GründeUmweltbezogene und wirtschaftliche Gründe. .

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[31, UBA, 2004]

12.2.3.3 Lösemittelkondensation

Beschreibung

Das bei HDPE-Slurry-Prozessen nach dem Zentrifugieren im Wirbelschichttrockner verdampfte Lösemittel wird kondensiert und in den Prozess zurückgeführt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verringerung der Emission von Kohlenwasserstoffen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Auswirkungen festgestellt.

Betriebsdaten

Nicht verfügbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Nicht verfügbar.

Beispielanlagen

Viele.

Literaturangaben

[2, APME, 2002]

12.2.3.4 Wahl des Lösemittels und des Comonomers bei PE-Prozessen

Beschreibung

Lösemittel werden als Trägermaterial für die Zugabe von Katalysatoren oder Reaktionsstartern oder als Verdünnungsmittel bei Lösungs- und Slurry-Prozessen benötigt, während Comonomere zur Einstellung der Polymerdichte beim Endprodukt eingesetzt werden. In der Regel ist die Abtrennung vom Polymer umso einfacher, je flüchtiger die als Lösemittel oder Comonomer gewählte Kohlenwasserstoffverbindung ist. In der Praxis bestehen jedoch einige Einschränkungen:

- Wahl des Comonomers: Die Wahl des Comonomers wird bestimmt durch die Produktentwicklung, die gewünschten Eigenschaften bei der Anwendung und den angestrebten Produktwert.
- Wahl des Lösemittels beim LLDPE-Lösungsprozess: Gewöhnlich wird der Lösungsprozess dazu genutzt, durch Einsatz von Hexen-1 oder Okten-1 als Comonomer höherwertige LLDPE-Qualitäten herzustellen. Diese Comonomere passen zu den im Reaktorbereich als Lösemittel eingesetzten Kohlenwasserstoffen, üblicherweise im Bereich C6 bis C9. Niedriger siedende Comonomere und/oder Lösemittel sind prinzipiell möglich, könnten jedoch einen höheren Betriebsdruck im Reaktor und damit mehr Energie erforderlich machen, um eine Phasentrennung zu vermeiden und einphasige Bedingungen aufrecht zu erhalten.
- Wahl des Lösemittels und Comonomers beim LLDPE-Gasphasenprozess – die Verwendung von Buten-1 als Comonomer führt zu sehr niedrigen Kohlenwasserstoffgehalten des Polymer im Zulauf zur Extrusion. Dagegen führt die Verwendung von Hexen-1 als Comonomer (zur Aufwertung des Produktes) und/oder die Verwendung eines kondensierbaren Lösemittels (zur Verbesserung der Produktivität der Anlage und Verminderung des Energieverbrauchs) zu höheren Kohlenwasserstoffgehalten
- Wahl des Lösemittels beim Slurry-HDPE-Suspensionsprozess – grundsätzlich fällt die Abtrennung des Lösemittels umso leichter, je flüchtiger das Suspensionslösemittel ist, allerdings erfordern niedrig siedende Lösemittel ein komplizierteres Kondensations- und Rückgewinnungssystem. Darüberhinaus lässt gegebenenfalls die Anlagenauslegung (Grundoperationen und Auslegungsdruck) die Anwendung von niedrig siedenden Lösemittel im Bereich C4 bis C6 nicht zu.

- Wahl des Lösemittels beim Hochdruck-Polyethylenprozess – die Lösemittel werden als Trägerphase für den eingesetzten Reaktionsstarter verwendet, um eine stetige Einspritzung zu erleichtern. Grundsätzlich können zwei Arten von Lösemitteln beim Hochdruck-Polyethylenprozess eingesetzt werden, nämlich niedriger siedende Kohlenwasserstoffe im Bereich C7 bis C9 und höher siedende Lösemittel im Bereich C10 bis C12. Ein niedriger siedendes Lösemittel lässt sich leichter aus dem Produkt entfernen, reichert sich aber stärker in den Ethylenrücklaufsystemen an. Ein höher siedendes Lösemittel lässt sich schwerer aus dem Produkt entfernen, aber leichter in den Rücklaufströmen abkondensieren, was zu niedrigeren Gehalten in den Rücklaufsystemen führt. Die Auswirkung auf den Restlösemittelgehalt könnte sich insgesamt ausgleichen. Die Gute Praxis beim Hochdruck-Polyethylenprozess besteht darin, möglichst geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen als Lösemittel einzusetzen und gleichzeitig eine stabile Einspritzung der Reaktionsstarter ins Reaktorsystem beizubehalten. Bei Durchführung in größerem Maßstab fällt es leichter, den spezifischen Lösemittelverbrauch und auch den Restlösemittelgehalt im Polymer zu senken.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Niedrig siedende Löse- und Suspensionsmittel können einfacher und mit geringerem Energieverbrauch aus dem Produkt entfernt werden; dies führt zu einer Senkung der VOC-Emissionen bei der Lagerung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Wie beschrieben. Für einige spezielle Produkte wie z.B. PP für Kondensatorfilme werden wegen der zu gewährleistenden Produktqualität geringere flüchtige Verdünnungsmittel eingesetzt.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002]

12.2.3.5 Entgasung während der Extrusion bei LDPE- und LLDPE-Prozessen

Beschreibung

Diese Technik zur Entfernung von restlich verbliebenen Kohlenwasserstoffverbindungen wird bei solchen Prozessen angewendet, bei denen das Produkt der Extrusion bereits in geschmolzenem Zustand zugeführt wird, z.B. bei Lösungs-LLDPE und Hochdruck-LDPE. Für diese Technik werden erweiterte Extruder benötigt, da das Polymer gepresst, unter Vakuum entgast und anschließend für die abschließende Granulierungsstufe wieder gepresst werden muss. Die Kohlenwasserstoffdämpfe aus dem Entgasungsdom werden in einem Vakuum-/Wäschersystem weiterverarbeitet. Die nicht kondensierbaren Verbindungen, hauptsächlich Ethylen; werden wegen des Risikos einer unerwünschten Verunreinigung durch Sauerstoff in eine Fackel abgeleitet.

Mit der Entgasungsextrusion werden niedermolekulare flüchtige Verbindungen erhalten, gleichzeitig ist hierfür jedoch eine sorgfältige Auslegung in Bezug auf Verschraubung, Regelkreise und Vorbeugung gegen das Eindringen von Sauerstoff erforderlich.

Um die Verfügbarkeit und die Produktqualität auf einem ähnlichen Stand wie bei Extrudern ohne Entgasung zu halten, ist darauf zu achten, dass das Eindringen von Sauerstoff und ein Fouling im Entgasungsdom vermieden werden. Ein Entgasungsextruder muss ordentlich ausgelegt und ausgeführt sein, um ihn in ähnlicher Weise wie einen Extruder ohne Entgasung zu betreiben.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

- Verminderung der VOC-Emissionen vom Trockner und aus den Misch- und Lagersilos. Beispielsweise wird durch die Entgasungsextrusion der VOC-Gehalt eines in Lösung polymerisierten LLDPE mit einem Lösemittelgehalt von 10-15% auf 500 ppm gesenkt.
- Verminderung des Ressourcenverbrauchs (Monomer, Katalysator und Brennstoff sowie elektrische Energie).

Medienübergreifende Auswirkungen

- Die Entgasung im Extruder ermöglicht die Entlüftung der Silos ohne Nachbehandlung des Spülstromes
- Durch die Entgasung im Extruder entfällt der Einsatz von Zusatzbrennstoff für eine thermische Nachbehandlung von niedrig beladenen Spülströmen.
- Die Entlüftungsdauer in den Silos kann auf 20 bis 30 % der normalen Zeiten reduziert werden, in manchen Fällen kann die Entlüftung vollständig entfallen.
- Durch die Entgasungsextrusion erhöht sich nachfolgend allgemein die Anlagensicherheit.
- Comonomere und Lösemittel werden im Vakuumsystem gesammelt und anschließend gewöhnlich in eine Verbrennungsanlage oder eine Feuerung geschickt (Heizwert)
- Fackeln kommen vermehrt zum Einsatz, wenn es keinen verfügbaren Anschluss an eine Feuerung gibt
- Die Entgasung im Extruder weist neben der Ethylenentgasung als weiteren möglichen Vorteil auf, dass die Menge an höher siedenden Kohlenwasserstoffen wirkungsvoll verringert wird. Die so entgasten Polymere verursachen beispielsweise weniger Emissionen bei der Weiterverarbeitung in den Konvertern.

Die Produkteigenschaften können durch Gelbildung beeinträchtigt werden, die sich verstärken kann durch das Eindringen von Sauerstoff und Bildung vernetzter Polymere im Entgasungsdom.

Betriebsdaten

In einer Beispielanlage wird in zwei Straßen LDPE hergestellt (sowohl Homopolymere als auch Methacrylsäure). Beide Straßen wurden umgerüstet, eine Anfang der 90er Jahre und eine 1996,

um die Entgasungsextrusion zu ermöglichen. Die anfallenden flüchtigen Verbindungen werden an einem Standort der British Petroleum thermisch verwertet.

In Folge der Entgasungsextrusion wurde die normale Silobelüftungszeit auf unter 50% verkürzt.

Neben dem Ausgasen des Ethylens besteht der Hauptvorteil der Extrusionsentgasung in der wirksamen Verminderung von höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Die so entgasten Polymere entwickeln erheblich weniger Emissionen bei der Weiterverarbeitung.

Für eine andere Anlage wurden Monomergehalte in ihrem EVA-Copolymer (im Beispiel 28 % VA) mit und ohne Entgasungseinrichtungen angegeben (siehe Table 12.7):

	Ethylen ppm	Vinylacetat ppm
Mit Entgasungseinrichtungen	150	1500
Ohne Entgasungseinrichtungen	1700	6200

Table 12.7: Monomergehalt in EVA-Copolymer mit und ohne Einsatz von Entgasungseinrichtungen

Falls durch Betriebsprobleme oder andere Probleme die Abschaltung des Vakuums erforderlich wird, führt dies zu zeitweise erhöhten Emissionswerten.

Die aktuell dokumentierte Höchstkapazität für Entgasungsextruder beträgt bei Homopolymerproduktionslinien 250 kt/a.

Anwendbarkeit

- hauptsächlich einsetzbar bei LDPE, aber auch bei LLDPE
- nach Angaben erforderlichenfalls auch bei HDPE einsetzbar.

Wirtschaftliche Aspekte

In der untenstehenden Table 12.8 wird ein Vergleich zwischen den variablen Betriebskosten eines Entgasungsextruders und der Behandlung der Spülluft mit einer regenerativen thermische Nachverbrennungsanlage wiedergegeben. Die Berechnung basiert auf einem Strompreis von 0,05 EUR/kWh und einem Brennstoffpreis von 0,0162 EUR/kWh).

Betriebskosten in EUR/Tonne Produkt	A	B
Elektrische Energie – Extruder	3	3,9
Elektrische Energie – Siloentlüftung	0,5	0,1
Elektrische Energie – Verbrennergebläse	0,2	0,0
Brennstoff für die Verbrennungsanlage	0,3	0,0
Laufende Wartung	0,4	0,5
Gesamtkosten	4,4	4,5
A: Extruder mit Entgasung B: Extruder ohne Entgasung		

Table 12.8: Betriebskosten pro Tonne Homopolymer-Produkt (2 MFI) mit (B) und ohne (A) Entgasungsextrusion

Durch den auf den variablen Betriebskosten für eine LDPE-Homopolymer-Produktionsstraße basierenden Kostenvergleich wird gezeigt, dass die Entgasungsextrusion und die Behandlung der Spülluft mittels regenerativer thermischer Nachverbrennung zu ähnlichen Betriebskosten führen.

Im Vergleich zu einem normalen Extruder mit einer Länge von 12 D (D = Schneckendurchmesser) benötigt ein Entgasungsextruder eine zusätzliche Länge von 8 D, um die Entgasungsstufe unterzubringen. Der zusätzliche Platzbedarf erschwert bei begrenztem Raum die Nachrüstung bestehender Produktionsstraßen.

Für die Modifizierung des Polymers über eine chemische Reaktion kann ein Entgasungsextruder sowohl die Mischung zum Dispergieren von Zusätzen als auch die Entfernung von unerwünsch-

ten Reaktionsnebenprodukten ermöglichen. Bei einem konventionellen Extruder würde für diesen Vorgang eine zweite Stufe benötigt werden, mit erheblichen zusätzlichen Kosten von ungefähr 0,40 EUR/kg.

Anlass für die Umsetzung

Wirtschaftliche Gründe und Umweltschutzgründe, wie:

- wirksame Verminderung des Restgehaltes an Monomeren, Comonomeren und Lösemittel im Produkt
- geringere Emissionen bei der Weiterverarbeitung im Konverter.

Beispielanlagen

BP in Köln, Deutschland
AT-Plastics in Edmonton, Canada
Sabic in Geleen, Niederlande
Dow in Terneuzen, Niederlande
Dow in Leuna, Deutschland

Gegenwärtig werden bei 13 Chemiefirmen etwa 30 Entgasungsextruder in LDPE-Homo- und Copolymerisationsanlagen betrieben. Die Mehrzahl dieser Extruder sind Einschneckenextruder mit einer Kapazität bis zu 35 t/h.

Literaturangaben

[2, APME], [18, Pfeleiderer, 2004, 27, TWGComments, 2004] [46, TWGComments, 2005]

12.2.3.6 Thermische Nachverbrennung zur Behandlung von Spülluft aus Produktsilos

Beschreibung

Unmittelbar nach der Herstellung enthält LDPE noch im Polymer gelöstes Monomer. Entgasungskessel werden eingesetzt, um diese Monomere aufzufangen und in eine regenerative thermische oder katalytische Nachverbrennungsanlage abzuleiten.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung der Monomeremissionen aus den Produktsilos.

Medienübergreifende Auswirkungen

Verringerung des Energieverbrauchs durch Einsatz regenerativer Techniken.

Betriebsdaten

Die Monomeremissionen aus den Produktsilos werden auf <10 % vermindert.

Anwendbarkeit

Anwendbar bei Hochdruck-LDPE-Prozessen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Rechtliche und Umweltschutzgründe.

Beispielanlagen

Borealis, Schwechat, AT.

Literaturangaben

[31, UBA, 2004]

12.2.4 Höchstmögliche Steigerung der Polymerkonzentration im Reaktorsystem

Beschreibung

Durch Erhöhung der Polymerkonzentration im Reaktor wird die Energieeffizienz des Produktionsprozesses insgesamt wie folgt optimiert:

- Hochdruckpolyethylenprozess – beim Hochdruckpolyethylenprozess wird dies durch Maximierung des Wärmeübergangs erreicht. Die Produkteigenschaften und die Polymerkonzentration im Reaktor hängen jedoch voneinander ab. Der maximal erreichbare Ethylenumsatzgrad wird aus diesem Grund durch die angestrebte Produktqualität eingeschränkt.
- Lösungsprozesse – die maximale Polymerkonzentration beim Lösungsprozess hängt funktional von der für das Katalysatorsystem verträglichen Höchsttemperatur, der Wärmeabfuhrkapazität und der maximal zulässigen Viskosität ab.
- Gasphasenprozess – Vom Grundsatz her gibt es hier keine Beschränkungen, solange die Fließbedingungen und homogene Temperaturbedingungen im Reaktorsystem aufrechterhalten werden. Die für die Rückführung erforderliche Energie wird vermindert, indem die Wärmeabfuhr durch Zugabe von kondensierbarem Lösemittel und/oder Comonomer in das Reaktorsystem erhöht wird (sogenannter “Kondensationsmodus”).
- HDPE-Slurry-Suspensionsprozess – die maximale Konzentration an festem Polymer im zur Verdünnung dienenden Kohlenwasserstoff wird durch die maximal vertretbare Viskosität des Slurry beschränkt. Der Slurry muss förderbar gehalten werden. Abhängig von der Partikelgrößenverteilung bedeutet dies, dass die Feststoffkonzentration gewöhnlich zwischen 30 und 35% gehalten werden muss.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Erhöhung der Energieeffizienz.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Wirtschaftliche Gründe und Umweltschutzgründe .

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002]

12.2.5 Auslieferung des Produktes in der anfallenden Form

Beschreibung

Dies ist potenziell anwendbar bei Produkten aus Gasphasen- und Slurryprozessen, hat bislang jedoch nur beschränkt Anwendung gefunden angesichts der niedrigen Schüttdichte, durch die die Lager- und Transportkosten erhöht werden und verstärkt Arbeitsschutz- und Sicherheitsbelange zu beachten sind (mögliche Staubexplosionen). Andererseits wird durch die Auslieferung des Produktes als Schüttgut der Verpackungsmaterialverbrauch minimiert.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Keine Verpackung erforderlich.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Anwendbar für Slurry- und Gasphasenprozesse.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.2.6 Geschlossene Kühlwassersysteme

Beschreibung

Polyethylenanlagen brauchen nur wenig Prozesswasser. Der Prozesswasserverbrauch beschränkt sich auf Wasser für die Dampferzeugung (Hochdruckpolyethylenanlagen), für Kühltürme und für

die Granulatkühlung. Um den Wasserverbrauch zu senken, werden die Anlagen mit geschlossenen Kühlturmsystemen ausgerüstet.

Einige an der Küste oder in Flussmündungsgebieten liegende Anlagen verwenden jedoch auch Meerwasser oder Flusswasser in Durchlaufkühlung.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verringerung des Wasserverbrauchs.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Wirtschaftliche Gründe und Umweltschutzgründe .

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.3 Techniken für PS

Die in Table 12.10 bis Table 12.11 aufgeführten Techniken wurden entsprechend dem in Table 12.9 wiedergegebenen Schema eingestuft.

Einstufung	Einstufung nach Wirksamkeit, %	Betriebskosten pro Jahr, EUR/t VOC	Installationskosten, EUR/t VOC
Niedrig	<30	<1000	<22000
Mittelmäßig	30 - 70	1000 - 5000	22000 - 100000
Hoch	>70	>5000	>100000

Table 12.9: Bewertungsschema für Emissionsminderungstechniken bei PS-Prozessen

12.3.1 GPPS

Emissionen	Verfügbare Techniken	Kosten	Wirksamkeit	Bemerkungen
Gasförmig				
Lagerung	Minimierung der Niveauunterschiede	L	M	Nur an integrierten Standorten
	Gasausgleichsleitungen	M	M	Bei benachbarten Tanks
	Schwimmdächer	H	H	Nur bei großen Tanks
	Eingebaute Kondensatoren	H	H	
	Fassen der Abluft aus der Entlüftung zur Behandlung	H	H	
Prozessarmaturen	Fassen der Entlüftungen	H	H	
Staub	Pelletierung	H	M	Typ- und größenabhängig
	Filter	H	M	
	Hydrozyklone	H	M	
Pelletierung	Fassen und behandeln	H	M	
Flüssig				
Spülströme	Wiedergewinnung zur Nutzung zusammen mit Heizöl oder zur Verbrennung	M	H	
Abwasser	Biologische Behandlung*	L	H	
Feste Abfälle**				
Gefährliche und ungefährliche Abfälle	Minimierung des Abfallvolumens durch gute Trennung Sammlung und externe Behandlung	L	M	
		M	H	
Managementverfahren		M	H	
* bestehende Behandlungsanlage				
** nur unbedeutende Mengen				

Table 12.10: Techniken, die bei GPPS-Prozessen eingesetzt werden

12.3.2 HIPS

Emissionen	Verfügbare Techniken	Kosten	Wirksamkeit	Bemerkungen
Gasförmig				
Lagerung	Minimierung der Niveauunterschiede	L	M	Nur an integrierten Standorten
	Gasausgleichsleitungen	M	M	Bei benachbarten Tanks
	Schwimmdächer	H	H	Nur bei großen Tanks
	Eingebaute Kondensatoren	H	H	
	Fassen der Abluft aus der Entlüftung zur Behandlung	H	H	
Lösesystem	Zyklon zur Abtrennung der Förderluft	M	M	Hohe Kosten bei Ertüchtigung
	Pumpsysteme für hohe Konzentrationen	H	H	
	Kontinuierliches Lösesystem	L	M	
	Dampfausgleichsleitungen	L	M	
	Fassen der Abluft aus der Entlüftung zur Behandlung	M	M	
	Kondensatoren	H	M	
Prozessarmaturen	Fassen der Entlüftungen	H	H	
Staub	Pelletierung	H	M	Typ- und größenabhängig
	Filter	H	M	
	Hydrozyklone	H	M	
Pelletierung	Fassen und behandeln	H	M	
Flüssig				
Spülströme	Rückgewinnung zur Verwertung zusammen mit Heizöl oder zur Verbrennung	M	H	
Abwasser	Biologische Behandlung*	L	H	
Feste Abfälle**				
Gefährliche und ungefährliche Abfälle	Minimierung des Abfallvolumens durch gute Trennung	L	M	
	Sammlung und externe Behandlung	M	H	
	Managementverfahren		M	H
* bestehende Behandlungsanlage				
** nur unbedeutende Mengen				

Table 12.11: Techniken, die bei HIPS-Prozessen eingesetzt werden

12.3.3 EPS

Emissionen	Verfügbare Techniken	Kosten	Wirksamkeit	Bemerkungen
Gasförmig				
Lagerung	Minimierung der Niveauunterschiede	L	M	Nur an integrierten Standorten
	Gasausgleichsleitungen	M	M	Bei benachbarten Tanks
	Schwimmdächer	H	H	Nur bei großen Tanks
	Eingebaute Kondensatoren	H	H	
	Fassen der Abluft aus der Entlüftung zur Behandlung	H	H	
Vorbereitung auf Reaktorbeladung mit organischem Material	Gasausgleichsleitungen	L	H	[46, TWGComments, 2005]
	Fassen der Abluft aus der Entlüftung zur Behandlung (regenerative thermische Nachverbrennung)	M	H	
Pentanemissionen nach der Polymerisation	Adsorptions-/Desorptionssysteme/Fackel	H	H	Zusätzliche Erhöhung der Leistungsfähigkeit steigert die Kosten exponentiell
Flüssig				
Spülström	Rückgewinnung zur Verwertung zusammen mit Heizöl oder zur Verbrennung	M	H	
Abwasser	Biologische Behandlung*	L	H	
Feste Abfälle**				
Gefährliche und ungefährliche Abfälle	Minimierung des Abfallvolumens durch gute Trennung Sammlung und externe Behandlung	L	M	
		M	H	
Managementverfahren		M	H	
* bestehende Behandlungsanlage				
** nur unbedeutende Mengen				

Table 12.12: Techniken, die bei EPS-Prozessen eingesetzt werden

12.4 Techniken für PVC

12.4.1 Emissionsvermeidung bei Lagereinrichtungen

Beschreibung

Der Ausgangsstoff VC wird im Allgemeinen aus nahe gelegenen Produktionsbetrieben über Rohrleitungen angeliefert. Die Anlagen benötigen Lagereinrichtungen für VC. Diese Tanks müssen so ausgelegt und gewartet werden, dass Leckagen und damit verbundene Boden- und Wasserverunreinigungen vermieden werden. VC wird alternative gelagert in

- Kühltanks bei atmosphärischem Druck oder
- Druckbehältern bei Umgebungstemperatur.

Bei einem Überschuss an zugeführten Inertgasen (gewöhnlich Stickstoff) oder aus der Dampfrückführung bei Beladevorgängen können Abgase auftreten. Emissionen werden vermieden, indem die Tanks

- mit gekühlten Rücklaufkondensatoren ausgerüstet werden
- an ein VC-Rückgewinnungssystem oder eine geeignete Abluftbehandlungsanlage angeschlossen werden .

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Vermeidung von VC-Emissionen bei der Lagerung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Wirkungen festgestellt.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen PVC-Prozessen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbezogene Gründe.

Beispielanlagen

Anlagen, die die ECVM-Charta erfüllen.

Literaturangaben

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.2 Emissionsvermeidung bei VC-Entladungseinrichtungen

Beschreibung

Bei Entladungsvorgängen können durch das Abkoppeln von Rohrverbindungen VC-Emissionen auftreten, wenn das VC zwischen den Verbindungsstücken nicht vor dem Abtrennen abgesaugt wird. Es werden Vorrichtungen benötigt, um die Rohrverbindungen zu durchspülen, mit Rückgewinnung oder Verbrennung des VC..

Bei Anlagen, in denen VC nur aus Tanklastern, Kesselwagen oder Schiffen mit mit Dampfdruckführungssystemen versehenen Tanks entladen wird, werden Freisetzungen aus den beweglichen Tanks vermieden, wenn sich die Gasströme der versorgenden und versorgten Tanks ausgleichen.

Es sind Maßnahmen zu ergreifen, jede Zunahme des Sauerstoffgehaltes zu vermeiden, um der Bildung von Vinylperoxyden während der Lagerung vorzubeugen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Vermeidung von VC-Emissionen bei Entladungsvorgängen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Probleme festgestellt.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen PVC- Produktionsprozessen.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbezogene Gründe.

Beispielanlagen

Anlagen, die die ECVM-Charta erfüllen.

Literaturangaben

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.3 Emissionsvermeidung bei der Polymerisation

Beschreibung

Ohne zusätzliche Maßnahmen würde die gesamte, bis zur Öffnung im Reaktor verbliebene Menge an VC in die Umwelt emittiert werden, sei es nach jedem Batchansatz oder nach allen 50 Batchansätzen. Deswegen wird der Reaktor vor Öffnung entgast und mit Dampf gespült..

Der resultierende Emissionswert ergibt sich aus der Kombination von Öffnungshäufigkeit und Leistung der Dampfspülung. Praktiken zur wirksamen Verminderung der Rest-VC-Emission aus Reaktoren sind

- weniger häufiges Öffnen des Reaktors
- Entspannen des Reaktors durch Entlüftung zur VC-Rückgewinnung
- Ableitung von Flüssigkeiten in geschlossene Behälter
- Spülen und Reinigen des Reaktors mit Wasser
- Ableitung des Spülwassers in das Strippssystem
- Dampfreinigen und/oder Spülen des Reaktors mit Inertgas zur Entfernung von VC-Rückständen und Überführung der Gase in eine VC-Rückgewinnung. Möglicherweise kommt auch der Einsatz einer Extraktionsanlage in Betracht.

Während des Entlüftungsvorganges muss besondere Sorgfalt darauf verwendet werden, die Schaumbildung unter Kontrolle zu halten und zu verhindern, dass Schaum aus dem Autoklaven austritt. Dies wird durch die vorsichtige, rechnergesteuerte Regelung der Geschwindigkeit der Ventilöffnung erreicht. Während der Entlüftung wird die Schaumbildung weiterhin durch Zugabe von chemischen Entschäumungsmitteln begrenzt. In E-PVC-Anlagen müssen Vorrichtungen vorhanden sein, die Latex, der beim Entlüften aus dem Reaktor entweicht, auffangen und zurückhalten; dieser Latex wird entweder in die Latex- oder die Abwasserstrippanlagen gegeben.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Vermeidung von VC-Emissionen aus den Reaktoren.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Wirkungen festgestellt. [27, TWGComments, 2004]

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen PVC-Produktionsverfahren.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Hygiene und Umweltbelange.

Beispielanlagen

Anlagen, die die ECVM-Charta erfüllen.

Literaturangaben

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.4 Degassing

Beschreibung

Beim Dampfstrippen wird durch eine geeignete Kombination von Temperatur, Druck und Verweilzeit und durch ein möglichst hohes Verhältnis von freier Latexoberfläche zu Gesamtlatexvolumen ein niedriger VC-Gehalt der Suspension erreicht.

Die maximale anwendbare Verweilzeit und Temperatur werden durch die thermische Zersetzung des PVC und die Koagulationsneigung des Latex bestimmt. Der niedrigste anwendbare Druck und die maximale Gesamtstrippgeschwindigkeit werden durch die Neigung zur Schaumbildung bestimmt, die dazu führt, dass Polymer in den Dampfcondensator und andere dem Stripper nachgelagerte Rohrleitungen mitgerissen wird und dort Beläge bildet.

Die Leistungsfähigkeit des Strippprozesses wird auch durch die Korngrößenverteilung und insbesondere durch das Vorhandensein von Partikeln mit einem Durchmesser von $2\mu\text{m}$ und darüber beeinflusst, wie es bei den mit Mikroemulsion- und Miniemulsionsverfahren hergestellten Latices der Fall ist. Bei kleineren Latexteilchen sind die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge die Diffusion von VC von der Oberfläche des PVC-Teilchens in die wässrige Phase und von der wässrigen in die Gasphase. Bei größeren Durchmessern findet ein Wechsel statt, sodass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt aus der VC-Diffusion durch das feste PVC-Teilchen und anschließend in die wässrige Phase besteht

Das Strippen kann im Autoklaven selbst stattfinden, wenn dieser mit einem Kondensator ausgestattet ist, oder in einem entweder batchweise, kontinuierlich oder kombinationsweise batchweise/kontinuierlich betriebenen externen Stripper. Das Strippen ist am effektivsten, wenn sowohl die Grenzfläche zwischen Gasphase und Polymer als auch die Strippdauer optimiert wurden. Bei der Auslegung der Reaktoren wird zur Optimierung der Kühlleistung während der Polymerisation gerne eine möglichst hohe Kontaktfläche zwischen dem flüssigen Inhalt und der Kesselwand geschaffen; dies entspricht insbesondere bei zunehmendem Reaktorvolumen nicht einer maximalen Gas-Polymer-Grenzfläche. Kontinuierlich betriebene externe Stripper sind für das Strippen von Suspensions-PVC gut geeignet.

Beim E-PVC können die Strippvorrichtungen so konstruiert sein, dass der Latex als Dünnschicht eingebracht wird und so eine maximale Gas-Latex-Grenzfläche erhalten wird; dabei besteht jedoch wenig Flexibilität in Bezug auf die Strippdauer, die durch die Form und Größe des Strippers in Verbindung mit dem Durchsatz der Anlage festgelegt ist. Das Strippen des Latex gelingt am besten mit batchweise oder batchweise/kontinuierlich betriebenen externen Strippern. Solche Stripper sind jedoch nicht immer geeignet; dies ist am deutlichsten in Zusammenhang mit kontinuierlichen Polymerisationsprozessen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

- Entfernung von VC aus dem Latex und aus Suspensionen
- Vermeidung von luftseitigen VC-Emissionen in der Trocknungsstufe
- Vermeidung von VC-Emissionen aus dem Endprodukt.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen Suspensions- und Emulsionsverfahren zur Herstellung von PVC.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Arbeitsschutz, umweltbezogene und wirtschaftliche Gründe.

Beispielanlagen

Anlagen, die die ECVM-Charta erfüllen.

Literaturangaben

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.5 Vermeidung von Staubemissionen bei der Trocknung

Beschreibung

Trockner weisen gewöhnlich sehr hohe Luftvolumenströme (normalerweise mehrere 10000 m³/t PVC) mit niedrigen VC-Gehalten auf.

Aufgrund der bei Emulsions- und Suspensions-PVC unterschiedlichen Korngröße wird das getrocknete Rohprodukt beim Emulsions-PVC durch Mehrfachtuchfilter und beim Suspensions-PVC durch Zyklone aus dem Luftstrom abgetrennt.

Tuchfilter sind wirksamer bei der Staubabtrennung, aber das Filtertuch kann von Zeit zu Zeit rissig werden, so dass es wichtig ist, den Staubgehalt der Luft im Abgang kontinuierlich oder gezielt zu überwachen, um sicherzustellen, dass gerissene Tuchfilter sofort bemerkt und ersetzt werden. Eine weitere Methode zur wirksamen Endabscheidung von Staub ist die Wäsche mit Wasser.

S-PVC

Die gestrippte Suspension wird normalerweise so weit wie möglich mittels mechanischer Verfahren (z.B. Zentrifugieren) entwässert, um den Energieverbrauch für die Trocknung zu reduzieren. Die wirkliche Trocknung wird anschließend durch eine der etlichen Trocknungsstufen sichergestellt, bei verschiedenen Möglichkeiten der technischen Gestaltung, die alle auf eine optimale Kombination von Temperatur, Luftdurchsatz und Verweilzeit abzielen.

E-PVC

Der Latex wird versprüht, entweder durch Düsen, gewöhnlich mit Luft als zweitem Fluid, oder durch eine mit hoher Geschwindigkeit rotierende Zerstäuberscheibe. Obwohl die Sprühtrocknung mittels Zerstäuberscheibe weniger Energie erfordert, wird sie wegen der rheologischen Eigenschaften der letztendlich erhaltenen Plastisole wenig eingesetzt. Weitere Probleme sind, dass sich der Latex im Lager der Zerstäuberscheibe festsetzen und in Brand geraten kann.

Die Sprühdüsen können verstopfen, wenn im Latex grobe PVC-Partikel vorhanden sind; deswegen wird der Latex zur Optimierung des Trocknerdurchsatzes häufig vor der Trocknung gefiltert.

Bei der Herstellung von speziellen Harzen werden andere Trocknungsprozesse angewandt, z.B. die Ausflockung des Latex mit einer Mineralsäure, die Entwässerung mittels Zentrifuge mit anschließender Trocknung in einer beheizten Drehtrommel, in manchen Fällen auch unter Vakuum.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Vermeidung von Staubemissionen aus Trocknungsprozessen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Wirkungen festgestellt.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei Verfahren zur Herstellung von Emulsions- und Suspensions-PVC.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbelange.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.6 Behandlung von Abgasen aus dem Rückgewinnungssystem

Beschreibung

Die VC-Emissionen aus dem Rückgewinnungssystem hängen von der Wirksamkeit des Kondensationsverfahrens ab. Die Abgase aus der Entlüftung werden zur Entfernung von VC mit den folgenden Techniken behandelt:

- Absorption
- Adsorption
- Katalytische Nachverbrennung
- Verbrennung.

Die Wirksamkeit des Kondensationsprozesses hängt von der Anzahl der Kondensationsstufen und der schließlich erreichten Kombination von Druck und abgesenkter Temperatur ab.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

- Entfernung von VC aus den Entlüftungsabgasen
- Vermeidung von VC-Emissionen aus dem Rückgewinnungssystem

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Wirkungen festgestellt.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen PVC-Produktionsverfahren.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbezogene und wirtschaftliche Gründe.

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.7 Vermeidung und Verminderung von diffusen VC-Emissionen

Beschreibung

Die hauptsächlichen Ursachen für VC-Emissionen sind

- Öffnung der Polymerisationskessel und der nachgelagerten Einrichtungen zur Reinigung. Vor Öffnung werden die Apparaturen durchgespült und/oder dampfgereinigt und entgast. Das gesamte, in den Apparaturen bis zur Öffnung verbliebene VC geht jedoch in die Luft über und verloren. Dagegen kann auch der Einsatz einer Extraktionsanlage erwogen werden.
- Öffnung von technischen Einrichtungen für Wartungszecke, auch bei sorgfältiger Spülung und Dampfreinigung
- Verdampfung von im Sperrwasser von Gasbehältern gelöstem VC

Diffuse Emissionen durch Leckverluste sind Emissionen aus Verbindungs- und Dichtungsarmaturen, die normalerweise als leckdicht angesehen werden. Sie werden niedrig gehalten durch eine entsprechende Betriebsweise, durch die Wahl wirksamer "leckfreier" Armaturen, durch Einrichtung von VC-Überwachungssystemen und durch regelmäßige Inspektionen zur Überprüfung der Unversehrtheit aller relevanten Dichtungen. Überwachungs- und Reparaturprogramme sind Teil des anlagenbezogenen Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltmanagements. Diese Maßnahmen sind auch nötig, um die zum Schutz der Gesundheit der Belegschaft erforderlichen niedrigen Expositionswerte zu erreichen.

Vom ECVM wurden Referenzmethoden entwickelt:

- Für die Messung und Verminderung von Leckverlusten (ECVM reference method 'Identification, measurement and control of fugitive emissions from process equipment leaks', October 2004)
- Für die Erfassung der Emissionen von Gasbehältern (ECVM reference method for the assessment of atmospheric emissions from gasholders, October 2004 revision 2).

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung von diffusen VC-Emissionen durch Leckverluste.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Wirkungen festgestellt.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen Verfahren zur Herstellung von PVC.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Arbeitsschutz- und Umweltbelange.

Beispielanlagen

Anlagen, bei denen die vom ECVI empfohlene Vorgehensweise angewandt wird.

Literaturangaben

[9, ECVI, 2000, 10, ECVI, 2001, 11, ECVI, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.8 Vermeidung von störungsbedingten VC-Emissionen

Beschreibung

Störungsbedingte VC-Emissionen treten beispielsweise auf, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit während der Polymerisation über den Normalbereich und die Regelgrenzen für die Notsteuerung hinaus ansteigt. Wenn die gewöhnlichen Kontrollvorrichtungen versagen, muss die Reaktionsenergie über die Notentlüftung von VC abgeführt werden.

Zu den zusätzlichen Maßnahmen zur Vermeidung einer notfallbedingten Freisetzung von VC in die Luft gehören:

- spezifische Mess- und Regeltechnik für die Reaktorzufuhr und die Betriebsbedingungen
- chemische Inhibitorsysteme, um die Reaktion abubrechen
- Vorhalten einer Reaktornotkühlung
- Notstromaggregate für die Rührwerke
- Möglichkeit der kontrollierten Notentlüftung in das VC-Rückgewinnungssystem.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Vermeidung von störungsbedingten VOC-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Wirkungen festgestellt.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei allen PVC-Produktionsverfahren.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Sicherheits- und Umweltbelange.

Beispielanlagen

Allgemein ECVM-Anlagen.

Literaturangaben

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.5 Techniken für UP

12.5.1 Verfahren zur Abgasbehandlung

Beschreibung

Bei vielen Quellen (insbesondere Prozessbehältern) fallen Abgasströme an, die vor Abgabe in die Luft behandelt werden müssen. Die am meisten verbreitete Technik zur Behandlung dieser Gase ist die thermische Nachverbrennung.

Gleichwohl sind jedoch auch andere Verfahren verfügbar und im Einsatz. Ein Beispiel bietet die Aktivkohleadsorption, die für die Abtrennung von VOC aus Entlüftungsströmen mit relativ niedriger Durchflussmenge und VOC-Konzentration eingesetzt wird.

Andere Beispiele sind:

- Glykolwäscher für die Behandlung der Entlüftungen aus Malein- und Phtalsäureanhydridlagerbehältern
- Sublimatabscheider (Kühlfallen für die Sublimation von Anhydriden einschließlich Einrichtungen zur Wartung, Reinigung und Aufarbeitung des zurückgewonnenen Materials).

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung des VOC-Austrags aus Reaktoren.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbelange.

Beispielanlagen

DSM, Schoonebeek, NL (Thermische Nachverbrennung)
Ashland, Benicarló, ES (Aktivkohlelekoehlezylinder).

Literaturangaben

[5, CEFIC, 2003, 8, European Commission, 2003]

12.5.2 Abwasserverbrennung

Beschreibung

Das bei der Polyesterherstellung anfallende Abwasser ist hauptsächlich Reaktionswasser. Dieses wird entweder vor Ort oder extern behandelt. Vor Ort geschieht dies durch Verbrennung.

Das gegenwärtig allgemein am meisten eingesetzte Verfahren ist die gemeinsame Verbrennung von flüssigen Abfällen und Abgasen. Die Verbrennungsanlagen werden auch zur Wärmerückgewinnung genutzt. In der Verbrennungsanlage kann Energie durch die Erzeugung von Dampf oder Thermoöl zur Nutzung für Aufheizzwecke im Prozess zurückgewonnen werden.

Eine Verfahrensweise zur externen Behandlung von Reaktionswasser ist die Ableitung in oder der Transport zu einer biologischen Kläranlage (WWTP).

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Elimination von im Reaktionswasser enthaltenen VOC und allgemein CSB/TOC.

Medienübergreifende Auswirkungen

- Wärmerückgewinnung
- Erhöhte CO₂-und-NO_x-Emissionen.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Die Abfallverbrennungsrichtlinie stellt Anforderungen an die Verbrennung und die Überwachung.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbezogene und wirtschaftliche Gründe. .

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[5, CEFIC, 2003]

12.5.3 Biologische Abwasserbehandlung

Beschreibung

Das bei der Polyesterherstellung anfallende Abwasser ist hauptsächlich Reaktionswasser. Dieses Abwasser wird entweder vor Ort oder extern behandelt. Eine Verfahrensweise für die externe Behandlung von Reaktionswasser ist die Ableitung oder der Transport zu einer biologischen Kläranlage (WWTP) oder in eine anaerobe Vergärungsanlage.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

- Elimination von im Reaktionswasser enthaltenen VOC und allgemein CSB/TOC.
- Elimination von organischen Schadstoffen ohne Abwasserbrennung
- Kein Einsatz von Brennstoffen.
- Keine luftseitigen Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Geruchsprobleme beim Transport und in der Kläranlage.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Abhängig von der Zusammensetzung des Reaktionswassers. Die biologische Abbaubarkeit muss im Test geprüft werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Weniger kostenaufwändig als die Abwasserverbrennung (abhängig von der Transportstrecke)

Anlass für die Umsetzung

Umweltbezogene und wirtschaftliche Gründe. .

Beispielanlagen

Ashland Finland Oy, Porvoo, Finland

Literaturangaben

[27, TWGComments, 2004], [46, TWGComments, 2005]

12.6 Techniken für ESBR

[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002]

Die aufgelisteten Techniken wurden nach dem in Table 12.9 gezeigten Schema bewertet.

Emissionen	Verfügbare Techniken	Kosten	Wirksamkeit
Gasförmig			
Lagerung	Minimierung der Niveauunterschiede (nur an integrierten Standorten)	L	M
	Gasausgleichsleitungen (nur bei nahegelegenen Tanks)	M (H)	M (H)
	Schwimmdächer (nur bei großen Tanks)	H	H
	Abluftkondensatoren	H	H
	Verbesserungen beim Styrolstrippen	M	M
	Fassen der Abluft aus der Entlüftung zur Behandlung (gewöhnlich Verbrennung)	H	H
Prozessarmaturen	Fassen der Entlüftungsabgase zur externen Behandlung (gewöhnlich Verbrennung)	H	H
Staub, Kautschuk aus Endbearbeitungsanlagen, Pulverstaub aus Zusätzen	Filter	H	M
	Hydrozyklone	H	M
	Ablufferfassung zur externen Behandlung (gewöhnlich Verbrennung)		
Diffuse Emissionen (Leckverluste)	Überwachung von Flanschen, Pumpen, Dichtungen usw..	H	M
	Vorbeugende Wartungsmaßnahmen	H	H
	Geschlossene Probennahmesysteme	H	H
	Anlagenertüchtigung: Tandemgleitringdichtungen, lecksichere Ventile, weiterentwickelte Dichtungsmanschetten	H	H
Flüssig			
Prozesswasser	Anlageninterne Rückführung	M	H
Abwasser	Biologische Behandlung	L	H
	Absetzbecken	L	L
	Abwasserstripper	H	H
Feste Abfälle			
Gefährlich	Minimierung des Abfallvolumens durch gute Trennung	L	M
		H	H
Nicht gefährlich	Sammlung und externe Behandlung	L	M
	Minimierung durch gutes Management und externes Recycling		

Table 12.13: Techniken, die bei ESBR-Prozessen eingesetzt werden

12.6.1 Lagerung

Beschreibung

Das Einsatzmaterial wird im Allgemeinen über Rohrleitungen aus nahegelegenen Produktionsanlagen oder aus Seehafenterminals bezogen. Bei einigen Anlagen werden die Monomere per Straßen- oder Bahnkesselwagen angeliefert. Die Lagertanks der Anlage müssen so ausgelegt und gewartet werden, dass Undichtigkeiten und damit verursachte Boden- und Wasserverschmutzungen vermieden werden.

Butadien wird unter Eigendampfdruck in feuerfest ummantelten Kugeltanks gelagert, um die Gefahren bei Unterfeuerung zu minimieren.

Styrol wird mit externen Wärmeaustauschern kühl gehalten. Bei beiden Monomeren wird ein Inhibitor wie z.B. t-Butylcatechol zugesetzt, als Vorbeugung gegen die Bildung von Polymeren und gegen eine im Extremfall unkontrollierbar durchgehende Polymerisationsreaktion.

Im Allgemeinen sind alle Lagertanks mit abgedichteten Umrandungen versehen, um gegebenenfalls austretende Flüssigkeiten aufzufangen. Eine Ausnahme bildet Butadien; hier wird als bessere Praxis angesehen, austretendes Material vollständig wegzuleiten, damit nicht zuzulassen, dass sich die Flüssigkeit unter dem Tank ansammelt, und so offenen Butadienbränden vorzubeugen. Die bei der Butadienlagerung austretenden Gase werden gesammelt.

Weitere Informationen zur Lagerung finden sich im BREF Lagerung.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Vermeidung von Emissionen bei der Lagerung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Kene medienübergreifenden Auswirkungen bekannt.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbezogene und wirtschaftliche Gründe. .

Beispielanlagen

Es wurden keine weiteren Einzelheiten eingebracht.

Literaturangaben

[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002]

12.7 Techniken bei der Viskosefaserherstellung

12.7.1 Einhausen von Spinnmaschinen

Beschreibung

Spinnmaschinen sind eine der Emissionsquellen von CS_2 . Diese Emissionen können durch die Einhausung der Spinnstraßen vermieden werden.

Die Einhausung muss für Arbeitsvorgänge mit dichten Schiebefenstern versehen werden. In die Einhausung sind Absaugsysteme eingebaut, um die Anreicherung von schädlichen und explosiven Gasen zu vermeiden; das abgesaugte CS_2 wird in eine Rückgewinnungsanlage geführt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Minimierung der CS_2 -Emissionen beim Spinnen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die CS_2 -Rückgewinnung verringert die benötigte Nachschubmenge an Prozesschemikalien.

Betriebsdaten

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anwendbarkeit

Bei allen Spinnstraßen einsetzbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Es wurden keine weiteren Informationen eingebracht.

Anlass für die Umsetzung

Diese Technik vermindert die Emissionen der Anlage und durch die Rückführung den Verbrauch von CS_2 .

Beispielanlagen

Lenzing, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004]

12.7.2 CS₂-Rückgewinnung mittels Kondensation

Beschreibung

Für das Abgas aus den Spinnstraßen werden Kondensationssysteme eingesetzt, in denen das CS₂ aus den Spinnmaschinen abgetrennt wird, um es produktionsintern wieder einzusetzen.

Aus der Vliesbildungseinheit (CS₂-Box) wird ein Dampf-Luft-Gemisch mit einer Temperatur von ungefähr 95 °C abgesaugt. Der größte Teil des Dampfes wird im Dampfkondensator durch Mischen mit Wasser niedergeschlagen. Die Wassertemperatur beträgt am Ausgang ungefähr 70 bis 75 °C; dieses Wasser fließt in das Kreislaufsystem des sauren Wassers zurück, als Ausgleich für das aus dem System über das Produkt ausgetragene Wasser. Die Wassertemperatur im Zulauf zum Dampfkondensator sollte nicht unter 50 °C liegen, um eine CS₂-Kondensation innerhalb des Dampfkondensators zu vermeiden.

CS₂ und dampfgesättigte Luft werden durch den Kondensator geleitet, in dem die Gase durch Einspritzung von Wasser extrahiert werden, wobei weiteres CS₂ durch das kalte Wasser niedergeschlagen wird.

Die Gasphase wird dann von der Flüssigphase durch einen Luftseparator abgetrennt.

Die Gasphase enthält Luft und alle nicht kondensierten Gase, während die Flüssigphase aus Prozesswasser und kondensiertem CS₂ besteht, welches anschließend im CS₂-Settler abgetrennt wird. Die Gasphase wird einer weiteren Aufreinigung unterzogen, so wie sie in Abschnitt 12.7.3 beschrieben wird. Das Verfahren wird in Figure 12.2 gezeigt.

Das rückgewonnene CS₂ weist einen hohen Reinheitsgrad auf, sodass es ohne weitere Reinigungsschritte im Viskoseprozess wieder eingesetzt werden kann. Der Wasserüberlauf des Settlers ist nahezu CS₂-frei und kann nach der Entfernung von restlichem H₂S durch Behandlung mit Natronlauge im Kreislauf gefahren werden.

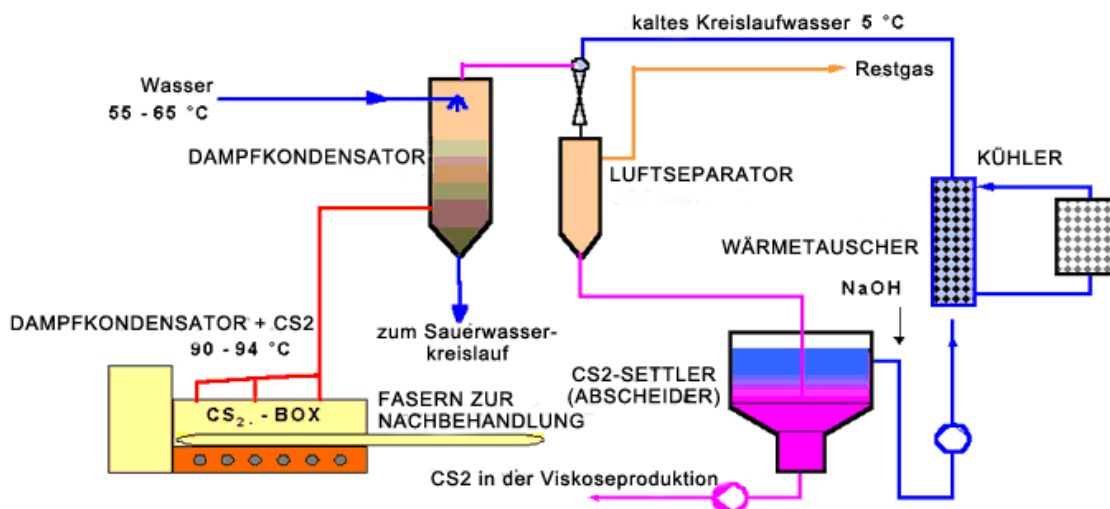


Figure 12.2: Schematische Abbildung der CS₂-Kondensation bei der Viskosefaserherstellung

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Senkung der CS₂-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Das rückgewonnene CS₂ wird in den Prozess zurückgeführt.

Betriebsdaten

Der Rückgewinnungsgrad beträgt bei dieser Technik bis zu 98 %, bezogen auf den CS₂-Gehalt im Dampf.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Nicht verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbezogene, wirtschaftliche und rechtliche Gründe.

Beispielanlagen

Lenzing, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004, 41, Lenzing-Technik]

12.7.3 CS₂-Rückgewinnung durch Adsorption an Aktivkohle

12.7.3.1 Alleinige CS₂-Rückgewinnung

Beschreibung

Dieses Verfahren kann nur bei Abgasströmen angewandt werden, die kein H₂S enthalten. Als Vorbeugung gegen eine Verunreinigung mit H₂S werden die Gase vor Eintritt in die Adsorptionsanlage in einem NaOH-Wäscher behandelt.

Zunächst wird die dampfgesättigte Abluft von H₂S befreit. Dies findet in einer Absorptionsanlage statt, die aus zwei mit verdünnter Natronlauge betriebenen Dampfwaschern besteht. Es folgt ein Zentrifugalwäscher zur Entfernung von NaOH-Sprühnebeln. Anschließend wird die Abluft durch zwei oder drei parallel geschaltete Adsorber geführt, die zur CS₂-Adsorption dienen. Wenn die Beladungskapazität der Adsorber erreicht ist, werden sie im Gegenstrom zur Beladungsrichtung durch Desorption mit Dampf regeneriert. Das Dampf-/CS₂-Gemisch wird kondensiert und die Bestandteile anhand ihrer unterschiedlichen Dichte in einem Aufstromklassierer voneinander getrennt. Das rückgewonnene CS₂ wird ohne weitere Reinigungsmaßnahmen in den Viskoseprozess zurückgeführt. Der niedergeschlagene Dampf wird durch Strippen vom restlichem CS₂ befreit und als Verdünnungswasser den Dampfwaschern zugegeben.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verringerung von CS₂-Emissionen und –verbrauch durch Kreislaufführung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine Angaben verfügbar.

Betriebsdaten

Betriebswerte einer Beispielanlage:

- Gasstrom: 110000 Nm³/h
- CS₂ Zulauf: 5 - 15 g/m³
- CS₂ Ablauf: <150 mg/m³
- H₂S Ablauf: <5 mg/m³
- Wirkungsgrad der CS₂-Abtrennung: 94 - 96 %.

Anwendbarkeit

Anwendbar bei Abgasen mit niedrigen H₂S-Konzentrationen.

Wirtschaftliche Aspekte

Keine Angaben verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Wirtschaftliche Gründe und Umweltschutzgründe .

Beispielanlagen

Lenzing, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004]

12.7.3.2 Rückgewinnung von CS₂ und elementarem Schwefel

Beschreibung

Mit diesem Verfahren werden die H₂S-reichen Abgasströme aus den Spinnmaschinen behandelt.

Im sogenannten Sulfosorbon-Process wird H₂S in elementarem Schwefel umgewandelt, der mit CS₂ herausgelöst werden kann. Anschließend können Schwefel und CS₂ in einer Trennkolonnen wieder getrennt werden.

Der Schwefel wird mit rückgewonnenem CS₂ gelöst. Das erzeugte Gemisch wird wiederum mittels Destillation aufgetrennt. Das im oberen Teil adsorbierte H₂S wird durch die Rückerzeugung von Dampf angetrieben.

Die Abgase werden bei Eintritt in die Absorber bis zur Dampfsättigung abgekühlt. Die unteren Abschnitte der Absorber sind mit Aktivkohle gefüllt, welche mit Kaliumjodid (KI) imprägniert wurde, um die Umwandlung von H₂S in Elementarschwefel zu erleichtern. Der adsorbierte Schwefel wird nach Desorption mittels CS₂ und anschließendem Abdampfen des CS₂ und Destillation zur Herstellung von Schwefelsäure genutzt, wie in Abschnitt 12.7.4.2 beschrieben.

Die oberen Adsorberabschnitte werden für die CS₂-Abtrennung verwendet. Bei Sättigung wird die Aktivkohle mit Dampf regeneriert. Das dampf-CS₂-Gemisch wird durch Kondensation abgetrennt und das CS₂ direkt in das Tanklager zurückgeführt. Das noch im Wasser verbliebene CS₂ wird durch Strippen entfernt.

Die Strippluft wird in den Adsorber zurückgeführt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

CS₂-Emissions- und -Verbrauchsminderung durch Kreislaufführung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine Angaben verfügbar.

Betriebsdaten

Betriebswerte einer Beispielanlage:

- CS₂ Zulauf: 5 - 15 g/m³
- CS₂ Ablauf: <150 mg/m³
- H₂S Ablauf: <5 mg/m³
- Wirkungsgrad der CS₂-Abtrennung: 96 - 98 %.

Anwendbarkeit

Anwendbar bei lösemittelhaltigen Abgasen.

Wirtschaftliche Aspekte

Keine Angaben verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Wirtschaftliche Gründe und Umweltschutzgründe .

Beispielanlagen

Lenzing, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004]

12.7.4 Entschwefelung mit H₂SO₄ – Produktion

Bei höheren Konzentrationen an Schwefelverbindungen in der Abluft (>0,5 Vol-%) besteht eine größere Auswahl an verfügbaren Techniken. In der Praxis fällt die Wahl häufig auf die Abluftverbrennung durch katalytische Nachverbrennung/Oxidation zu Schwefelsäure. Dieser Prozess ist nur dann wirtschaftlich, wenn es möglich ist, die Säure in den gewünschten Konzentrationen herzustellen.

12.7.4.1 Nasskatalytisches Verfahren (Einzelkontaktverfahren)

Beschreibung

In der Beispielanlage wird ein Abluftstrom mit rund 22000 Nm³/h, der aus der Abgasreinigung der vier Hauptemissionsquellen (Sulfidierung, Löseanlage, Vakuumentgasung, Spinnbadzubereitung) stammt, behandelt. Diese Gase enthalten rund 2,4 g*Nm⁻³ H₂S und 2,3 bis 2,4 g*Nm⁻³ CS₂. Die Gase werden bei 350 bis 400 °C über einem Edelmetallkatalysator unter Bildung von SO₂ verbrannt, welches dann weiter einstufig an einem Nasskatalysator (V₂O₅) zu SO₃ oxidiert. Die SO₃-haltigen Gase durchlaufen eine Kondensation bei 250 °C, wobei eine rund 88 %ige Schwefelsäure erhalten wird. Die verbleibenden Schwefelsäureaerosole werden in einem Nass-Elektrofilter abgeschieden. In der Anlage werden etwa 200 l/h Schwefelsäure gewonnen, die für den Spinnprozess verwendet werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung der CS₂- und H₂S-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

- Erhöhung der SO₂-Emissionen
- Schwefelsäure wird in den Prozess zurückgeführt.

Betriebsdaten

- Die Restemissionen an SO_x (als SO₂) summieren sich auf ungefähr 100 - 190 mg/Nm³. Für die verbleibende CS₂-Konzentration werden 5 mg/Nm³ angegeben, und H₂S ist im Abgas nicht nachweisbar
- Die Umsetzungsrate beträgt 99 %
- Mit einer zusätzlichen Behandlung des Abgases mit H₂O₂ können 50 mg/Nm³ SO₂ erreicht werden.

Anwendbarkeit

Insbesondere anwendbar bei Gasströmen mit CS₂ und H₂S (zusammen) >5 g pro Nm³, wie sie in der Sulfidierung, Löseanlage, Vakuumentgasung und Spinnbadzubereitung anfallen.

Wirtschaftliche Aspekte

Keine Angaben verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbelange und rechtliche und wirtschaftliche Gründe.

Beispielanlagen

Glanzstoff, Austria.

Literaturangaben

[30, UBA, 2004], [41, Lenzing-Technik], [43, Glanzstoff].

12.7.4.2 Nass/trockenkatalytisches Doppelkontaktverfahren

Beschreibung

Bei diesem Verfahren wird das Abgas aus der Faserherstellung (rund 40 - 45 Vol-% H₂S und rund 10 - 15 Vol-% CS₂) verbrannt. Das Verfahren funktioniert bei elementarem Schwefel ebenso gut wie bei hochkonzentrierten Gasen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung der CS₂-und H₂S-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Schwefelsäure wird in den Prozess zurückgeführt

Betriebsdaten

- SO₂-Emission: 500 mg/Nm³
- Umsatzrate von SO₂ in SO₃: 99,8 %

Anwendbarkeit

Anwendbar bei hochbelasteten Abgasen.

Wirtschaftliche Aspekte

Keine Angaben verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbelange und rechtliche und wirtschaftliche Gründe.

Beispielanlagen

Lenzing, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004]

12.7.5 Sulfatrückgewinnung aus Spinnbädern

Beschreibung

Natriumsulfat kann als Glaubersalz auskristallisiert werden. Hierfür wird die Spinnbadlösung in mehrstufige Eindicker geleitet, um die Na₂SO₄-Konzentration zu erhöhen. Dort wird das Wasser bis zum Sättigungspunkt verdampft und die Kristallisation durchgeführt.

Durch Umkristallisation in Schmelzkesseln und Verdampfen des Kristallwassers in Kristallisatoren wird eine breiartige Natriumsulfatmasse erhalten.

Diese Masse wird zentrifugiert und bei 450 °C in einem Trockenturm durch direkte Erhitzung mit Erdgasbrennern getrocknet. Eine weitere Trockentechnik ist der Einsatz eines Taumeltrockners mit nachfolgender Abtrennung in einem Zyklon.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Senkung der Sulfatmissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Das gewonnene Na_2SO_4 kann als Nebenprodukt vermarktet werden.

Betriebsdaten

Nicht verfügbar.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar zur Sulfatminderung. Sofern eine weitergehende Sulfatminderung erforderlich ist, kann die in Abschnitt 12.7.7 beschriebene Technik eingesetzt werden.

Wirtschaftliche Aspekte

Nicht verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Rechtliche und umweltbezogene Gründe.

Beispielanlagen

Lenzing und Glanzstoff, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004]

12.7.6 Behandlung von ZnSO_4 -haltigen Abwasserströmen

Beschreibung

Aus anderen ZnSO_4 -haltigen Lösungen wird Zink entfernt, indem das Abwasser in eine zwei- oder dreistufige Neutralisation geleitet wird, in der der pH-Wert mit Kalkmilch von 4 auf 10 erhöht wird.

Das Zink wird als Hydroxid (Zn(OH)_2) gefällt und anschließend in einem Vorklärabsetzbecken abgetrennt. Der aus Zinkhydroxid und überschüssigem Kalk bestehende Schlamm wird in Eindickern aufkonzentriert und mit Tentrifugen oder Kammerfilterpressen entwässert. Nach der Entwässerung weist die Trockensubstanz etwa 50 - 55 % des ursprünglichen Gewichtes auf, mit einem Zinkanteil von 10 – 15 beziehungsweise 8 - 10 %, je nach eingesetzter Entwässerungstechnik.

In einer zweiten Stufe kann H_2S eingesetzt werden, um weiteres Zn als ZnS zu fällen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung des abwasserseitigen Zinkeintrags.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Behandlung des Fällschlammes ist zu berücksichtigen.

Betriebsdaten

Mit dem ersten Verfahrensschritt kann die Zinkkonzentration im Abwasser vor der zentralen Kläranlage von 35 auf <1 mg/l beziehungsweise 350 g/t gesenkt werden.

Bei Anwendung beider Verfahrensstufen kann die Zn-Konzentration im Abwasser auf <0,2 mg/l beziehungsweise 15 g/t gemindert werden.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Nicht verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Rechtliche und umweltbezogene Gründe.

Beispielanlagen

Lenzing und Glanzstoff, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004]

12.7.7 Anaerobe Sulfatreduktion

Beschreibung

In einem Anaerobreaktor wird Sulfat durch Mikroorganismen zu H₂S reduziert. Das Gas wird zu einem großen Teil mit der flüssigen Phase in einen Belüftungstank überführt. Das restliche H₂S befindet sich in der Gasphase. Ein Teil des gelösten H₂S wird zurückgeführt, um, wie in Abschnitt 12.7.6 beschrieben, Zn als ZnS auszuflocken. In der Belüftungsstufe wird H₂S vorsichtig mit einer genau festgelegten Sauerstoffmenge wieder zu elementarem Schwefel oxidiert, der zusammen mit dem Überschussschlamm aus dem Reinigungsprozess ausgeschleust wird. Die verbleibenden Abwasserströme werden zusammen mit kommunalem und industriellem Abwasser behandelt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung des abwasserseitigen Sulfateintrags.

Medienübergreifende Auswirkungen

Das mit der anaerobe Reduktion erzeugte H₂S wird zur Fällung von Zn verwendet.

Betriebsdaten

Nicht verfügbar.

Anwendbarkeit

Verwendbar für die Sulfatminderung im Abwasser vor Einleitung in empfindliche Wasserkörper.

Wirtschaftliche Aspekte

Nicht verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Rechtliche und umweltbezogene Gründe.

Beispielanlagen

Lenzing, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004]

12.7.8 Behandlung von nicht gefährlichen Abfällen

Beschreibung

Feste ungefährliche Abfälle aus der Viskosefaserherstellung werden für die Dampf- und Energieerzeugung verwertet. Sie bestehen hauptsächlich aus Klärschlämmen (Vorklärschlamm und Überschussschlamm).

Diese Abfälle werden in einer Wirbelbettverbrennungsanlage verbrannt.

Aschen aus der Viskosefaserherstellung werden stofflich verwertet, z.B. in der Zementindustrie.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Verminderung des Abfallaufkommens und des Brennstoffverbrauchs.

Medienübergreifende Auswirkungen

Der Brennstoffverbrauch für die Dampf- und Energieerzeugung wird gesenkt.

Betriebsdaten

Nicht verfügbar.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Einschränkungen sind durch die Abfallverbrennungsrichtlinie vorgegeben.

Wirtschaftliche Aspekte

Nicht verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Umweltbezogene und wirtschaftliche Gründe.

Beispielanlagen

Lenzing, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004]

12.7.9 Biologische Abwasserbehandlung

Beschreibung

Nach der Sulfat- und Zinkminderung wird das Abwasser in eine biologische Kläranlage geleitet. Figure 12.3 gibt ein Schema der Abwasserbehandlung wieder.

Die gesammelten Überschussschlämme aus den verschiedenen Absetzbecken werden mechanisch auf etwa 35 – 50 % Trockensubstanz entwässert und im Wirbelbett verbrannt. Das Abpresswasser wird auch gesammelt und mit dem Abwasser aus der Anlage zusammengeführt.

x

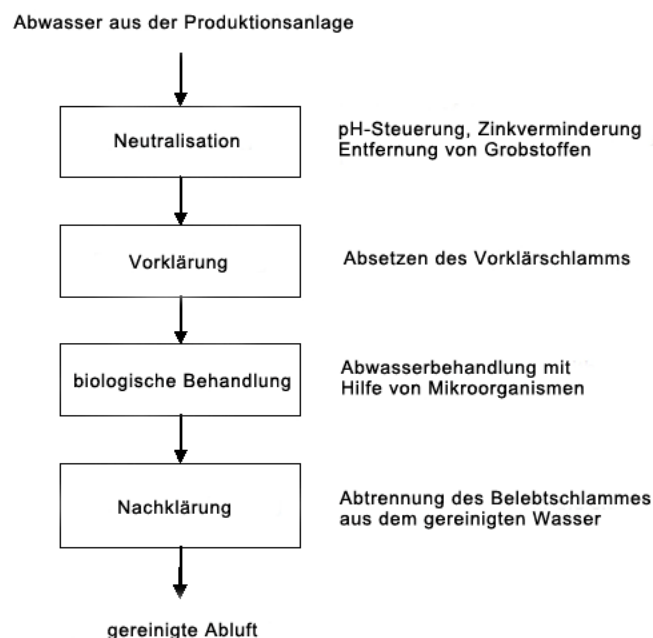


Figure 12.3: Schema der biologischen Abwasserbehandlung [43, Glanzstoff]

Erreichter Nutzen für die Umwelt

- CSB-Minderung
- Verminderung von verbliebenem Sulfid und Zn.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Klärschlammbehandlung muss berücksichtigt werden.

Betriebsdaten

Die nachfolgenden Emissionswerte werden erreicht:

- CSB <20 mg/l.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar.

Wirtschaftliche Aspekte

Nicht verfügbar.

Anlass für die Umsetzung

Rechtliche und umweltbezogene Gründe.

Beispielanlagen

Lenzing und Glanzstoff, AT

Literaturangaben

[30, UBA, 2004]

13 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhaltes wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder –wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme des Produktionsbereiches
- Prüfung der relevantesten Techniken, um diese Hauptprobleme anzugehen
- Ermittlung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Auswirkungen und die hauptsächlichen Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im allgemeinen Sinn, entsprechend Artikel 2(11) und Annex IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das Europäische IPPC-Büro und durch die befasste Technische Arbeitsgruppe (TWG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Erfassung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die sich mit der Anwendung der Besten Verfügbaren Techniken verbinden, für den Produktionssektor insgesamt als angemessen betrachtet werden und in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wiedergeben. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ bezeichnet werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, die aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet werden. Dagegen können derartige Werte in Einzelfällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen.

Die mit den BVT verbundenen /assozierten Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z.B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung).

Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assozierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Werk benutzt wird. Wenn ein Wert als „erreichbar“ bezeichnet wird bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess eingesetzt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z.B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Werk zu berücksichtigen. Soweit keine Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT Werte erreichen oder überbieten. Es wird ebenfalls angenommen, dass die bestehenden Anlagen sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können, in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall.

Zwar geben die BREFs keine rechtlich bindenden Standards vor, liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

Abgrenzung zum BREF über Abwasser-/Abgasbehandlung [31, UBA, 2004]

Das BREF zur “Abwasser-/Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie” beschreibt Techniken, die im gesamten Spektrum der chemischen Industrie allgemein anwendbar sind. In diesem BREF finden sich detaillierte Beschreibungen von Rückgewinnungs- und Behandlungstechniken.

Die BVT-assoziierten Emissionswerte für die darin beschriebenen Endbehandlungstechniken sind stets als BVT zu berücksichtigen, wenn diese Techniken im Polymersektor eingesetzt werden.

Massenstrom- und Konzentrationswerte

Wenn in diesem Kapitel BVT-assoziierte Emissionswerte sowohl als Konzentrationen als auch als Frachten/Massenströme angegeben werden, sollte im Einzelfall der höhere Wert als BVT-Referenz gelten. Alle BVT-assoziierten Emissionswerte beziehen sich auf die Gesamtemissionen und umfassen sowohl die Punktquellen als auch die diffusen Quellen.

Zum Verständnis der Umsetzung der in diesem Kapitel beschriebenen BVT

Dieser Band beschäftigt sich mit verschiedenen Arten von Polymeren (z.B. Polyethylen, Polypropylen). Die in diesem Kapitel aufgeführten BVT umfassen allgemeine BVT (siehe Abschnitt 13.1) und spezifische BVT (siehe Abschnitte 13.2 bis 13.10) für die verschiedenen hier behandelten Polymere. In Tabelle 13.1 wird ein Schema zur Festlegung der jeweiligen BVT für ein bestimmtes Polymer angegeben. Es wird davon ausgegangen, dass die allgemeinen BVT generell bei allen Arten von Polymerproduktionsanlagen angewandt werden können. Die spezifischen BVT sind als gesonderte BVT für solche Anlagen zu betrachten, die hauptsächlich oder gänzlich der Herstellung von bestimmten Polymeren dienen.

Deswegen müssen bei der Festlegung der BVT sowohl die allgemeinen als auch die spezifischen Techniken berücksichtigt werden (siehe Tabelle 13.1).

Allgemeine BVT entsprechend Abschnitt 13.1	plus	Spezifische BVT für Polymere
		Polyolefine – Abschnitt 13.2
		Polystyrol – Abschnitt 13.3
		PVC – Abschnitt 13.4
		Ungesättigte Polyester – Abschnitt 13.5
		ESBR – Abschnitt 13.6
		Lösungspolymerisierte butadienhaltige Kautschuke – Abschnitt 13.7
		Polyamide – Abschnitt 13.8
		Polyethylenterephthalatfasern – Abschnitt 13.9
		Viskosefasern – Abschnitt 13.10

Table 13.2: Zusammenhang zwischen den in diesem Kapitel für die verschiedenen Polymere beschriebenen BVT

Dabei ist zu beachten, dass der Informationsaustausch für Polyamide und PET-Fasern keine Schlussfolgerungen zu den spezifischen BVT und BVT-Werten ermöglichte; deswegen werden die allgemeinen BVT als BVT für diese Polymere betrachtet, und als BVT-Werte gelten die Werte im CWW-BREF.

Da eine erschöpfende Darstellung nicht möglich ist und dieses Werk nur eine Momentaufnahme einer sich verändernden Branche liefert, ist es möglich, dass es weitere in diesem Werk nicht beschriebene Techniken gibt, die die mit diesem Kapitel eingeführten BVT-Werte einhalten oder übertreffen.

13.1 Allgemeine BVT

Nach allgemeiner Bewertung wird davon ausgegangen, dass bei jeder Polymeranlage die Kombination der hier angeführten BVT (Abschnitt 13.1) mit den in den Abschnitten 13.2 bis 13.10 aufgeführten polymerspezifischen BVT generell als Ausgangspunkt für das Verfahren zur Festlegung der örtlich angemessenen Techniken und Bedingungen dient. Das praktische Ziel ist damit die Optimierung vor Ort entsprechend den Gegebenheiten der jeweiligen Anlage, unter Berücksichtigung dieser BVT-Vorgaben und anderer, lokaler Faktoren.

Um - in Verbindung mit den in den nachfolgende Abschnitten dieses Kapitels aufgeführten ergänzenden spezifischen BVT - das Leistungsniveau vorzugeben, das generell den BVT entspricht, gelten folgende BVT für die Herstellung von Polymeren:

1. **Es ist BVT, ein Umweltmanagementsystem (UMS) einzurichten und durchgängig anzuwenden**

Zu den BVT gehört eine Anzahl verschiedener Umweltmanagementtechniken. Der Anwendungsbereich (z.B. Detaillierungsgrad) und die Art des UMS (z.B. normiert oder nicht normiert) ist allgemein abhängig von der Art, Größe und Komplexität der Anlage und der Bandbreite der möglichen Umweltauswirkungen. Entsprechend den Gegebenheiten des Einzelfalls beinhaltet ein Umweltmanagementsystem (UMS) die folgenden Merkmale:

- Die Definition einer Umweltpolitik für die Anlage durch die Geschäftsführung (die Selbstverpflichtung der Geschäftsführung wird als Vorbedingung für die erfolgreiche Anwendung anderer Elemente des UMS angesehen)
- Planung und Umsetzung der notwendigen Verfahrensabläufe
- Implementierung der Verfahrensabläufe unter besonderer Beachtung von
 - Organisationsstruktur und Zuständigkeiten
 - Schulung, Bewusstseinsbildung und Kompetenz
 - Kommunikation
 - Einbindung der Beschäftigten
 - Dokumentation
 - Effiziente Steuerung der Prozesse
 - Wartungsprogramme
 - Bereitschaft und Reaktion bei Notfällen
 - Absicherung der Einhaltung der umweltrechtlichen Bestimmungen
- Überprüfung der Leistungsfähigkeit und Durchführung von Abhilfemaßnahmen mit besonderer Beachtung folgender Punkte:
 - Überwachung und Messwesen (siehe auch [32, European Commission, 2003])
 - Abhilfe- und Vorbeugungsmaßnahmen
 - Aufbewahrung von Aufzeichnungen
 - unabhängige (wo machbar) interne Auditierung, um festzustellen, ob das Umweltmanagementsystem den geplanten Regelungen entspricht und richtig eingerichtet und beibehalten wurde.
- Überprüfung durch die Geschäftsführung .

Drei weitere Elemente, die die oben genannten schrittweise ergänzen können, werden als unterstützende Maßnahmen angesehen. Es ist jedoch nicht allgemein unvereinbar mit den BVT, wenn sie fehlen. Diese drei zusätzlichen Stufen sind:

- Prüfung und Validierung des Managementsystems und des Auditverfahrens durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Gutachter
- Erstellen und Veröffentlichung (und möglichst externe Validierung) einer regelmäßigen Umwelterklärung, die alle wesentlichen Umweltaspekte der Anlage beschreibt und sowohl den jahresweisen Vergleich mit den verfolgten Umweltzielen und gesetzten Planzielen als auch, soweit dies zweckmäßig ist, mit sektorspezifischen Benchmarks ermöglicht
- Einführung und Befolgen eines international anerkannten freiwilligen Systems wie EMAS und EN ISO 14001:1996. Dieser freiwillige Schritt könnte dem UMS höhere Glaubwürdigkeit verleihen. Insbesondere EMAS, das alle oben erwähnten Elemente beinhaltet, erhöht die Glaubwürdigkeit. Grundsätzlich können jedoch auch nicht standardisierte Systeme ebenso effektiv sein, vorausgesetzt, sie werden richtig konzipiert und umgesetzt.

Speziell im Polymersektor ist es wichtig, darüberhinaus die folgenden potenziellen Elemente des UMS zu:

- Berücksichtigung der Umweltauswirkungen der endgültigen Anlagenstilllegung bei der Konzeption von Neuanlagen
- Die Entwicklung von umweltfreundlicheren Technologien
- Soweit machbar, die regelmäßige Durchführung von brancheninternen Leistungsvergleichen, die die Maßnahmen zur Energieeinsparung und –effizienzsteigerung, die Wahl der Einsatzstoffe, die luftseitigen Emissionen, die Einleitungen in Gewässer, den Wasserverbrauch und die Erzeugung von Abfällen umfassen.

2. Es ist BVT, diffuse Emissionen durch eine fortschrittliche apparative Ausrüstung zu vermindern (siehe Abschnitt 12.1.2.)

Die technischen Vorrichtungen zur Vermeidung und Verminderung von diffusen VOC-Emissionen beinhalten:

- Federbalgventile oder Ventile mit Doppeldichtung oder gleich wirksamen Vorrichtungen. Federbalgventile werden vor allem für hoch toxische Anwendungen empfohlen.
- magnetgetriebene Pumpen oder Spaltrohrpumpen oder Pumpen mit Doppeldichtungen und Flüssigkeitsbarriere
- magnetgetriebene oder gekapselte Kompressoren oder Kompressoren mit Doppeldichtungen und Flüssigkeitsbarriere
- magnetgetriebene oder gekapselte Rührwerke oder Rührwerke mit Doppeldichtungen und Flüssigkeitsbarriere
- die Minimierung der Anzahl an Flanschen (Verbindungsstücken)
- wirksame Dichtungen
- geschlossenen Probenahmesysteme
- geschlossene Systeme für die Ableitung von belasteten Abwässern
- Erfassung von Entlüftungen.

Bei neuen Anlagen sind diese Techniken bei der Anlagenplanung zu berücksichtigen. Bei bestehenden Anlagen sind sie schrittweise umzusetzen, gemäß den Ergebnissen aus der Anwendung der in Abschnitt 12.1.3 und Abschnitt 12.1.4 beschriebenen Techniken (siehe BVT 3 and 4).

3. Es ist BVT, die Leckverluste zu erfassen und zu messen, um die Komponenten nach Typ, Wartungs- und Prozessbedingungen zu klassifizieren und damit die Elemente mit dem höchsten Potenzial für Verluste ausfindig zu machen (siehe Abschnitt 12.1.3).

4. **Es ist BVT, ein Programm zur Anlagenüberwachung und -instandhaltung und/oder zum Aufspüren und zur Reparatur von Undichtigkeiten einzurichten und fortzuführen (siehe Abschnitt 12.1.4), auf der Grundlage einer Komponenten- und Wartungsdatenbank in Verbindung mit Bewertungen und Messungen der Verluste durch Leckagen (siehe Abschnitt 12.1.3).**

5. **Es ist BVT, die Staubemissionen durch Kombination der folgenden Techniken zu vermindern (siehe Abschnitt 12.1.5)**
 - Dichtstromförderung ist effizienter zur Vermeidung von Staubemissionen als Dünnstromförderung
 - größtmögliche Reduzierung der Geschwindigkeiten in Dünnstromfördersystemen
 - Verringerung der Staubbildung in Förderleitungen durch Oberflächenbehandlung und richtige Anordnung der Rohre
 - Einsatz von Zyklonen und/oder Filtern in den Luftabzügen von Entstaubungseinheiten. Der Einsatz von Gewebefiltern ist effektiver, insbesondere bei Feinstaub [27, TWGComments, 2004]
 - Einsatz von Nasswäschern [27, TWGComments, 2004].

6. **Es ist BVT, Anlagenan- und Abfahrvorgänge auf ein Minimum zu beschränken (siehe Abschnitt 12.1.6), um Emissionsspitzen zu vermeiden und den Gesamtverbrauch (z.B. Energie, Monomere pro Tonne Produkt) zu senken;**

7. **Es ist BVT, den Reaktorinhalt bei Schnellabschaltungen zu sichern (z. B. durch Rückhaltesysteme, siehe Abschnitt 12.1.7).**

8. **Es ist BVT, das entsprechend BVT 7 rückgehaltene Material zurückzuführen oder als Brennstoff zu nutzen.**

9. **Es ist BVT, die Verschmutzung von Wasser durch entsprechende Bauweise und Materialien der Rohrleitungen und geeignete Werkstoffe zu vermeiden (siehe Abschnitt 12.1.8)**

Um die Kontrolle und Reparatur zu erleichtern, bestehen die Abwasserleitungssysteme bei neuen Anlagen oder nach Nachrüstung z.B. aus

- Oberirdischen Rohrleitungen und oberirdischen Pumpen
 - Rohrleitungen in begehbaren Rohrkanälen, die für Kontroll- und Reparaturzwecke zugänglich sind.
10. **Es ist BVT, getrennte Kanalisationssysteme (siehe Abschnitt 12.1.8) einzusetzen für:**
 - Belastete Prozessabwässer
 - Potentiell belastetes Wasser aus Leckagen und anderen Anfallstellen, einschließlich Kühlwasser und dem Ablaufwasser von Anlagenflächen usw.
 - Unbelastetes Wasser.

11. Es ist BVT, die Abluft aus Entgasungssilos und Reaktorenlüftungen (siehe Abschnitt 12.1.9) mittels einer oder mehrerer der folgenden Techniken zu behandeln:

- Rückführung
- thermische Nachverbrennung
- katalytische Nachverbrennung
- Abfackeln (nur bei diskontinuierlich anfallenden Strömen).

In einigen Fällen kann auch der Einsatz von Adsorptionstechniken als BVT angesehen werden.

12. Es ist BVT, für die Behandlung der diskontinuierlich anfallenden Abgasen aus dem Reaktorsystem Fackelanlagen einzusetzen (siehe Abschnitt 12.1.11)

Das Abfackeln von diskontinuierlich bei den Reaktoren anfallenden Abgasen wird dann als BVT angesehen, wenn diese Abgase nicht in den Prozess zurückgeführt oder als Brennstoff eingesetzt werden können (siehe oben bei BVT 7).

13. Es ist BVT, soweit wie möglich Strom und Dampf aus Blockheizkraftwerken zu beziehen (siehe Abschnitt 12.1.11)

Die Kraft-Wärme-Kopplung wird gewöhnlich dann installiert, wenn die Anlage den erzeugten Dampf selbst nutzen kann oder abgenommen bekommt. Der erzeugte Strom kann entweder in der Anlage genutzt werden oder abgegeben werden.

14. Es ist BVT, bei Prozessen oder Anlagen, bei denen interne oder externe Abnehmer verfügbar sind, die Reaktionswärme durch Niederdruckdampferzeugung zurückzugewinnen (siehe Abschnitt 12.1.12).

15. Es ist BVT, die ggfs. bei Polymeranlagen anfallenden Abfälle zu verwerten (siehe Abschnitt 12.1.15)

Die Verwertung von potenziellen Abfällen ist der Deponierung vorzuziehen.

16. Es ist BVT, in Mehrproduktanlagen mit flüssigen Rohstoffen und Produkten Molchsysteme einzusetzen (siehe Abschnitt 12.1.16)

17. Es ist BVT, das Abwasser im Zulauf zur Abwasserbehandlung zwischenzuspeichern, um eine gleichmäßige Abwasserqualität zu erreichen (siehe Abschnitt 12.1.17)

Dies gilt für alle Prozesse, bei denen Abwasser anfällt, wie z.B. PVC und ESBR.

18. Es ist BVT, das Abwasser effektiv zu behandeln (siehe Abschnitt 12.1.18)

Die Abwasserbehandlung kann zentral oder in einer gesonderten, der Tätigkeit entsprechenden Anlage erfolgen. Je nach Beschaffenheit des Abwassers sind zusätzliche gesonderte Teilstrombehandlungen erforderlich.

13.2 BVT bei der Herstellung von Polyolefinen

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT (siehe Abschnitt 13.1) sind bei der Herstellung von Polyolefinen folgende BVT zu berücksichtigen.

1. Es ist BVT, bei Kolbenkompressoren in LDPE-Prozessen Monomere zurückzugewinnen (siehe Abschnitt 12.2.1), um sie :

- in den Prozess zurückzuführen und/oder
- in eine thermische Nachverbrennung zu führen.

2. Es ist BVT, Abgase aus den Extrudern zu erfassen (siehe Abschnitt 12.2.2)

Abgase aus der Extrusionsstufe (hintere Extruderdichtung) in der LDPE-Produktion haben einen hohen VOC-Gehalt. Durch Absaugen der Dämpfe aus der Extrusionsstufe wird die Emission von Monomeren verringert. Die Minderungsleistung beträgt >90%.

3. Es ist BVT, die Emissionen aus der Aufarbeitung und Lagerung zu vermindern (siehe Abschnitt 12.2.3)

Um die Emissionen aus der Aufarbeitung und Lagerung bei LDPE-Prozessen zu vermindern, ist folgendes BVT:

- Betreiben des Niederdruckabscheidebehälters bei möglichst niedrigem Druck, wie in Abschnitt 12.2.3.1 beschrieben, und/oder
- Wahl eines geeigneten Lösemittels, wie in Abschnitt 12.2.3.4 beschrieben und
- Entgasungsextrusion, wie in Abschnitt 12.2.3.5 beschrieben, oder
- Behandlung der Spülluft aus Entgasungskesseln wie in Abschnitt 12.2.3.6 . beschrieben.

Um die Emissionen aus der Aufarbeitung und Lagerung bei Niederdruck-Suspensionsprozessen zu vermindern, ist folgendes BVT:

- Einsatz von geschlossenen Systemen zur Stickstoffspülung, wie in Abschnitt 12.2.3.1 beschrieben, und
- Optimierung des Strippprozesses, wie in Abschnitt 12.2.3.2 beschrieben. Durch optimiertes Strippen wird der Monomergehalt in Polyolefinen, die mit Niederdruck-Suspensionsverfahren hergestellt werden (PP, HDPE), auf unter 25% gesenkt. Und
- Rückführung von Monomeren aus dem Strippprozess, wie in Abschnitt 12.2.3.2 beschrieben. Anstatt sie abzufackeln, werden die Monomere in den Produktionsprozess zurückgeführt. Pro Tonne Produkt können etwa 10 kg Monomer recycelt werden. Und .
- Kondensation des Lösemittels, wie in Abschnitt 12.2.3.3 beschrieben, und
- Wahl des Lösemittels entsprechend Abschnitt 12.2.3.4.

Um die Emissionen aus der Aufarbeitung und Lagerung bei Gasphasenprozessen (LLDPE, HDPE und PP) zu vermindern, ist folgendes BVT:

- Einsatz von geschlossenen Systemen zur Stickstoffspülung, wie in Abschnitt 12.2.3.1 beschrieben, und
- Wahl des Lösemittels und des Comonomers entsprechend Abschnitt 12.2.3.4 (nur LLDPE).

Um die Emissionen aus der Aufarbeitung und Lagerung bei der Herstellung von LLDPE durch Lösungspolymerisation zu vermindern, ist folgendes BVT:

- Kondensation des Lösemittels, wie in Abschnitt 12.2.3.3 beschrieben, und/oder
- Wahl des Lösemittels entsprechend Abschnitt 12.2.3.4 und
- Entgasungsextrusion wie in Abschnitt 12.2.3.5 beschrieben oder
- Behandlung der Spülluft aus Entgasungskesseln wie in Abschnitt 12.2.3.6 beschrieben.

4. Es ist BVT, den Reaktor bei möglichst hoher Polymerkonzentration zu fahren (siehe Abschnitt 12.2.4)

Durch die Erhöhung der Polymerkonzentration im Reaktor wird die Gesamtenergiebilanz des Produktionsprozesses verbessert.

5. Es ist BVT, geschlossene Kühlkreislaufsysteme einzusetzen (siehe Abschnitt 12.2.6)

6. Unter Berücksichtigung der BVT in den Abschnitten 13.1 und 13.2, werden mit den BVT bei der Herstellung von Polyolefinen folgende Emissions- und Verbrauchswerte verbunden:

LDPE	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-Werte
Verbrauch		
Monomerverbrauch	kg	1006
Direkter Energiebedarf [*]	GJ	Rohrreaktor: 2,88 – 3,24 ^{**} Autoklav 3,24 – 3,60
Primärenergiebedarf [*]	GJ	Rohrreaktor: 7,2 – 8,1 ^{**} Autoklav: 8,1 – 9,0
Wasserbedarf	m ³	1,7
Emissionen luftseitig		
Staubemission	g	17
VOC-Emission Neuanlagen Altanlagen	g	700 - 1100 1100 - 2100
Emissionen wasserseitig		
CSB-Emission	g	19 - 30
Abfälle		
Inerte Abfälle	kg	0,5
Gefährliche Abfälle	kg	1,8 – 3
1. Die direkte Energie bezeichnet die bezogene, eingespeiste Energie 2. Die Primärenergie ist der auf den Einsatz fossiler Brennstoffe rückberechnete Energieverbrauch. Für die Berechnung der Primärenergie wurden folgende Wirkungsgrade zu Grunde gelegt: Elektrischer Strom: 40 % und Dampf: 90 %. Die große Differenz zwischen dem direkten Energieverbrauch und dem Primärenergieverbrauch ist auf den hohen Stromanteil in LDPE-Prozessen zurückzuführen. 3. Berücksichtigt sämtliche Staubwerte wie von den Betreibern angegeben 4. VOC umfasst alle Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen einschließlich diffuser Emissionen. 5. Inerte Abfälle (zur Deponierung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t) 6. Gefährliche Abfälle (zur Behandlung oder Verbrennung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)		
* Nur bezogene Energie		
** Ohne eine potenzielle Gutschrift von 0 bis 0,72 GJ/t für Niederdruckdampf (abhängig von der Absatzmöglichkeiten für Niederdruckdampf).		

Table 13.3: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von LDPE

In Hinblick auf die wirtschaftliche Vertretbarkeit der oben aufgeführten BVT bei bestehenden Anlagen mit begrenzter Restlaufzeit wurde bei den VOC-Emissionen zwischen solchen Altanlagen und Neuanlagen unterschieden.

LDPE Copolymere	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-Werte
Verbrauch		
Monomerverbrauch	kg	1020
Direkter Energiebedarf	GJ	4,5
Primärenergiebedarf	GJ	10,8
	m ³	2,8
Emissionen luftseitig		
Staubemission	g	20
VOC-Emission	g	2000
Abfälle		
Inerte Abfälle	kg	1,3
Gefährliche Abfälle	kg	5
Die Herstellung von Hochdruckcopolymerisaten führt zu einem wesentlich höheren Energieverbrauch. Die Herstellung von Copolymeren mit hohem EVA-Anteil (18 Gew.%) kann die VOC-Emissionen um 1500 g/t erhöhen..		

Table 13.4: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von LDPE-Copolymeren.

Anmerkung: Die VOC- und CSB-Emissionen hängen von den unterschiedlichen Comonomeren und ihrem Gehalt ab und sind tendenziell höher als für LDPE angegeben.

	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-Werte
Verbrauch		
Monomerverbrauch	kg	1008
Direkter Energiebedarf	GJ	Neuanlagen 2,05 Altanlagen 2,05 – 2,52
Primärenergiebedarf	GJ	Neuanlagen 4,25 Altanlagen 4,25 – 5,36
Wasserbedarf	m ³	1,9
Emissionen luftseitig		
Staubemission	g	56
VOC-Emission Neuanlagen Altanlagen	g	300 - 500 500 - 1800
wasserseitige Emissionen		
CSB	g	17
Abfall		
Inerte Abfälle	kg	0,5
Gefährliche Abfälle	kg	3,1
<ol style="list-style-type: none"> Die direkte Energie bezeichnet die bezogene, eingespeiste Energie Die Primärenergie ist der auf den Einsatz fossiler Brennstoffe rückberechnete Energieverbrauch. Für die Berechnung der Primärenergie wurden folgende Wirkungsgrade zu Grunde gelegt: Elektrischer Strom 40 % und Dampf: 90 % Berücksichtigt sämtliche Staubwerte wie von den Betreibern angegeben. Die Staubemissionen stammen hauptsächlich aus der Pulvertrocknung vor Extrusion. VOC umfasst alle Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen einschließlich diffuser Emissionen Inerte Abfälle (zur Deponierung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t) Gefährliche Abfälle (zur Behandlung oder Verbrennung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t) 		

13.5: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von HDPE

LLDPE	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-Werte
Verbrauch		
Monomerverbrauch	kg	1015
Direkter Energiebedarf	GJ	Neuanlagen 2,08 Altanlagen 2,08 – 2,45
Primärenergiebedarf	GJ	Neuanlagen 2,92 Altanlagen 2,92 – 4,14
Wasserbedarf	m ³	1,1
Emissionen luftseitig		
Staub	g	11
VOC Neuanlagen Altanlagen	g	200 - 500 500 - 700
wasserseitige Emissionen		
CSB	g	39
Abfall		
Inerte Abfälle	kg	1,1
Gefährliche Abfälle	kg	0,8
<ol style="list-style-type: none"> 1. Die direkte Energie bezeichnet die bezogene Energie 2. Die Primärenergie ist der auf den Einsatz fossiler Brennstoffe rückberechnete Energieverbrauch. Für die Berechnung der Primärenergie wurden folgende Wirkungsgrade zu Grunde gelegt: Elektrischer Strom: 40 % und Dampf: 90 % 3. Berücksichtigt sämtliche Staubwerte wie von den Betreibern angegeben 4. VOC umfasst alle Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen einschließlich diffuser Emissionen. Die VOC-Emission ist abhängig von der Art des Comonomers (200 ppm bei Buten-1 und 500 ppm bei Okten- -1) 5. Inertert Abfall (zur Deponierung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t) 6. Gefährliche Abfälle (zur Behandlung oder Verbrennung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t) 		

Table 13.6: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von LLDPE

13.3 BVT bei der Herstellung von Polystyrol

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT (siehe Abschnitt 13.1) sind bei der Herstellung von Polystyrol folgende BVT zu berücksichtigen.

1. Es ist BVT, Emissionen aus der Lagerung zu vermindern (siehe Abschnitt 12.3)

Es ist BVT, eine oder mehrere der folgenden Techniken einzusetzen:

- Minimierung der Niveauunterschiede
- Gasausgleichsleitungen
- Schwimmdächer (nur Großtanks)
- Eingebaute Kondensatoren
- Erfassung von Entlüftungsabluft zur Behandlung.

2. Es ist BVT, alle Spülströme und Reaktorenlüftungen zu erfassen/verwerten (siehe Abschnitt 12.3)

Spülströme werden als Brennstoff genutzt oder mittels thermischer Nachverbrennung behandelt; sie können zur Wärmerückgewinnung und Dampferzeugung genutzt werden.

3. Es ist BVT, die Abluft aus der Pelletierung zu fassen und zu behandeln (siehe Abschnitt 12.3)

Normalerweise wird die aus der Pelletierung abgesaugte Luft zusammen mit der Reaktorabluft und der Spülluft behandelt. Dies gilt jedoch nur für GPPS- und HIPS-Verfahren.

4. Es ist BVT, bei EPS-Verfahren die Emissionen aus der Aufbereitung zu vermindern (siehe Abschnitt 12.3)

Es ist BVT, eine oder mehrere der folgenden Techniken einzusetzen:

- Dampfausgleichsleitungen
- Kondensatoren
- Erfassung von Entlüftungsluft zur weiteren Behandlung.

5. Es ist BVT, Emissionen aus dem Lösesystem in HIPS-Verfahren durch eine oder mehrere der folgenden Techniken zu vermindern (siehe Abschnitt 12.3)

Es ist BVT, eine oder mehrere der folgenden Techniken einzusetzen:

- Zyklone zur Abtrennung von Förderluft
- Pumpsysteme für hohe Konzentrationen
- kontinuierliche Löseanlagen
- Dampfausgleichsleitungen
- Erfassung von Entlüftungsluft zur weiteren Behandlung
- Kondensatoren.

6. Unter Berücksichtigung der BVT in den Abschnitten 13.1 und 13.3 mit den BVT bei der Herstellung von Polystyrol folgende Emissions- und Verbrauchswerte verbunden:

GPPS	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-WERTE
Luftseitige Emissionen		
Staub	g	20
VOC, gesamt	g	85
Wasserseitige Emissionen		
CSB	g	30
Abfiltrierbare Stoffe	g	10
Kohlenwasserstoffe, gesamt	g	1,5
Abwasser	t	0,8
Abschlammwasser aus Kühltürmen	t	0,5
Abfälle		
Gefährlich	kg	0,5
Nicht gefährlich	kg	2
Verbrauch		
Gesamtenergie	GJ	1,08
Styrol	t	0,985
Mineral öl	t	0,02
Kühlwasser (geschlossener Kreislauf)	t	50
Prozesswasser	t	0,596
Stickstoff	t	0,022
Verdünnungsmittel	t	0,001
Additive	t	0,005
1 Die wasserseitigen Emissionswerte gelten nach Behandlung. Die Abwasserbehandlung kann bei der Produktionsanlage oder zentral stattfinden. 2 Ohne Abschlammwasser aus Kühltürmen 3 Gefährliche Abfälle (zur Behandlung oder Verbrennung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t) 4 Inerte Abfälle (zur Deponierung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)		

Table 13.7: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von GPPS

HIPS	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-Werte
luftseitige Emission		
Staub	g	20
VOC, gesamt	g	85
wasserseitige Emission		
CSB	g	30
Abfiltrierbare Stoffe	g	10
Kohlenwasserstoffe, gesamt	g	1,5
Abwasser	t	0,8
Abschlammwasser aus Kühltürmen	t	0,6
Abfälle		
Gefährlich	kg	0,5
Nicht gefährlich	kg	3
Verbrauch		
Gesamtenergie	GJ	1,48
Styrol	t	0,915
Mineralöl	t	0,02
Kautschuk	t	0,07
Kühlwasser (geschlossener Kreislauf)	t	50
Prozesswasser	t	0,519
Stickstoff	t	0,010
Verdünnungsmittel	t	0,001
Additive	t	0,005
<p>1 Die wasserseitigen Emissionswerte gelten nach Behandlung. Die Abwasserbehandlung kann bei der Produktionsanlage oder zentral stattfinden.</p> <p>2 Ohne Abschlammwasser aus Kühltürmen</p> <p>3 Gefährliche Abfälle (zur Behandlung oder Verbrennung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)</p> <p>4 Inerte Abfälle (zur Deponierung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)</p>		

Table 13.8: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von HIPS

EPS	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-Werte
luftseitige Emissionen		
Staub	g	30
VOC einschließlich Pentan aus Punktquellen ¹	g	450 - 700
wasserseitige Emissionen		
CSB	g	
Feststoffe gesamt	g	
Kohlenwasserstoffe, gesamt	g	
Gelöste Feststoffe	g	0,3
Abwasser	t	5
Abschlammwasser aus Kühltürmen	t	1,7
Phosphat als P ₂ O ₅	g	
Abfälle		
Gefährlich	kg	3
Nicht gefährlich	kg	6
Verbrauch		
Gesamtenergie	GJ	1,8
Styrol	t	0,939
Pentan	t	0,065
Kühlwasser (geschlossener Kreislauf)	t	17
Prozesswasser	t	2,1
Stickstoff	t	0,01
Additive	t	0,03
¹ ohne Emissionen aus der Lagerung ² Die wasserseitigen Emissionswerte beziehen sich auf die Messung nach Behandlung. Die Abwasserbehandlung kann bei der Produktionsanlage oder zentral stattfinden. ³ Gefährliche Abfälle (zur Behandlung oder Verbrennung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t) ⁴ Inerte Abfälle (zur Deponierung) in Kilogramm pro Tonne Produkt (kg/t)		

Table 13.9: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte (BVT-Werte) für die Produktion von EPS

13.4 BVT bei der Herstellung von PVC

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT (siehe Abschnitt 13.1), sind bei der Herstellung von PVC folgende BVT zu berücksichtigen.

- 1. Es ist BVT, geeignete Lagereinrichtungen für den Ausgangsstoff VC zu benutzen, die so konstruiert und in Stand gehalten werden, dass Undichtheiten und damit einhergehende Luft-, Boden- und Wasserverunreinigungen vermieden werden (siehe Abschnitt 12.4.1)**

Es ist BVT, VC in

- Kühltanks bei atmosphärischem Druck oder
- Druckbehältern bei Umgebungstemperatur zu lagern.

Es ist BVT, VC-Emissionen zu vermeiden, indem die Tanks

- Mit gekühlten Rücklaufkondensatoren ausgerüstet werden und/oder
- an ein VC-Rückgewinnungssystem oder eine geeignete Abluftbehandlungsanlage angeschlossen werden.

- 2. Es ist BVT für VC, bei Entleerungsvorgängen Emissionen aus Verbindungsleitungen bzw. -stücken zu verhindern (siehe Abschnitt 12.4.2)**

Es ist BVT, eine der folgenden Techniken anzuwenden:

- Nutzung von Dampfausgleichsleitungen
- Evakuieren und Behandlung von VC aus Verbindungsleitungen vor dem Entkuppeln

- 3. Es ist BVT, die durch VC-Rückstände in den Reaktoren bewirkten Emissionen zu vermindern (siehe Abschnitt 12.4.3)**

Es ist BVT, eine geeignete Kombination der folgenden oder gleichwertigen Techniken einzusetzen:

- weniger häufiges Öffnen des Reaktors
- Entspannen des Reaktors durch Entlüftung zur VC-Rückgewinnung
- Ableitung von Flüssigkeiten in geschlossene Behälter
- Spülen und Reinigen des Reaktors mit Wasser
- Ableitung des Spülwassers in das Strippssystem
- Dampfreinigen und/oder Spülen des Reaktors mit Inertgas zur Entfernung von VC-Rückständen und Überführung der Gase in eine VC-Rückgewinnung.

- 4. Es ist BVT, die Suspension oder den Latex zu strippen, um niedrige VC-Gehalte im Produkt zu erhalten (siehe Abschnitt 0)**

Entscheidend für das Erreichen eines hohen Wirkungsgrades ist eine geeignete Kombination von Temperatur, Druck und Verweilzeit und ein möglichst hohes Verhältnis von freier Latexoberfläche zu Latexgesamtvolumen..

5. Für die Herstellung von PVC ist es BVT, eine Kombination aus

- Strippen
- Flockung und
- Biologischer Abwasserbehandlung (siehe Abschnitt 12.1.18) anzuwenden.

6. Es ist BVT, Staubemissionen beim Trocknungsprozess zu vermeiden (siehe Abschnitt 12.4.5)

Wegen der unterschiedlichen Partikelgröße bei Emulsions- und Suspensions-PVC werden verschiedene Techniken als BVT berücksichtigt:

- Es ist BVT, bei Emulsions-PVC Mehrfachschlauchfilter einzusetzen.
- Es ist BVT, bei Mikrosuspensions-PVC Schlauchfilter einzusetzen.
- Es ist BVT, bei Suspensions-PVC Zyklone einzusetzen.

7. Es ist BVT, VC-Emissionen aus der Rückgewinnung zu behandeln (siehe Abschnitt 12.4.6)

Es ist BVT, eine oder mehrere von den folgenden oder gleichwertigen Techniken einzusetzen:

- Absorption
- Adsorption
- Katalytische Nachverbrennung
- Verbrennung.

8. Es ist BVT, diffuse VC-Emissionen aus technischen Verbindungen und Dichtungen zu vermeiden und zu vermindern (siehe Abschnitt 12.4.7)

Die Emissionen werden durch eine entsprechende Betriebsweise, die Wahl einer wirksamen, "leckfreien" technischen Ausstattung, den Einbau von VC-Überwachungssystemen und durch regelmäßige Inspektionen zur Überprüfung der Dichtigkeit aller relevanten Dichtungen gering gehalten. Die Mess- und Reparaturprogramme sind Teil der Arbeitsschutz-, Sicherheits- und Umweltmanagementsysteme der Anlagen. Diese Maßnahmen sind auch notwendig, um die zum Schutz der Gesundheit der Belegschaft erforderlichen niedrigen Expositionswerte zu erreichen,

9. Es ist BVT, unbeabsichtigte VC-Emissionen aus Polymerisationsreaktoren zu vermeiden (siehe Abschnitt 12.4.8)

Es ist BVT, eine oder mehrere von folgenden oder gleichwertigen Techniken einzusetzen:

- Besondere Mess- und Regeltechnik für die Reaktorbeschickung und die Betriebsbedingungen
- chemische Inhibitoren, um die Reaktion zum Stillstand zu bringen
- Notkühlsystem für den Reaktor
- Notstrom für Rührwerke*
- Geregelte Notentlüftung in das VC-Rückgewinnungssystem.

(*) Notstromsysteme für Rührwerke sind nicht erforderlich, wenn der Katalysator nur in Wasser löslich ist.

10. Unter Berücksichtigung der BVT in den Abschnitten 13.1 und 13.4 mit den BVT bei der Herstellung von PVC folgende Emissions- und Verbrauchswerte verbunden:

PVC	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-Werte S-PVC	BVT-Werte E-PVC
Emissionen luftseitig			
VC, gesamt	g	18 - 45	100 - 500
PVC-Staub	g	10 - 40	50 - 200
Emissionen wasserseitig			
VC wasserseitig*	g	0.3 – 1,5	1 - 8
CSB**	g	50 - 480	
Abfiltrierbare Stoffe****	g	10	
Abfälle			
Gefährliche Abfälle***	g	10 - 55	25 - 75
* vor Endbehandlung ** nach Endbehandlung *** Feste Abfälle, die >0.1 % of VC enthalten **** Mit entsprechender Vorbehandlung werden hiermit nach Endbehandlung AOX-Werte von 1 - 12 g/t PVC erreicht, sowohl bei Standorten mit Herstellung von PVC ohne Vorprodukte oder integrierter EDC-, VC- und PVC-Herstellung.			

Table 13.10: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte für die Produktion von PVC

Abweichende Meinung

Auf Verlangen von drei Mitgliedstaaten wird bezüglich der in Table 13.10 angegebenen Werte die folgende abweichende Meinung festgehalten. Nach den in Abschnitt 5.3 enthaltenen Informationen sind die in Table 13.11 wiedergegebenen Werte als BVT anzusehen:

PVC	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-Werte S-PVC	BVT-Werte E-PVC
Emissionen luftseitig			
VC, gesamt	g	18 - 72	160 - 700

Table 13.11: Abweichende Meinung – VC-Emissionen in Verbindung mit den BVT

Der obere Wert der angegebenen Spanne gilt für kleine Produktionsstandorte. Der weite Bereich der BVT-Werte entspricht nicht einem unterschiedlichen Leistungsstand bei den BVT, sondern verschiedenartigen Produktpaletten. Alle BVT-Werte innerhalb der angegebenen Spanne beziehen sich auf Anlagen, bei denen in den Prozessen durchgehend BVT angewandt werden.

13.5 BVT bei der Herstellung von ungesättigten Polyestern

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT (siehe Abschnitt 13.1) sind bei der Herstellung von ungesättigten Polyestern folgende BVT zu berücksichtigen.

1. Es ist BVT, die Abgase zu behandeln (siehe Abschnitt 12.5.2)

Es ist BVT, eine oder mehrere von den folgenden oder gleichwertigen Techniken einzusetzen:

- Thermische Nachverbrennung
- Aktivkohle
- Glykolwäscher
- Sublimationsboxen.

2. Es ist BVT, das hauptsächlich durch die Reaktion anfallende Abwasser thermisch zu behandeln (siehe Abschnitt 12.5.2).

Das zur Zeit am meisten verbreitete Verfahren ist die gemeinsame Verbrennung von flüssigen Abfällen und Abgasen.

3. Unter Berücksichtigung der BVT in den Abschnitten 13.1 und 13.5 werden mit den BVT bei der Herstellung von ungesättigten Polyestern folgende Emissions- und Verbrauchswerte verbunden:

UP	Einheit	BVT-Wertebereich	
Verbrauchswerte			
Energie	GJ/t	2	3.5
Wasser	m ³ /t	1	5
Luftseitige Emissionen			
VOC luftseitig	g/t	40	100
CO luftseitig	g/t		50
CO ₂ luftseitig	kg/t	50	150
NO _x luftseitig	g/t	60	150
SO ₂ luftseitig	g/t	~ 0	100
Staub	g/t	5	30
Abfälle			
Gefährliche Abfälle zur externen Behandlung	kg/t		7

Table 13.12: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte für die Produktion von UP

13.6 BVT bei der Herstellung von ESBR

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT (siehe Abschnitt 13.1) sind bei der Herstellung von ESBR folgende BVT zu berücksichtigen.

1. **Es ist BVT, die Lagertanks der Anlage so auszulegen und zu warten, dass Leckagen und damit die Verunreinigung von Luft, Boden und Wasser verhindert werden (siehe Abschnitt 12.6.1)**

Es ist BVT, Butadien unter Eigendampfdruck in feuerfest ummantelten Kugelbehältern zu lagern, um die Gefahren bei Unterfeuerung zu minimieren.

Es ist BVT, Styrol mit Hilfe eines externen Wärmetauschers kühl zu lagern.

Es ist BVT, eine oder mehrere von den folgenden oder gleichwertige Techniken einzusetzen:

- Minimierung der Niveauänderungen (nur integrierte Anlagen),
- Gasausgleichsleitungen (nur benachbarte Tanks)
- Schwimmdächer (nur Großtanks)
- Kondensatoren für die Entlüftungsabluft
- Verbessertes Strippen von Styrol
- Fassung der Entlüftungsabluft zur externen Behandlung (gewöhnlich Verbrennung).

2. **Es ist BVT, diffuse Emissionen (flüchtiger Verbindungen) zu überwachen und zu minimieren (siehe Abschnitt 12.6)**

Es ist BVT, die folgenden oder gleichwertige Techniken einzusetzen:

- Überwachung von Flanschen, Pumpen, Dichtungen usw.,
- Vorbeugende Wartung
- Probenahme im geschlossenen System
- Anlagenerneuerung: mechanische Tandemdichtungen, Dichtungsventile, verbesserte Dichtungen.

3. **Es ist BVT, Abgase aus Prozessanlagen zur weiteren gemeinsamen Behandlung (normalerweise Verbrennung) zu erfassen (siehe Abschnitt 12.6)**

4. **Es ist BVT, Wasser im Kreislauf zu führen (siehe Abschnitt 12.6)**

5. **Es ist BVT, Abwasser biologisch oder mit gleichwertigen Verfahren zu behandeln (siehe Abschnitt 12.6)**

6. **Es ist BVT, das Volumen an gefährlichen Abfällen durch gute Trennung zu minimieren und sie zu sammeln und extern zu behandeln (siehe Abschnitt 12.6)**

7. **Es ist BVT, das Volumen an nichtgefährlichen Abfällen durch gutes Management und externes Recycling zu minimieren (siehe Abschnitt 12.6)**

8. Unter Berücksichtigung der BVT in den Abschnitten 13.1 und 13.6 sind mit den BVT bei der Herstellung von ESRB folgende Emissions- und Verbrauchswerte verbunden:

	Einheit	BVT-Werte
Emissionen luftseitig		
VOC,gesamt	g/t festes Produkt	170 - 370
Emissionen wasserseitig		
CSB	g/t	150 - 200

Table 13.13: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte für die Produktion von ESRB pro Tonne Produkt

13.7 BVT bei der Herstellung von lösungspolymerisierten butadienhaltigen Kautschuken

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT (siehe Abschnitt 13.1) sind bei der Herstellung von SBR die folgenden BVT zu berücksichtigen.

1. **Es ist BVT, mit einer oder beiden folgenden Techniken oder einer gleichwertigen Technik Lösemittel zu entfernen:**
 - Entgasungsextrusion
 - Dampfstrippen.

13.8 BVT bei der Herstellung von Polyamiden

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT (siehe Abschnitt 13.1) sind bei der Herstellung von Polyamiden folgende BVT zu berücksichtigen.

- 1. Es ist BVT, die Abgase aus der Polyamidproduktion durch Nasswäsche zu behandeln.**

13.9 BVT bei der Herstellung von Polyethylenterephthalatfasern

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT (siehe Abschnitt 13.1) sind bei der Herstellung von PET-Fasern folgende BVT zu berücksichtigen..

- 1. Es ist BVT, das Abwasser aus der PET-Produktion vor der Abgabe zur Kläranlage vorzubehandeln mit Verfahren wie**
 - Strippen
 - Kreislaufführung
 - oder gleichwertigen.

- 2. Es ist BVT, die Abgasströme aus der PET-Produktion mit katalytischer Nachverbrennung oder gleichwertigen Techniken zu behandeln.**

13.10 BVT bei der Herstellung von Viskosefasern

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT (siehe Abschnitt 13.1) sind bei der Herstellung von Viskosefasern folgende BVT zu berücksichtigen.

1. **Es ist BVT, die Spinnmaschinen einzuhausen (siehe Abschnitt 12.7.1)**
2. **Es ist BVT, die Abluft aus den Spinnstraßen durch eine Kondensation zu führen, um CS₂ abzuscheiden und zurück in den Prozess zu führen (siehe Abschnitt 12.7.2)**
3. **Es ist BVT, CS₂ aus Abluftströmen durch Adsorption an Aktivkohle rückzugewinnen (siehe Abschnitt 12.7.3)**

Je nach H₂S-Konzentration in der Abluft stehen verschiedene Verfahren für die adsorptive CS₂-Rückgewinnung zur Verfügung.

4. **Es ist BVT, Abluftentschwefelungsverfahren anzuwenden, die auf katalytischer Nachverbrennung mit H₂SO₄-Gewinnung basieren (siehe Abschnitt 12.7.4)**

Je nach Massenstrom und -konzentration stehen verschiedene Verfahren zur Oxidation schwefelhaltiger Abluft zur Verfügung.

5. **Es ist BVT, Sulfat aus Spinnbädern zurück zu gewinnen (siehe Abschnitt 12.7.5)**

Es ist BVT, Sulfat in Form von Na₂SO₄ aus dem Abwasser rückzugewinnen. Das Nebenprodukt ist wirtschaftlich verwertbar und kann verkauft werden.

6. **Es ist BVT, die Zn-Konzentration im Abwasser durch alkalische Fällung mit anschließender Sulfidfällung zu senken (siehe Abschnitt 12.7.6)**

Es ist BVT, 1,5 mg/l Zn zu erreichen.

Bei empfindlichen Wasserkörpern ist es BVT, 0,3 mg/l Zn zu erreichen.

7. **Es ist BVT, bei Einleitungen in empfindliche Gewässer Sulfat zuvor durch anaerobe Verfahren zu reduzieren (siehe Abschnitt 12.7.7)**

Sofern erforderlich, wird zur weitergehenden Verminderung Sulfat durch anaerobe Abwasserbehandlung zu H₂S reduziert.

8. **Es ist BVT, für die Verbrennung nicht gefährlicher Abfälle Wirbelschichtöfen einzusetzen (siehe Abschnitt 12.7.8) und dabei die Wärme zur Dampf- oder Energieerzeugung zurückzugewinnen.**

9. Unter Berücksichtigung der BVT in den Abschnitten 13.1 und 13.10 sind mit den BVT bei der Herstellung von Viskosestapelfasern folgende Emissions- und Verbrauchswerte verbunden:

Viskosestapelfasern	Einheit pro Tonne Produkt	BVT-Wertebereich	
Verbrauch pro Tonne Produkt			
Energie	GJ	20	30
Prozesswasser	m ³	35	70
Kühlwasser	m ³	189	260
Zellstoff	t	1,035	1,065
CS ₂	kg	80	100
H ₂ SO ₄	t	0,6	1,0
NaOH	t	0,4	0,6
Zn	kg	2	10
Spinnpräparation	kg	3	5
NaOCl	kg	0	50
Emissionen pro Tonne Produkt			
S luftseitig	kg	12	20
SO ₄ ²⁻ wasserseitig	kg	200	300
Zn wasserseitig	g	10	50
CSB	g	3000	5000
Abfälle			
Gefährliche Abfälle	kg	0,2	2
Lärm			
Lärm an der Anlagen-grenze	dB(A)	55	70

Table 13.14: Mit den BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte für die Produktion von Viskosestapelfasern

14 EMERGING TECHNIQUES

14.1 Catalytic heat regenerative process for H₂SO₄ recovery in viscose fibre production

Description

At this industrial prototype plant, 100000 Nm³/h of weakly loaded exhaust gas (about 2 g/Nm³ CS₂) from tyre yarn spinning and the after treatment are purged in the plant. The low concentrations of SO₂ prohibit autothermic combustion, so this plant works according to the principle of the heat regenerative catalysis. Thus, the heat of the absorption process is utilised for heating of the exhaust gases through ceramic storage masses in two alternately used reactors. After the heating, there is a direct oxidation to SO₃ on a noble metal catalyst at approximately 450 °C and a condensation on the other respective ceramic reactor.

A schematic view of the process is shown in Figure 14.1:

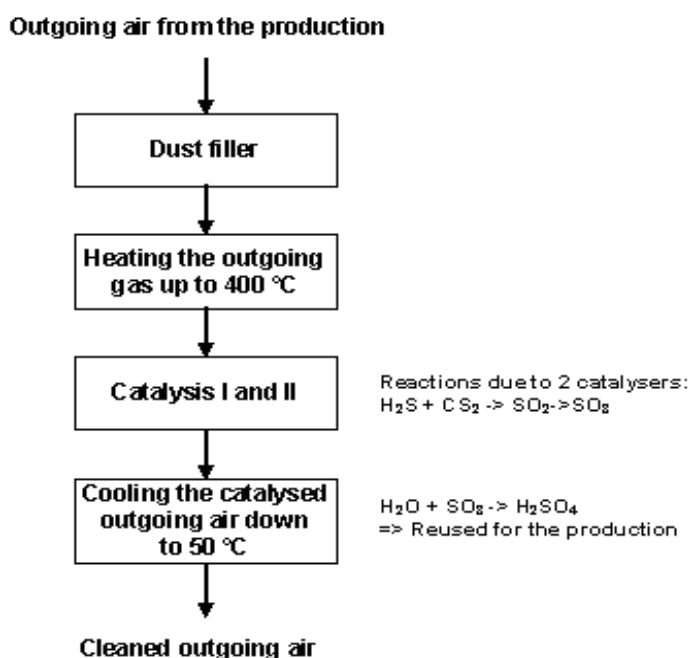


Figure 14.1: Desulphurisation and H₂SO₄ production with double catalysis [43, Glanzstoff]

Achieved environmental benefits

Reduction of CS₂ and H₂S emissions.

Cross-media effects

- increase of SO₂ emissions
- sulphuric acid is recycled back into the process.

Operational data

The residual emissions of SO_x (as SO₂) are about 180 mg/Nm³. Residual CS₂ is quoted with 45 mg/Nm³, and H₂S is not traceable in the exhaust gas.

Applicability

Especially applicable for low concentration off-gas streams.

Economics

No data available.

Driving force for implementation

Environmental, legal and economic reasons.

Example plants

Glanzstoff, AT

Reference literature

[30, UBA, 2004], [43, Glanzstoff]

15 CONCLUDING REMARKS

Timing of the work

The information exchange on Best Available Techniques for the Production of Polymers was carried out from 2003 to 2005. It took two years to collect the information, to draft this document and to develop this document based on the comments arising from two consultations and the final TWG meeting. Table 15.1 shows the milestones of the work.

Kick-off meeting	3 - 4 December 2003
First draft	September 2004
Second draft	April 2005
Final Technical Working Group meeting	24 - 27 October 2005

Table 15.1: Timing of the work for this document

Sources of information and development of this document

Some reports were elaborated prior to the kick-off meeting on purpose to provide targeted information for the development of this document. The reports were submitted by Plastics Europe, the industry association representing the majority of European polymer producers, and by Germany, Italy, and France. These documents can be considered building blocks for the first draft.

A big part of the information was obtained by visiting 12 production sites in Spain, Belgium, the Netherlands and Austria, usually organised and accompanied by one or more TWG members. Additionally, a wide variety of other sources provided information and examples of good practices. The sources include Industry and Member State shadow groups. Additionally, information so that two more chapters could be included in the second draft was provided by Plastics Europe and Austria.

Generally, the exchange of information was dominated by the input of industry associations.

This document was developed based on about 600 comments to the first draft and again about 600 comments to the second draft. Major discussion items at the final meeting were the BAT associated emission levels and the methodology on how they were derived from the data provided and the applicability of certain end-of-pipe technologies used to destroy VOC from the production processes.

Information provided

According to the complexity of the sector and as agreed at the kick-off meeting, this document cannot cover all production processes for polymers. This document focuses on the most important products or product families. Some important products such as polyoxymethylene or polycarbonate are not dealt with for lack of information submitted.

The wide ranges for emissions and consumptions in polyamide and PET production and processing depend on the specific product and these need to be assessed for further understanding in order to identify BAT associated emission and consumption levels.

Methodology for the determination of BAT associated emission and consumption levels

The current emission and consumption levels as provided by APME show a statistic approach, e.g. to set the BAT level at the performance of the top 25 or 50 % of installations. Where there was a technical justification for this approach, it was agreed by the TWG.

For solution polymerised rubbers containing butadiene, no technical justification could be agreed on. Therefore, no BAT associated emission and consumption levels could be identified.

Level of consensus

The information exchange process was successful and a high degree of consensus was achieved during and following the final meeting of the Technical Working Group. Only one split view was recorded. However, it has to be noted that increasing confidentiality concerns represented a considerable obstacle throughout the work.

Recommendations for future work

It is recommended to widen the scope of this document and to include more products and generic processes in a review. For this purpose, data collection and updating in the Member States should be carried out well in advance of the review process.

For the emission data from thermal oxidisers, the information should contain a statement explaining whether the emissions from the fuel used to operate them are included or not. In the case of data provided by APME in this document, these emissions are included.

Suggested topics for future R&D work

The EC is launching and supporting, through its RTD programmes, a series of projects dealing with clean technologies, emerging waste stream treatment and recycling technologies and management strategies. Potentially these projects could provide a useful contribution to future BREF reviews. Readers are therefore invited to inform the EIPPCB of any research results which are relevant to the scope of this document (see also the Preface of this document).

REFERENCES

- 1 APME (2002). "BAT Reference Document: Contribution by Industry".
- 2 APME (2002). "Best Available Techniques: Production of Polyethylene".
- 3 APME (2002). "Best Available Techniques: Production of Polystyrenes and Expandable Polystyrenes".
- 4 APME (2004). "Best Available Techniques: Production of Polyamides".
- 5 CEFIC (2003). "Best available Techniques, Production of unsaturated Polyesters".
- 7 California Energy Commission (1982). "Cogeneration Handbook".
- 8 European Commission (2003). "BREF on common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector", European Commission.
- 9 ECVM (2004). "Identification, measurement and control of fugitive emissions from process equipment leaks".
- 10 ECVM (2001). "ECVM reference method for the assessment of atmospheric emissions from gasholders (revision 2)".
- 12 Hiltcher, M., Smits (2003). "Industrial pigging technology", Wiley-VCH, 3-527-30635-8.
- 13 International Institute of Synthetic Rubber Producers, I. (2002). "Best Available Techniques: Production of Emulsion polymerised Styrene-Butadiene Rubber (ESBR)".
- 14 Winnacker-Kuechler (1982). "Chemische Technologie, Technology for organic compounds", Carl Hanser Verlag, Muenchen.
- 15 Ullmann (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH.
- 16 Stuttgart-University (2000). "Resource-sparing production of polymer materials", Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering.
- 18 Pfleiderer, W. (2004). "ZSK MEGAcoumpounders The polyolefin machines."
- 19 ESIG (2003). "Guide on VOC emissions management".
- 20 CIRFS, C. I. d. I. R. e. d. F. S. (2003). "Best Available Techniques: Polyester Fibre Technology".
- 21 G. Verrhiest, J.-M. B. (2003). "French contribution for the Kick-off meeting of the Technical Working Group for Best Available 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). "Roempp Chemie Lexikon", G. Thieme Verlag, 3137348102.
- 25 J. Brandrup and E. Immergut (1998). "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, 0 471 47936 5.

- 27 TWGComments (2004). "Comments made by the TWG on the first draft document. 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 Cross-linked Polyethylenes", Int. J. Polym. Anal. Charact., 8.
- 30 UBA, A. (2004). "Austrian Mini BREF Cellulose Fibres".
- 31 UBA, U. (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 document on Viscose fibres".
- 38 Plastics_Europe (2004). "An analysis of plastics consumption and recovery in Europe".
- 39 APME (2003). "Annual Report".
- 40 Fechiplast_Belgian_Plastics_Converters'_Association.
- 41 Lenzing-Technik.
- 42 International Institute of Synthetic Rubber producers (2004). "BAT Production of Solution Polymerised Rubber containing Butadiene".
- 43 Glanzstoff, A., Glanzstoff Austria.
- 46 TWGComments (2005). "Comments made by the TWG on the second draft document. Excel spreadsheet."
- 48 EPA (1989). Reference Method 21, "Determination of Volatile Organic Compounds Leaks".

GLOSSAR

ABS	polyacrylonitrile-butadiene-styrene		Polyacrylnitril-Butadien-Styrol
AC	alkali cellulose		Alkalicellulose
acid	proton donor. A substance that, more or less readily, gives off hydrogen ions in a water solution	Säure	Protonendonator. Ein Stoff, der in wässriger Lösung mehr oder weniger leicht Wasserstoffionen abgibt.
AH salt	organic salt obtained by the reaction of 1.6 hexamethylenediamine and 1.6 hexanedicarboxylic acid	AH-Salz	Durch Reaktion von 1.6-Hexamethylenediamin und 1.6-Hexandicarbonsäure erhaltenes organisches Salz
AOCI	adsorbable organic chlorine compounds	AOCI	Adsorbierbare organische Chlorverbindungen
AOX	adsorbable organic halogen compounds. The total concentration in milligrams per litre, expressed as chlorine, of all halogen compounds (except fluorine) present in a sample of water that are capable of being adsorbed on activated carbon	AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen. Die Gesamtkonzentration der in einer Wasserprobe enthaltenen, an Aktivkohle adsorbierbaren Halogenverbindungen (außer Fluorverbindungen), angegeben als Chlor in Milligramm pro Liter.
APE	alkyl phenol ethoxylates	APEO	Alkylphenoethoxylate
API separator	oil/water/sludge separator (developed by American Petroleum Institute)		Öl-/Wasser/-Schlammabscheider (entwickelt vom amerikanischen Petroleuminstitut)
Aquifer	a water-bearing layer of rock (including gravel and sand) that will yield water in usable quantity to a well or spring	Aquifer	Eine wasserführende Schicht im Gestein (einschließlich Kies und Sand), die ergiebig genug ist, um einen Brunnen oder eine Quelle zu speisen
Assimilative capacity	the ability of a natural body of water to receive waste waters or toxic materials without harmful effects and without damage to aquatic life	Natürliches Selbstreinigungsvermögen	Das Vermögen eines natürlichen Wasserkörpers, bis zu einer gewissen Kapazität Abwässer oder giftige Stoffe aufnehmen zu können, ohne dass erhebliche Beeinträchtigungen oder Schädigungen des aquatischen Lebens eintreten
ASA	acrylonitrile styrene acrylate		Acrylnitril-Styrol-Acrylat
Bactericide	a pesticide used to control or destroy bacteria	Bakterizid	Ein Pestizid, das zur teilweisen oder vollständigen Vernichtung von Bakterien eingesetzt wird
BAT	best available techniques	BVT	Beste verfügbare Techniken
BATAEL	Best available technique associated emission level		Mit den Besten Verfügbaren Techniken assoziierter Emissionswert
BCF	bulk continuous filament		Endlos Garn als Massenware
BF	batch wise flocculation		Batchweise Flockung
BFO	bunker fuel oil		Bunkerbrennöl, Bunkeröl
BFW	boiler feed-water to produce steam		Kesselspeisewasser zur Dampferzeugung
Biochemicals	chemicals that are either naturally occurring or identical to naturally occurring substances. Examples include hormones, pheromones and enzymes. Biochemicals function as pesticides through non-toxic, non-lethal modes of action, such as disrupting the mating pattern of insects, regulating growth or acting as repellants	Naturstoffe	Chemische Verbindungen, die entweder natürlich vorkommen oder mit natürlich vorkommenden Substanzen identisch sind. Zu den Beispielen gehören Hormone, Pheromone und Enzyme. Beim Einsatz als Pestizide wirken biochemische Stoffe auf ungiftige, nicht abtötende Weise, z.B. durch Störung des Paarungsschemas bei Insekten, durch Steuerung des Wachstums oder als Abschreckmittel.
Biodegradable	that can be broken down physically and/or chemically by micro-	Biologisch abbaubar	Die Eigenschaft, physikalisch und/oder chemisch durch Mikroorganismen oder

	organisms or other biological environments. For example, many chemicals, food scraps, cotton, wool and paper are biodegradable		andere biologische Systeme abgebaut werden zu können. Beispielsweise sind viele Chemikalien, Speisereste, Baumwolle, Wolle und Papier biologisch abbaubar.
BOD	biochemical oxygen demand: the quantity of dissolved oxygen required by micro-organisms in order to decompose organic matter. The unit of measurement is mg O ₂ /l. In Europe, BOD is usually measured after 3 (BOD ₃), 5 (BOD ₅) or 7 (BOD ₇) days	BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf : Die Menge an gelöstem Sauerstoff, die von Mikroorganismen für die Zersetzung von organischer Materie benötigt wird. Die Maßeinheit ist mg O ₂ /l. In Europa wird der BSB gewöhnlich nach 3 (BSB ₃), 5 (BSB ₅) oder 7 (BSB ₇) Tagen gemessen.
BPU	batch polymerisation unit		Batchpolymerisationsanlage
BR	Butadiene rubber		Butadienkautschuk
BREF	BAT reference document		BVT-Referenzdokument, BVT-Merkblatt
BTEX	benzene, toluene, ethylbenzene, xylene	BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
BTX	benzene, toluene, xylene	BTX	Benzol, Toluol, Xylol
CAS	chemical abstracts service	CAS	Chemical Abstracts Service
CCR	conradson carbon residue	CCR	Koksrückstand nach Conradson
CF	continuous flocculation		Kontinuierlich betriebene Flockung
CHP	cogeneration of heat and power		Kraft-Wärme-Kopplung
COD	chemical oxygen demand: the amount of potassium dichromate, expressed as oxygen, required to chemically oxidise at c. 150 °C substances contained in waste water.	CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf: Die Menge an Kaliumdichromat, als Sauerstoff angegeben, die benötigt wird, um Abwasserinhaltsstoffe bei ca. 150°C chemisch zu oxidieren.
Concarbon	Conradson carbon = the amount of carbon residue		Kohlenstoffgehalt nach Conradson = Menge an Koksrückstand
Cross-media effects	the calculation of the environmental impacts of water/air/soil emissions, energy use, consumption of raw materials, noise and water extraction (i.e. everything required by the IPPC Directive)	Medienübergreifende Auswirkungen (auf die Umwelt)	Die Berechnung der Umweltauswirkungen von wasser-/luft-/bodenseitigen Emissionen, Energieverbrauch, Rohstoffverbrauch, Lärm und Wasserentnahmen (d.h. entsprechend den Anforderungen der IVU-Richtlinie)
CSTR	continuous stirred tank reactor		Kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor
DAF	dissolved air flotation		Entspannungsflotation
DCPD	dicyclopentadiene		Dicyclopentadien
Diffuse emission	emissions arising from direct contact of volatile or light dusty substances with the environment (atmosphere, under normal operating circumstances). These can result from: <ul style="list-style-type: none"> inherent design of the equipment (e.g. filters, dryers...) operating conditions (e.g. during transfer of material between containers) type of operation (e.g. maintenance activities) or from a gradual release to other media (e.g. to cooling water or waste water) 	Diffuse Emissionen	Emissionen, die durch den direkten Kontakt von leichtflüchtigen Substanzen oder leichten Stäuben mit der Umwelt (Umgebungsluft, bei normalen Betriebsbedingungen) entstehen. Sie sind zurückzuführen auf <ul style="list-style-type: none"> die konstruktiven Eigenschaften der technischen Ausrüstung (z.B. Filter, Trockner...) die Betriebsbedingungen (z.B. während des Materialtransportes von einem Behälter zum anderen) die Art der Betriebsvorgänge (z.B. Instandhaltungsarbeiten) oder die allmähliche Freisetzung in andere Medien (z.B. Kühlwasser oder Abwasser)

Diffuse sources	sources of similar diffuse or direct emissions which are multiple and distributed inside a defined area	Diffuse Quellen	Die vielfachen Quellen von ähnlichen diffusen oder direkten Emissionen, die sich auf eine definierte Fläche verteilen
DMT	dimethyl terephthalate	DMT	Dimethylterephthalat
DS	dry solids (content). The mass of a material remaining after drying by the standard method of test	TS	Trockenmasse (Gehalt). Die Masse, die von einem Material nach Trocknung gemäß Standardtestmethode verbleibt
EC50	effect concentration 50. The concentration at which effects are observed in 50 % of the test population after administering a single dose. Effects include the immobilisation of daphnia, inhibition of growth, cell division or biomass production, or the production of chlorophyll by algae	EC50	Effektkonzentration 50. Entspricht der Konzentration nach einmaliger Zugabe, bei der bei 50% der Testpopulation eine Wirkung festgestellt wird. Diese Wirkung kann eine Hemmung der Beweglichkeit bei Daphnien oder des Wachstums, der Zellteilung beziehungsweise der Biomasseproduktion oder der Chlorophyllbildung bei Algen sein.
ECVM	the European Council of Vinyl Manufacturers		Europäischer Verband der Vinylhersteller
EDC	ethylene dichloride		Ethylendichlorid, Dichlorethan
Effluent	physical fluid (air or water together with contaminants) forming an emission	Abfluss	Fluid (Luft oder Wasser mit Verunreinigungen), das eine Emission darstellt
EG	ethylene glycol		Ethylenglycol
EI catalyst	Ester interchange catalyst		Umesterungskatalysator
EIPPCB	European IPPC Bureau		Europäisches Büro zur Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzungen
Emerging techniques	Potential future BAT	Techniken in Entwicklung	Potenzielle zukünftige BVT
Emission	the direct or indirect release of substances, vibrations, heat or noise from individual or diffuse sources in the installation into the air, water or land	Emission	Die direkte oder indirekte Freisetzung von Stoffen, Erschütterungen, Wärme oder Lärm von einzelnen oder diffusen Quellen einer Anlage in die Luft, das Gewässer oder den Boden.
BAT AEL	Emissions and consumptions which are achievable using BAT		Emissions- und Verbrauchswerte, die durch Einsatz der BVT erreicht werden können
Emission limit values	the mass, expressed in terms of certain specific parameters, concentration and/or level of an emission, which may not be exceeded during one or more periods of time	Emissionsgrenzwerte	Die in Form bestimmter Parameter angegebene Menge, die Konzentration und/oder die Größe einer Emission, die während eines oder über mehrere Zeitintervalle nicht überschritten werden darf
Emulsifier	substance which stabilises an emulsion	Emulgator	Stoff, der Emulsionen stabilisiert
End-of-pipe technique	a technique that reduces final emissions or consumptions by some additional process but does not change the fundamental operation of the core process. Synonyms: "secondary technique", "abatement technique". Antonyms: "process-integrated technique", "primary technique" (a technique that in some way changes the way in which the core process operates thereby reducing raw emissions or consumptions)	Behandlungsverfahren	Eine Technik, bei der die Umweltbelastung oder der Ressourcenverbrauch durch ein zusätzliches Verfahren vermindert wird, aber die grundsätzliche Betriebsweise des Produktionsprozesses im Kern nicht verändert wird. Synonyme: "sekundäre/additive Maßnahmen", "Minderungstechniken". Gegenteil: "Produktionsintegrierte Techniken", "Primärmaßnahmen" (Techniken, die auf irgendeine Weise den Betrieb des Produktionsprozesses im Kern verändern, um so den Verbrauch oder die Emissionen am Anfallort zu vermindern)

EOP	end-of-pipe		Abkürzung von End-of-pipe technique (s.o.)
EP	electrostatic precipitator		Elektrofilter
EPDM	ethylene-propylene-diene rubber		Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPS	expandable polystyrene	EPS	Schäumbares Polystyrol
EPVC	Emulsion PVC	EPVC	Emulsions-PVC
ESBR	emulsion polymerised styrene butadiene rubber		Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschuk
EVA	Ethylene-vinylacetate	EVA	Ethylvinylacetat-Copolymer
Existing installation	an installation in operation or, in accordance with legislation existing before the date on which this Directive is brought into effect, an installation authorised or in the view of the competent authority the subject of a full request for authorisation, provided that that installation is put into operation no later than one year after the date on which this Directive is brought into effect	Bestehende Anlage (i.S. IVU-RL)	eine Anlage, die in Betrieb ist oder die im Rahmen der vor Beginn der Anwendung dieser Richtlinie bestehenden Rechtsvorschriften zugelassen worden oder nach Ansicht der zuständigen Behörde Gegenstand eines vollständigen Genehmigungsantrags gewesen ist, sofern die zuletzt genannte Anlage spätestens ein Jahr nach dem Beginn der Anwendung dieser Richtlinie in Betrieb genommen wurde
FB	fluidised bed		Wirbelbett
FDY	Fully drawn yarn		Vollverstrecktes Garn
FOY	Fully oriented yarn		Voll orientiertes/kristallisiertes Garn
Fugitive emission	emission caused by non-tight equipment/leak: emission into the environment resulting from a gradual loss of tightness from a piece of equipment designed to contain an enclosed fluid (gaseous or liquid), basically caused by a difference of pressure and a resulting leak. Examples of fugitive emissions: leak from a flange, a pump, a sealed or tightened equipment, etc...	Leckverlust/diffuse Emissionen	Emission, die auf undichte Apparaturen/ Undichtigkeiten zurückzuführen sind: Umweltbelastung, die durch die letztendlich auf eine Druckdifferenz und eine dadurch bewirkte Undichtigkeit zurückzuführende allmählich abnehmende Dichtheit eines Anlagenteils bewirkt wird, der nach Zweckbestimmung ein Fluid enthält und umschließt. Beispiele für Leckverluste: Leckverluste aus einem Flansch, einer Pumpe, einer abgedichteten oder festgezogenen Apparatur usw.
GDP	gross domestic product	BSP	Bruttosozialprodukt
GPPS	general purpose polystyrene		Allzweckpolystyrol
HDPE	high density polyethylene		Polyethylen hoher Dichte
HFO	heavy fuel oil		Schweröl
HIPS	high impact polystyrene		Schlagzähes Polystyrol
HP	high pressure		Hochdruck
HPS	high pressure separator		Hochdruckabscheider
HTM	heat transfer medium		Wärmeträger
HVAC	heat/ventilation/air condition		Heizung /Lüftung/Klimatisierung
HVU	high vacuum unit. Production unit (step in the production line) which operates under high vacuum		Hochvakuumanlage. Teil der Produktionslinie, der unter Hochvakuum betrieben wird.
IBC	intermediate bulk container		Großpackmittel (z.B. für Transportzwecke)
IEF	Information Exchange Forum (informal consultation body in the framework of the IPPC Directive)		Arbeitsgruppe zum Informationsaustausch (informelles Beratungsgremium im Rahmen der IVU-Richtlinie)
Immission	occurrence and level of polluting substance, odour or noise in the environment	Immission	Auftreten und Höhe von Schadstoffen, Gerüchen oder Lärm in der Umwelt
Installation	a stationary technical unit where one or more activities listed in Annex I of IPPC Directive are carried out,	Anlage	eine ortsfeste technische Einheit, in der eine oder mehrere der in Anhang I der IVU-Richtlinie genannten Tätigkeiten

	and any other directly associated activities which have a technical connection with the activities carried out on that site and which could have an effect on emissions and pollution		sowie andere unmittelbar damit verbundene Tätigkeiten durchgeführt werden, die mit den an diesem Standort durchgeführten Tätigkeiten in einem technischen Zusammenhang stehen und die Auswirkungen auf die Emissionen und die Umweltverschmutzung haben können
IPPC	integrated pollution prevention and control	IVU	Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
IPS	impact polystyrene		Schlagzähes Polystyrol
IV	intrinsic viscosity		Intrinsische Viskosität
LDAR	leak detection and repair programme		Lecksuch- und Reparaturprogramm
LDPE	low density polyethylene		Polyethylen niederer Dichte
LLDPE	linear low density polyethylene		Lineares Polyethylen niederer Dichte
LOEC	lowest observed effect concentration. The lowest experimentally determined concentration of a test substance at which adverse effects can be observed		Niedrigste beobachtete Effektkonzentration. Niedrigste Konzentration einer Testsubstanz, bei der noch eine schädliche Wirkung beobachtet werden kann.
LP	low pressure		Niederdruck
LPS	low pressure separator		Niederdruckabscheider
LTD	low temperature drying		Niedrigtemperaturtrocknung
LVO	large volume organic chemicals (BREF)		Organische Grundchemikalien (BVT-Referenzdokument)
MDI	methylene diphenyl diisocyanate		Methylendiphenyldiisocyanat
MDPE	medium density polyethylene		Polyethylen mittlerer Dichte
Median	the value below which 50% of the cases fall	Median	Der Zahlenwert, der von 50% der Werte eines Datenkollektivs unterschritten wird
MEG	monoethylene glycol		Monoethylglycol
MF	membrane filtration		Membranfiltration
MFI	melt flow index		Schmelzindex
Micelles	aggregate of surfactant molecules dispersed in a liquid colloid	Mizellen	Die in einer Flüssigkeit (meist Wasser) dispergierten Assoziationskolloide (Aggregate) von oberflächenaktiven Verbindungen
MLSS	mixed liquor suspended solids. The concentration of suspended solids in activated sludge mixed liquor, expressed in milligrams per litre. Commonly used in connection with activated sludge aeration units		Schlammkonzentration.. Die Konzentration an suspendierten Feststoffen von Belebtschlamm in Abwasser, angegeben in Milligramm pro Liter. Häufig Anwendung bei Belebungsbecken.
MMD	molar mass distribution		Molmassenverteilung

Monitoring	process intended to assess or to determine the actual value and the variations of an emission or another parameter, based on procedures of systematic, periodic or spot surveillance, inspection, sampling and measurement or other assessment methods intended to provide information about emitted quantities and/or trends for emitted pollutants	Überwachung	Verfahren, das die Erfassung oder Bestimmung des aktuellen Wertes und der Streuung einer Emission oder eines anderen Parameters bezweckt, mit definierten Verfahrensweisen zur systematischen, regelmäßigen oder stichprobenartigen Kontrolle, Inspektion, Beprobung und Messung oder anderen Erfassungsmethoden, die darauf abzielen, Informationen über die emittierten Mengen und/oder zeitliche Entwicklungen von Schadstoffen zu erhalten.
Multi-media effects	see cross-media effects		Siehe medienübergreifende Auswirkungen
MWD	molecular weight distribution		Molekülmassenverteilung
n/a	not applicable OR not available (depending on the context)		Nicht anwendbar oder nicht verfügbar (je nach Kontext)
n/d	no data		Keine Angaben
Naphthenes	hydrocarbons containing one or more saturated rings of 5 or 6 carbon atoms in their molecules, to which paraffinic-type branches are attached (adjective: naphthenic).	Naphthene	Kohlenwasserstoffe, deren Moleküle einen oder mehrere gesättigte Ringe mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und paraffinartigen Seitenketten enthalten (Adjektiv: naphthenisch)
NBR	nitrile-butadiene rubber		Nitril-Butadien-Kautschuk
N-Kj	nitrogen analysed by Kjeldahl method		Gebundener Stickstoff, bestimmt mit Kjeldahl-Verfahren
NMMO	N-methyl-morpholine-N-oxide	NMMO	N-Methylmorpholin-N-Oxid
NOAC	no observed acute effect concentration		Höchste Konzentration eines Stoffes, die keine erkennbare akute Wirkung an Versuchsorganismen zeigt
NOEC	no observed effect concentration		Höchste Konzentration eines Stoffes, die keine erkennbare Wirkung an Versuchsorganismen zeigt
Operator	any natural or legal person who operates or controls the installation or, where this is provided for in national legislation, to whom decisive economic power over the technical functioning of the installation has been delegated	Betreiber	Jede natürliche oder juristische Person, die die Anlage betreibt oder besitzt oder - sofern in den nationalen Rechtsvorschriften vorgesehen - die ausschlaggebende wirtschaftliche Verfügungsmacht über den technischen Betrieb der Anlage übertragen worden ist.
PA	polyamide	PA	Polyamid
PBT	polybutylene terephthalate	PBT	Polybutylenterephthalat
PBu	polybutadiene	PBu	Polybutadien
PC	polycarbonate	PC	Polycarbonat
PE	polyethylene	PE	Polyethylen
PEEK	polyetheretherketone	PEEK	Polyetheretherketon
PE-HD	polyethylene, high density	PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PEI	polyetherimide	PEI	Polyetherimid
PE-LD	polyethylene, low density	PE-LD	Polyethylen niederer Dichte
PE-LLD	polyethylene, linear low density	PE-LLD	Lineares Polyethylen niederer Dichte
PEN fibres	Polyethylene naphthalate fibres	PEN	Polyethylenaphthalat-Fasern
PES	polyethersulphone	PES	Polyethersulfon
PET	polyethylene terephthalate	PET	Polyethylenterephthalat
PFR	plug flow reactor		Idealer Rohrreaktor
PI	polyimide	PI	Polyimid
PI	process-integrated		prozessintegriert
PLA	Polylactic acid		Polymilchsäure

PMMA	polymethyl methacrylate	PMMA	Polymethylmethacrylat
Pollutant	individual substance or group of substances which can harm or affect the environment	Schadstoff	Einzelstoff oder Stoffgruppe, der/die umweltschädlich oder umweltrelevant ist
POM	polyoxymethylene (polyacetal)	POM	Polyoxymethylen (Polyacetal)
PP	polypropylene	PP	Polypropylen
PPO	polyphenylene oxide	PPO	Polyphenylenoxid
PPS	polyphenylene sulphide	PPS	Polyphenylensulfid
Primary measure/technique	a technique that in some way changes the way in which the core process operates thereby reducing raw emissions or consumptions (see end-of-pipe technique)	Primärmaßnahme/-technik	Eine Technik, die den Betrieb des Produktionsprozesses im Kern verändert, um so den Verbrauch oder die Emissionen am Anfallort zu vermindern (siehe end-of-pipe-technique)
PS	polystyrene	PS	Polystyrol
PTA	polyterephthalic acid	PTS	Polyterephthalsäure
PTFE	polytetrafluoroethylene	PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	polyurethane	PUR	Polyurethan
PVA	polyvinyl acetate	PVA	Polyvinylacetat
PVC	polyvinyl chloride	PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	polyvinylidene chloride	PVDC	Polyvinylidenchlorid
PVDF	polyvinylidene fluoride	PVDF	Polyvinylidenfluorid
SAN	polystyrene-acrylonitrile	SAN	Polystyrol-Acrylnitril-Copolymer
SBC	Styrenic block copolimer	SBC	Styrol-Blockcopolymer
SBR	styrene butadiene-rubber	SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SBS	styrene butadiene styrene	SBS	Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer
SEBS	Styrene-ethylene- butylene-styrene	SEBS	Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymer
Secondary measure/technique	see end-of-pipe technique	Sekundärmaßnahme/-technik	Siehe end-of-pipe technique
SEPS	Styrene-ethylene-propylene-styrene		Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol-Blockcopolymer
SIS	styrene isoprene styrene	SIS	Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymer
SM	styrene monomer		Styrol (Monomer)
SMA	polystyrene-maleic anhydride		Polystyrol-Maleinsäureanhydrid
SME	small and medium enterprise(s)	KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
Specific emission	emission related to a reference basis, such as production capacity, or actual production (e.g. mass per tonne or per unit produced)	Spezifische Emission	Auf eine Bezugsmenge wie z.B. die Produktionskapazität oder aktuelle Produktionsmenge bezogene Emissionsangabe (z.B. Masse pro Tonne Produkt oder pro Produkteinheit)
S-PVC	suspension PVC	S-PVC	Suspensions-PVC
SS	suspended solids (content) (in water) (see also TSS)	AFS	Gehalt an suspendierten/abfiltrierbaren Feststoffen (im Wasser) (siehe auch TSS)
SSBR	solution styrene butadiene rubber		Lösungs-Styrolbutadienkautschuk
STR	stirred tank reactor		Rührkessel
Surfactant	Substance that reduces the surface tension of a liquid, used in detergents, wetting agents and foaming agents	Oberflächenaktive Substanz Tensid	Stoff, der die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit herabsetzt; eingesetzt in Waschmitteln, Netzmitteln und Schäumen
SV	solution viscosity (SV)		Lösungviskosität
SWS	sour water stripper		Saurer Wasserwäscher
TBC	4-tert-butylcatechol	TBC	4-tert-Butylcatechol
TFC	totally free of chlorine		Vollkommen chlorfrei
THF	tetrahydrofuran	THF	Tetrahydrofuran
TOC	total organic carbon – a measure of	TOC	Organischer Gesamtkohlenstoff – ein

	organic compounds in waste waters. Does not include other reducing agents in the determination (unlike CODCr). The European standard method for total organic carbon (TOC) is: EN 1484		Maß für die organischen Verbindungen in Abwässern. Beinhaltet im Bestimmungsverfahren keine weiteren Reduktionsmittel (im Gegensatz zu CSB-Cr). Die europäische Standardmethode für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs (TOC) ist die EN 1484.
TMEDA	tetramethyl ethylenediamine	TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TPA	terephthalic acid	TPS	Terephthalsäure
TS	total solids (content). Solid content before drying of the material	TS	Trockensubstanz(gehalt). Feststoffgehalt vor Trocknung des Probematerials.
TSS	total suspended solids (content) (in water) (see also SS)		Gesamtgehalt an suspendierten Feststoffen (in Wasser) (siehe auch SS/AFS)
TWG	technical working group		Technische Arbeitsgruppe
UP	unsaturated polyester		Ungesättigter Polyester
USEPA	United States Environmental Protection Agency		Umweltbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika
UV	ultraviolet	UV	Ultraviolett
VDI	Verein Deutscher Ingenieure	VDI	Verein Deutscher Ingenieure
V.I.	viscosity index	VI	Viskositätsindex
VA	vinylacetate	VA	Vinylacetat
VCM	vinyl chloride monomer	VC	Vinylchlorid (als Monomer)
VKE	Verband Kunststoffherzeugende Industrie	VKE	Verband Kunststoffherzeugende Industrie
VOC	volatile organic compounds in this document mean any organic compound having at 293.15 K a vapour pressure of 0.01 kPa or more, or having a corresponding volatility under the particular condition of use		In diesem Text werden mit "flüchtigen organischen Verbindungen" alle organischen Verbindungen bezeichnet, die bei 293.15 K einen Dampfdruck von mindestens 0,01 kPa oder eine entsprechende Flüchtigkeit unter den jeweiligen Einsatzbedingungen aufweisen.
WHB	waste heat boiler		Abwärmekessel
WWTP	waste water treatment plant		Abwasserbehandlungsanlage, Kläranlage

COMMON UNITS, MEASUREMENTS AND SYMBOLS

TERM	MEANING
atm	normal atmosphere (1 atm = 101325 N/m ²)
bar	bar (1.013 bar = 1 atm)
°C	degree Celsius
cgs	centimetre gram second. A system of measurements now largely replaced by SI.
cm	centimetre
cSt	centistokes = 10 ⁻² stokes
d	day
g	gram
GJ	gigajoule
Hz	hertz
h	hour
ha	hectare (10 ⁴ m ²)
J	joule
K	kelvin (0 °C = 273.15 K)
kA	kiloamp(ere)
kcal	kilocalorie (1 kcal = 4.19 kJ)
kg	kilogram (1 kg = 1000 g)
kJ	kilojoule (1 kJ = 0.24 kcal)
kPa	kilopascal
kt	kilotonne
kWh	kilowatt-hour (1 kWh = 3600 kJ = 3.6 MJ)
l	litre
m	metre
m ²	square metre
m ³	cubic metre
mg	milligram (1 mg = 10 ⁻³ gram)
MJ	megajoule (1 MJ = 1000 kJ = 10 ⁶ joule)
mm	millimetre (1 mm = 10 ⁻³ m)
m/min	metres per minute
Mt	megatonne (1 Mt = 10 ⁶ tonne)
Mt/yr	megatonnes per year
mV	millivolts
MW _e	megawatts electric (energy)
MW _{th}	megawatts thermal (energy)
ng	nanogram (1 ng = 10 ⁻⁹ gram)
Nm ³	normal cubic metre (101.325 kPa, 273 K)
Pa	pascal
ppb	parts per billion
ppm	parts per million (by weight)
ppmv	parts per million (by volume)
s	second
t	metric tonne (1000 kg or 10 ⁶ gram)
t/d	tonnes per day
t/yr	tonne(s) per year
V	volt
vol-%	percentage by volume. (Also % v/v)
W	watt (1 W = 1 J/s)
wt-%	percentage by weight. (Also % w/w)
yr	year
~	around; more or less

ANNEXES