	<p>Seminarium na temat „Możliwości ograniczania emisji dioksyn w sektorze metalurgicznym w Polsce” <i>(Warszawa, 21 marca 2005 r.)</i></p>	R.1
---	---	-----

Projekt
18.03.2005

**Duńska Agencja Ochrony Środowiska
COWI Consulting Engineers and Planners AS
Instytut Ochrony Środowiska**

MOŻLIWOŚCI OGRANICZANIA EMISJI DIOKSYN W SEKTORZE METALURGICZNYM W POLSCE

Projekt roboczy nie do cytowania i powielania

Warszawa, 2005 r.

Spis treści

	Str.
1. STRESZCZENIE.....	4
2. WPROWADZENIE.....	4
2.1. Podstawa formalna projektu	4
2.2. Uwarunkowania krajowe	4
2.3. Charakterystyka dioksyn i furanów.....	6
2.4. Emisja dioksyn i furanów	7
2.5. Charakterystyka sektora metalurgicznego	11
2.5.1. Metalurgia metali żelaznych	12
2.5.2. Metalurgia metali nieżelaznych	13
2.6. Cele i zakres projektu	15
3. ANALIZA EMISJI DIOKSYN Z SEKTORA METALURGII.....	16
3.1. Wybór zakładów i instalacji.....	16
3.1.1. Hutnictwo żelaza i stali	16
3.1.3. Hutnictwo aluminium	17
3.1.4. Hutnictwo cynku.....	17
3.1.5. Instalacje.....	18
3.2. Metodologia poboru próbek i analiz	18
3.2.1. Opis metodyki oznaczania PCDD i PCDF.....	18
3.2.2. Obliczanie stężenia poszczególnych kongenerów PCDD/F/PCB oraz HCB	20
3.2.3. Obliczanie sumarycznej wartości PCDD/F.....	22
3.2.4. Obliczanie sumarycznej wartości stężenia PCB	23
3.2.5. Walidacja metod	24
3.3. Uzyskane wyniki	25
3.4. Podsumowanie i dyskusja	26
4. INWENTARYZACJA EMISJI I UWOLNIENI PCDD/F Z SEKTORA METALURGICZNEGO	30
4.1. Wskaźniki emisji dla wybranych branż przemysłu i technologii.....	30
4.2. Inwentaryzacja emisji dioksyn i furanów	32
4.2.1. Inwentaryzacja w odniesieniu do produkcji metali żelaznych.....	33
4.2.2. Inwentaryzacja w odniesieniu do produkcji metali nieżelaznych	37
4.2.3. Inwentaryzacja w odniesieniu do pozostałych kategorii źródeł i mediów.....	37
5. WYBRANE METODY REDUKCJI EMISJI.....	41
5.1. Metodologia	42
5.2. Przegląd zakładów.....	42
5.2.1. Spiekalnia rudy żelaza.....	42
5.2.1.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	44
5.2.1.2. Pierwotne metody	45
5.2.1.3. Wtórne metody.....	45
5.2.1.3.1. <i>Ogólne wtórne metody dla spiekalni</i>	45
5.2.1.3.2. <i>Wtórne metody dla badanej spiekalni</i>	46
5.2.1.4. Analiza kosztów	46
5.2.2. Instalacja do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym.....	47

5.2.2.1.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	48
5.2.2.1.1.	<i>Emisja PCDD/PCDF z instalacji elektrycznego pieca łukowego</i>	49
5.2.2.2.	Pierwotne metody	50
5.2.2.3.	Wtórne metody.....	50
5.2.2.3.1.	<i>Ogólne wtórne metody</i>	50
5.2.2.3.2.	<i>Wtórne metody dla badanej instalacji</i>	51
5.2.2.4.	Analiza kosztów	51
5.2.3.	Odlewnia z żeliwnikiem z gorącym dmuchem	53
5.2.3.1.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	54
5.2.3.2.	Pierwotne metody	55
5.2.3.3.	Wtórne metody.....	55
5.2.3.3.1.	<i>Wtórne metody dla żeliwnika z gorącym dmuchem</i>	55
5.2.3.3.2.	<i>Wtórne metody dla odlewni</i>	56
5.2.3.4.	Analiza kosztów	56
5.2.4.	Instalacja do wtórnego wytapiania aluminium w piecu indukcyjnym	57
5.2.4.1.	Podstawy emisji PCDD/PCDF w instalacjach do wtórnego wytapiania aluminium ..	57
5.2.4.1.1.	<i>Uwagi ogólne</i>	57
5.2.4.1.2.	<i>Charakter emisji</i>	57
5.2.4.1.3.	<i>Metody redukcji emisji PCDD/PCDF</i>	58
5.2.4.2.	Instalacja do wtórnego wytopu aluminium w piecu indukcyjnym.....	59
5.2.4.3.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	60
5.2.4.4.	Pierwotne metody	60
5.2.4.5.	Wtórne metody.....	60
5.2.4.6.	Analiza kosztów.....	63
5.2.5.	Instalacja do pierwotnej produkcji cynku z katod cynkowych.....	63
5.2.5.1.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	64
5.2.5.2.	Proponowane metody	64
5.2.6.	Instalacja do wtórnego wytapiania aluminium.....	65
5.2.6.1.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	65
5.2.5.2.	Pierwotne metody	65
5.2.5.3.	Wtórne metody.....	66
5.2.5.4.	Analiza kosztów	67
6.	WNIOSKI	68
	LITERATURA	69

1. STRESZCZENIE

(Streszczenie będzie uzupełnione w wersji końcowej raportu)

2. WPROWADZENIE

2.1. Podstawa formalna projektu

Projekt, w ramach którego opracowano niniejszy raport, został sfinansowany przez Duńską Agencję Ochrony Środowiska (DANCEE). Prace objęte projektem były koordynowane przez duńską firmę konsultingową Consulting Engineers and Planners AS (COWI). Podstawą realizacji projektu były umowy cząstkowe zawarte między COWI a Instytutem Ochrony Środowiska (IOŚ), Politechniką Krakowską (PK) i Akademią Górniczo-Hutniczą (AGH).

Wyżej wspomniane umowy zostały zawarte za zgodą i na wniosek Ministra Środowiska, w imieniu którego rolę krajowego koordynatora projektu pełnił Instytut Ochrony Środowiska. Instytut był także wykonawcą prac w zakresie weryfikacji wskaźników emisji i inwentaryzacji emisji dioksyn z sektora metalurgicznego. W celu monitorowania postępu prac objętych projektem został powołany przez Ministra Środowiska Komitet Sterujący.

Niniejszy raport został przygotowany na podstawie raportów cząstkowych opracowanych przez Autorów poszczególnych zadań:

- rozdział 2 – dr Mieczysław Borysiewicz, mgr Wanda Kacprzyk, mgr Ewa Lisowska-Mieszkowska – IOŚ;
- rozdział 3 – prof. dr hab. Adam Grochowalski – PK;
- rozdział 4 – inż. Bogusław Dębski, mgr inż. Jacek Skoskiewicz, dr inż. Iwona Kargulewicz, mgr inż. Krzysztof Ołendrzyński – KCIE/IOŚ;
- rozdział 5 – dr inż. Jens Apfel – BSE, prof. dr hab. inż. Józef Dańko, mgr inż. Rafał Dańko, prof. dr hab. Mariusz Holtzer – AGH, dr inż. Carsten Lassen – COWI.

2.2. Uwarunkowania krajowe

Ochrona środowiska jest w Polsce realizowana zgodnie z przyjętą w 2001 roku „II Polityką ekologiczną państwa”. Dokument ten zawiera podstawowe zasady, którymi należy kierować się przy podejmowaniu decyzji dotyczących ochrony środowiska oraz ustala priorytety działania na lata 2002 - 2010. Zasadą wiodącą jest tu zasada zrównoważonego rozwoju, której istota polega na równorzędnym traktowaniu racji społecznych, ekonomicznych i ekologicznych. W zakresie ochrony jakości powietrza „II Polityka ekologiczna państwa” przewiduje rozszerzanie zakresu normowania emisji zanieczyszczeń, wprowadzanie norm produktowych uwzględniających cały cykl życia produktów, a przede wszystkim dążenie do likwidacji powstawania zanieczyszczeń u źródeł, co obejmuje także stosowanie najlepszych dostępnych technik (BAT).

Opracowany w 2002 roku „Program wykonawczy do II polityki ekologicznej państwa” przewiduje realizację całego spektrum działań o charakterze inwestycyjnym i pozainwestycyjnym. Ujęte w programie działania inwestycyjne w zakresie ograniczania emisji zanieczyszczeń do powietrza obejmują

modernizację i instalację urządzeń ochronnych oraz przede wszystkim daleko idącą modernizację wytwarzania w wielu kluczowych dziedzinach przemysłu. Wśród działań pozainwestycyjnych program wykonawczy przewiduje wdrożenie wymagań Dyrektywy Rady 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania emisji zanieczyszczeń (tzw. dyrektywa IPPC), która ostatecznie ukształtowała problematykę stosowania najlepszych dostępnych technik (BAT) w obiektach przemysłowych.

Jednostkami odpowiedzialnymi za realizację działań przewidzianych w programie wykonawczym są w przypadku działań pozainwestycyjnych przede wszystkim Ministerstwo Środowiska, a w przypadku działań inwestycyjnych Ministerstwo Gospodarki jako jednostka współpracująca z przedsiębiorstwami bezpośrednio odpowiedzialnymi za wprowadzanie koniecznych zmian i modernizacji.

Do zakresu działania Ministra Środowiska należy m.in. kształtowanie polityki ekologicznej oraz podstaw prawno-finansowo-organizacyjnych w sferze ochrony środowiska. Minister sprawuje merytoryczny nadzór nad wdrażaniem postanowień ekologicznych porozumień międzynarodowych w Polsce. Inicjuje m.in. działania związane z opracowaniem mechanizmów stymulujących przyspieszenie usuwania PCB z urządzeń elektrotechnicznych i z określeniem dopuszczalnego poziomu ryzyka środowiskowego. Ponadto w gestii Ministra Środowiska znajduje się koordynacja wdrażania najlepszych dostępnych technik (BAT), a także zadań związanych z unieszkodliwianiem odpadów i zasobów TZO oraz ograniczaniem emisji TZO z instalacji wytwarzania energii małej mocy.

Minister Gospodarki i Pracy odpowiada za stwarzanie coraz lepszych warunków i podstaw prawnych rozwoju gospodarki, w tym funkcjonowania przedsiębiorstw oraz poprawę warunków pracy i eliminowanie negatywnego oddziaływania niebezpiecznych substancji, w tym TZO, na pracowników w środowisku pracy. W kompetencji ministra jest nadzór m.in. nad inwentaryzacją urządzeń zawierających PCB i sporządzaniem planów ich dekontaminacji.

W kompetencjach wojewodów, na szczeblu regionalnym, jest nadzorowanie działalności kontrolnej prowadzonej przez wojewódzkie inspektoraty ochrony środowiska także w zakresie kontroli przestrzegania przez zakłady przemysłowe norm emisji zanieczyszczeń do powietrza.

Jednym z celów krótkookresowych dotyczących ochrony powietrza wymienionych w II Polityki ekologicznej państwa było opracowanie i realizacja programu ograniczania emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych, do których należą także dioksyny i furany. Program taki pod nazwą „Krajowa strategia ochrony środowiska przed trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi” został opracowany i przyjęty przez Radę Ministrów w roku 2002. W strategii określono między innymi główne kierunki działań, jakie należy podjąć w najbliższych latach w celu ograniczenia emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), dioksyn i furanów (PCDD/PCDF), heksachlorobenzenu (HCB) oraz polichlorowanych difenyli (PCB). Do działań tych należy przeprowadzenie analizy możliwości i celowości wprowadzania najlepszych dostępnych technik w przemyśle żelaza i stali, wyeliminowanie z użytku pieców martenowskich oraz opracowanie krajowych norm emisji zanieczyszczeń z sektora metalurgii metali żelaznych i nieżelaznych i dokonanie szczegółowej inwentaryzacji tej emisji. W strategii położono także duży nacisk na przygotowanie Polski do ratyfikacji międzynarodowych porozumień dotyczących ograniczania emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Podstawowe międzynarodowe regulacje dotyczące ograniczania emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych to:

- przepisy Unii Europejskiej, bezpośrednio lub pośrednio odnoszące się do ograniczania emisji PCDD/PCDF i substancji dioksynopodobnych,
- postanowienia Protokołu w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (tzw. Protokołu z Aarhus) wydanego do Konwencji o transgranicznym zanieczyszczaniu powietrza na dalekie odległości,

- postanowienia Konwencji w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (tzw. Konwencji. Sztokholmskiej).

Wszystkie te dokumenty mają podobne cele, jednak ich zakresy merytoryczne nieco się różnią. Konwencja Sztokholmska odnosi się w zasadzie tylko do 12 trwałych zanieczyszczeń organicznych. Wprowadza ona zakaz produkcji i stosowania 9 z nich oraz zobowiązuje do ograniczenia produkcji i użytkowania DDT jednocześnie zobowiązując do ograniczenia ich eksportu i importu oraz do ograniczania uwolnień do środowiska 3 związków (w skali globalnej). Protokół z Aarhus dotyczy 16 substancji lub grup substancji a jego podstawowym celem jest ich eliminacja bądź czasowe ograniczenie ich produkcji, użytkowania i emisji do powietrza (w skali regionalnej). Z kolei regulacje UE wykraczają daleko poza zakres objęty Konwencją Sztokholmską i Protokołem z Aarhus i obejmują przepisy dotyczące całego szeregu zagadnień, takich jak: produkcja, użytkowanie i uwalnianie do środowiska wielu substancji chemicznych, pozwolenia zintegrowane, postępowanie z odpadami niebezpiecznymi, funkcjonowanie tzw. dużych obiektów energetycznego spalania, oddziaływania obiektów przemysłowych na środowisko, zapobiegania wielkim awariom przemysłowym. Duże znaczenia ma zwłaszcza wspomniana już wcześniej Dyrektywa IPPC.

Polska jest sygnatariuszem zarówno Konwencji Sztokholmskiej, jak i Protokołu z Aarhus, a procesy ratyfikacji obu tych dokumentów są w toku. Od 1 maja 2004 roku Polska jest również krajem członkowskim Unii Europejskiej. W związku z tym przepisy prawa krajowego dotyczącego ochrony środowiska są generalnie zgodne z wymaganiami unijnymi. Proces dostosowywania prawa polskiego do wymagań wspólnotowych trwa już od kilku lat. W roku 2001 został przyjęty i opublikowany podstawowy akt prawny z tego zakresu - ustawa Prawo ochrony środowiska (Dz. U. 2001, Nr 62, poz. 627, z późniejszymi zmianami) - regulujący między innymi kwestie ochrony jakości powietrza i ograniczania emisji zanieczyszczeń. Ustawa ta wprowadza stosowanie rozwiązań takich jak pozwolenia zintegrowane, co jest nowością w prawie polskim. Dotychczas zakłady przemysłowe uzyskiwały oddzielne pozwolenia na odprowadzanie zanieczyszczeń do poszczególnych komponentów środowiska. Obecnie funkcjonowanie instalacji, która znacząco wpływa na zanieczyszczenie środowiska jako całości, wymaga uzyskania pozwolenia zintegrowanego, obejmującego całość uwolnień do środowiska. Obowiązek ten dotyczy także zakładów z sektora metalurgii. Szczegółowe zasady ochrony powietrza zawarto w rozporządzeniach wykonawczych do Prawa ochrony środowiska, między innymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 4 sierpnia 2003 r w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz. U. Nr 163, poz. 1584), w którym ustalono także normy emisji dioksyn i furanów ze spalarni odpadów. Brak jednak jak dotąd standardów emisji w odniesieniu do istotnych źródeł przemysłowych.

2.3. Charakterystyka dioksyn i furanów

Dioksyny, a właściwie dioksyny i furany (PCDD/PCDF), to ogólna nazwa całej grupy związków chemicznych zaliczanych do chlorowanych węglowodorów aromatycznych. Związki te zbudowane są z dwóch pierścieni benzenowych połączonych ze sobą jednym (dibenzofurany – PCDF) lub dwoma (dibenzodioksyny - PCDD) atomami tlenu, przy czym w każdym z pierścieni benzenowych od 1 do 4 atomów wodoru może być podstawionych chlorem. Wszystkie związki z tej grupy charakteryzuje duża stabilność termiczna i odporność na działanie czynników fizykochemicznych. Dioksyny i furany należą do substancji bardzo trwałych i odpornych na biodegradację, a jednocześnie - ze względu na niską rozpuszczalność w wodzie i bardzo dobrą rozpuszczalność w tłuszczach – ulegających biokumulacji, tj. gromadzą się w tkance tłuszczowej organizmów. Ponieważ działanie tych związków na organizmy żywe jest wysoce niekorzystne, dioksyny i furany zaliczane są do tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO)

PCDD/PCDF uważane są za jedne z najsilniejszych trucizn spośród znanych w tej chwili związków chemicznych. Do grupy tej należy 210 związków (75 dibenzodioksyn i 135 dibenzofuranów) o bardzo zróżnicowanej toksyczności. Najbardziej toksyczne są związki zawierające 4 atomy chloru podstawione w pozycjach 2,3,7 i 8, takie jak 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioksyna (TCDD) i 2,3,7,8-tetradibenzofuran. Dioksyny zawierające od 1 do 3 atomów chloru są stosunkowo mało toksyczne i uważane za względnie nieszkodliwe. Ze względu na zróżnicowaną toksyczność oraz fakt, że zazwyczaj mamy do czynienia z mieszaninami różnych dioksyn i furanów, opracowano metodę wyrażania sumarycznej toksyczności PCDD/PCDF zawartych w danym produkcie poprzez przyjęcie koncepcji tzw. równoważnika toksyczności (*toxic equivalent* – TEQ). Dla poszczególnych substancji należących do tej grupy wyznaczono współczynniki równoważnika toksyczności (*toxic equivalent factor* – TEF). Wartość TEF dla 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyny uważanej za najbardziej toksyczną dioksynę wynosi 1, a wartości TEF dla wszystkich pozostałych związków z grupy PCDD/PCDF mieszczą się w przedziale od 0 do 1. Łączną toksyczność dioksyn i furanów oznaczonych w badanej próbce np. żywności oblicza się w oparciu o ilość i toksyczność poszczególnych związków w niej wykrytych.

Pomimo bardzo wysokiej toksyczności niektórych dioksyn i furanów, trudno porównywać je z innymi silnymi truciznami występującymi w środowisku, ponieważ ich działanie w stężeniach z jakimi spotykamy się na co dzień nie jest natychmiastowe. Szkodliwe działanie PCDD/PCDF polega na zakłócaniu endokrynych funkcji organizmu, skutkujące zaburzeniami płodności, problemami z utrzymaniem ciąży lub nawet bezpłodnością (budowa chemiczna dioksyn podobna jest do budowy hormonów steroidowych, do których należą także hormony płciowe). Chodzi tu przede wszystkim o zakłócenia w wydzielaniu progesteronu, hormonu niezbędnego dla utrzymania i prawidłowego przebiegu ciąży. Udowodniono działanie rakotwórcze, teratogenne (uszkodzające płód) i alergenowe dioksyn i furanów. Do organizmu ludzkiego związki te dostają się przede wszystkim wraz z pożywieniem. Ponieważ są bardzo trwałe i dobrze rozpuszczalne w tłuszczach łatwo kumulują się w tkance tłuszczowej zarówno zwierząt (np. ryb), jak i ludzi. Dochodzi więc zarówno do kumulacji dioksyn w tkankach danego organizmu, jak i na kolejnych poziomach łańcucha troficznego, a trzeba pamiętać, że człowiek jest ostatnim ogniwem tego łańcucha. Niekorzystne skutki działania dioksyn i furanów występują dopiero po latach ekspozycji i latach kumulacji tych związków we własnych tkankach.

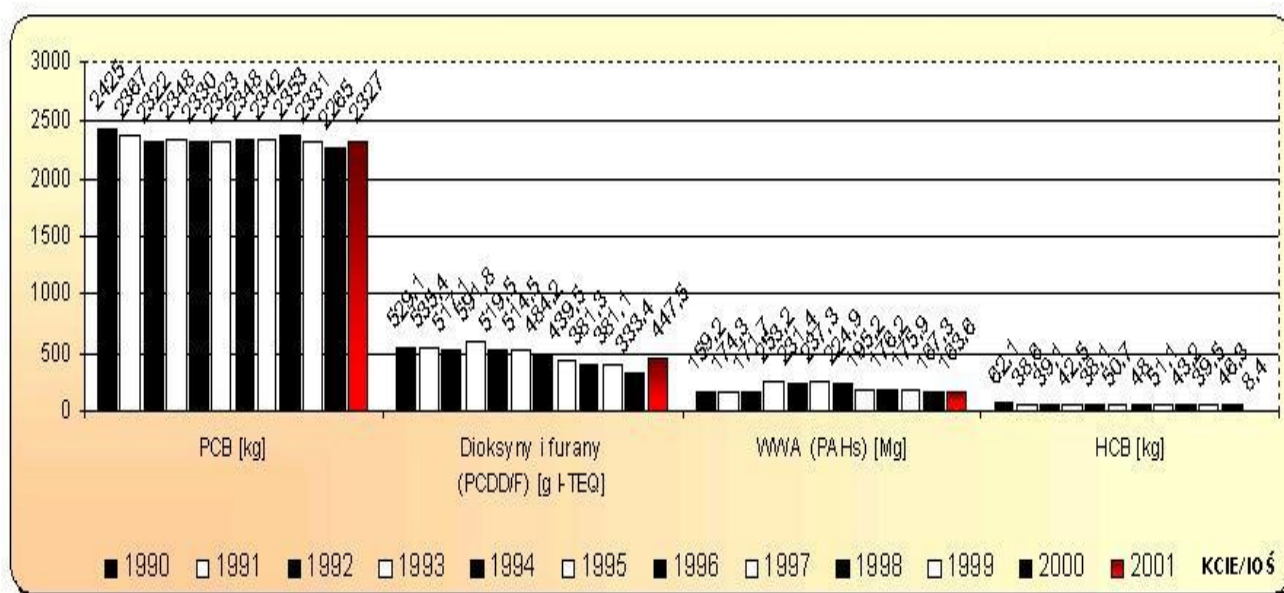
Badania nad szkodliwością, mechanizmami powstawania i działania dioksyn i furanów prowadzone są od wielu lat. W tym czasie rozwinęły się znacznie możliwości analityczne i diagnostyczne pozwalające na ocenę stężenia PCDD/PCDF zarówno w środowisku, jak i w tkankach organizmów. Dostrzeżono też konieczność ograniczenia ich powstawania i emisji do środowiska, jako substancji zagrażających całej populacji ludzkiej.

2.4. Emisja dioksyn i furanów

Dioksyny i furany nie są substancjami wytwarzanymi celowo. Nigdy też nie były przedmiotem zamierzonej produkcji. Powstają jako niepożądany produkt uboczny w procesach spalania i niektórych produkcyjnych procesach przemysłowych, takich jak spalanie odpadów przemysłowych i komunalnych, produkcja pestycydów, produkcja papieru i celulozy, a także w hutnictwie żelaza i stali oraz przy produkcji metali nieżelaznych. Jeszcze w latach 70 i 80 XX w. głównym źródłem emisji PCDD/PCDF były spalarnie odpadów komunalnych. Obecnie, w wyniku zaostrzenia norm emisji oraz dzięki rozwojowi nowych technologii spalania, sytuacja uległa zmianie, a współczesne spalarnie emitują spaliny zawierające dioksyny i furany w takim stężeniu, jakie występuje w zanieczyszczonym powietrzu miejskim. Wycofanie z produkcji chloroorganicznych środków ochrony roślin i zaprzestanie bielienia papieru chlorem spowodowało znaczne zmniejszenie emisji dioksyn i furanów również z tych procesów.

Poważnym problemem pozostaje jednak nadal niekontrolowane spalanie odpadów gospodarczych w piecach domowych. Jest to w tej chwili główne źródło emisji dioksyn do powietrza w Polsce.

Emisje trwałych zanieczyszczeń organicznych (dioksyn i furanów, WWA, PCB, HCB) z terenu Polski są corocznie raportowane do EKG ONZ i wykorzystywane w programie EMEP. Jest to europejski program współpracy realizujący zobowiązania wynikające z Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości. Raporty opracowywane są w Krajowym Centrum Inwentaryzacji Emisji (KCIE) zlokalizowanym w IOŚ. Do roku 2000 stosowano w nich klasyfikację SNAP97, ujmującą źródła emisji w 11 głównych kategorii, obecnie wprowadzana jest klasyfikacja NFR (Nomenclature for Reporting). Emisję trwałych zanieczyszczeń z obszaru Polski, w tym dioksyn i furanów, w latach 1990 – 2001, na podstawie danych KCIE zamieszczono na rys.2.1.



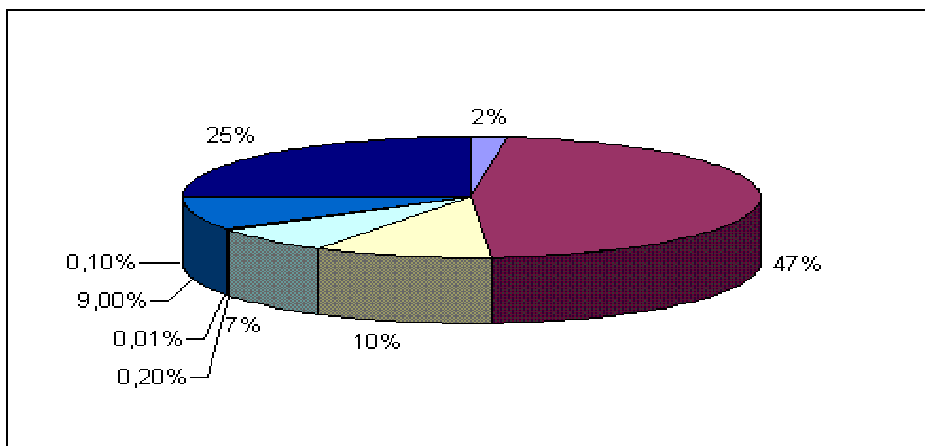
Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 2.1. Roczne emisje TZO do powietrza w latach 1990-2001 z obszaru Polski

Emisja PCDD/PCDF z obszaru Polski do powietrza w roku 2001 oszacowana została na 447 g TEQ (rys. 2.2). Dominującym źródłem emisji są procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym. W 2001 roku emisja z tego sektora wyniosła 207 g TEQ, co stanowi 47% emisji całkowitej. Jest to ponad dwukrotnie więcej niż łączna emisja z procesów produkcyjnych (33 g TEQ) i procesów spalania w przemyśle (45 g TEQ). W emisji tej znaczący udział mają procesy niekontrolowanego spalania odpadów z gospodarstw domowych. Zapobieganie taki praktykom nie jest jednak proste ze względu na brak uregulowań prawnych i możliwości kontroli, a także niską świadomość ludności, co do zagrożeń, jakie niosą ze sobą tego rodzaju działania. Dlatego też konieczne jest podejmowanie działań ukierunkowanych na kontrolę i ograniczanie emisji również z innych sektorów.

Emisja z procesów metalurgicznych wliczana jest według klasyfikacji NFR do emisji z procesów produkcyjnych, której wysokość w 2001 r. oszacowano na 33 g TEQ (7% całkowitej emisji krajowej). Sektor metalurgiczny miał w tej emisji swój znaczący udział. Również wyniki inwentaryzacji za rok 2002 przygotowanej przez KCIE zgodnie z zaleceniami i metodologią UNEP wskazują na znaczny udział sektora metalurgii w całkowitej emisji dioksyn i furanów do powietrza. Trzeba tu zaznaczyć, że klasyfikacja źródeł NFR oraz klasyfikacja SNAP97 różnią się znacząco od klasyfikacji źródeł stosowanej

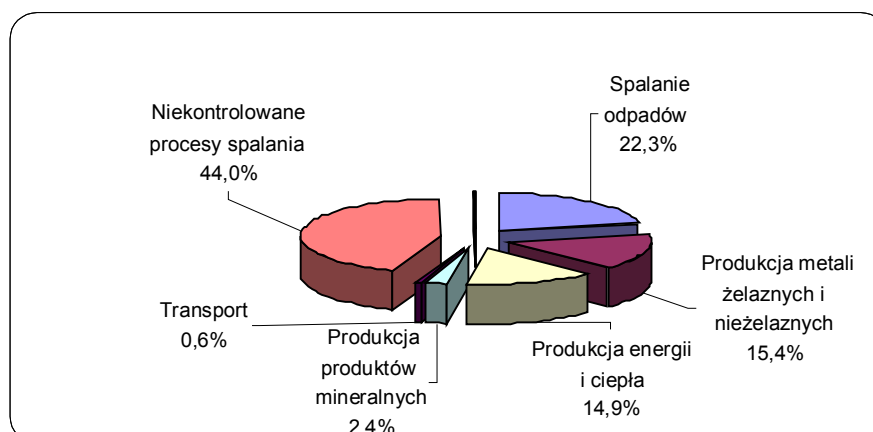
przez UNEP Chemicals, z związku z czym wyniki krajowych inwentaryzacji emisji wykonanych w różniących się klasyfikacjach źródeł mogą się między sobą różnić i to znacznie. Całkowitą emisję do powietrza w roku 2002 oszacowano na ok. 460 g TEQ, a w tym emisję z produkcji metali żelaznych i nieżelaznych na około 71 g TEQ. Udział poszczególnych sektorów wydzielanych według klasyfikacji UNEP Chemicals w całkowitej emisji dioksyn i furanów z obszaru Polski do powietrza i do odpadów w 2002 roku przedstawiono odpowiednio na rys. 2.3. i w tab. 2.1.



- 2% - Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii
- 47% - Procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym
- 10% - Procesy spalania w przemyśle
- 7% - Procesy produkcyjne
- 0,2% - Transport drogowy
- 0,01% - Inne pojazdy i urządzenia 0,01%
- 9% - Zagospodarowanie odpadów
- 0,1% - Rolnictwo
- 0,20% - Inne źródła emisji zanieczyszczeń

Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 2.2. Udział poszczególnych sektorów w całkowitej emisji dioksyn i furanów z obszaru Polski w 2001 r. (według klasyfikacji NFR)



Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 2.3. Udział poszczególnych sektorów w emisji dioksyn do powietrza w 2002 r.

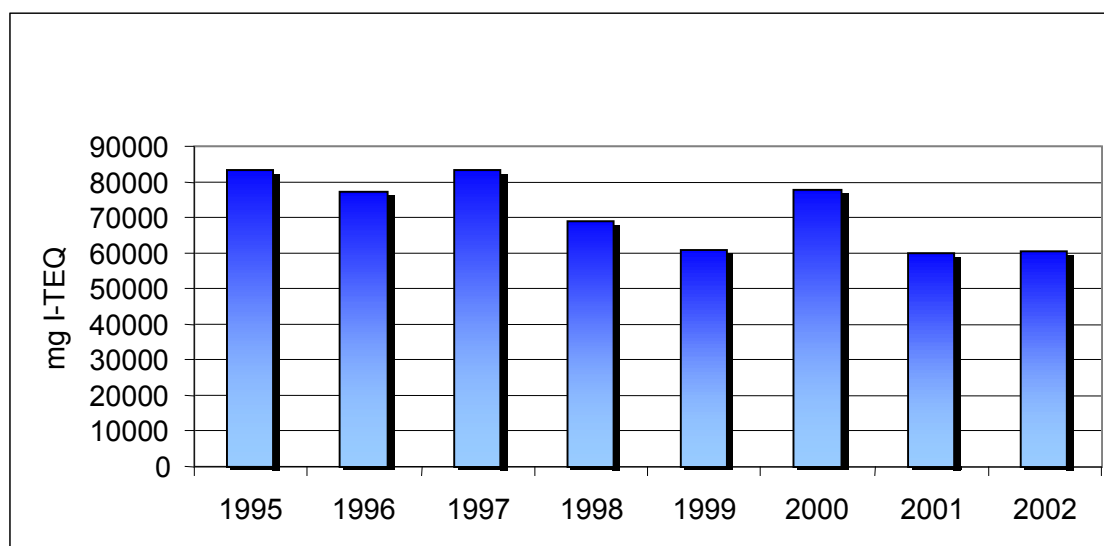
Brak jest bezpośrednich pomiarów zawartości PCDD/F do środowiska z odpadami. Pozostaje, więc jedynie wykorzystanie dostępnych, najczęściej literaturowych wskaźników. W szacunkowej inwentaryzacji uwolnień PCDD/F w 2000 r. [2], wzięto pod uwagę 40 kategorii źródeł emisji według klasyfikacji SNAP. Zbiorcze dane zostały zawarte w tabeli 2.1. Wielkości uwolnień dioksyn i furanów do środowiska wraz z odpadami (341,3 g/rok) są porównywalne z wielkościami emisji tych substancji do powietrza (505,3 g/rok). Kategoria procesy produkcyjne obejmuje również produkcje metali żelaznych i nieżelaznych.

Tabela 2.1. Uwolnienia PCDD/F do odpadów i pozostałości w 2000 r.

Źródła uwolnień dioksyn i furanów	Uwolnienia [g TEQ]	% uwolnień
01. Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii	13,3	4
02. Procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym	31,1	9
03. Procesy spalania w przemyśle	98,0	29
04. Procesy produkcyjne	59,7	18
05. Zagospodarowanie odpadów (głównie oczyszczanie ścieków i spalanie osadów ściekowych)	139,2	40
Ogółem	341,3	100

Źródło: KCIE/IOŚ

Jak widać zarówno w przypadku emisji PCDD/PCDF do powietrza, jak uwolnień wraz z odpadami udział sektora metalurgicznego w emisji całkowitej jest znaczny. Trzeba jednak podkreślić, że w ciągu ostatniego dziesięciolecia w wyniku zmian gospodarczych, restrukturyzacji przemysłu i wprowadzania nowych technologii, emisja dioksyn i furanów z produkcji metali żelaznych i nieżelaznych została wyraźnie obniżona. Wysokość emisji z sektora metalurgicznego (oszacowanej zgodnie z klasyfikacją SNAP97/NFR) w latach 1995 – 2002 przedstawiono na rys. 2.4.



Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 2.4. Emisja dioksyn i furanów z sektora metalurgii w latach 1995-2002

Widoczny na wykresie (rys. 2.4) wzrost emisji w 2000 roku wynika przede wszystkim ze wspomnianej już wcześniej zmiany stosowanej klasyfikacji źródeł ze SNAP97 na NFR. Do roku 2000 do sektora metalurgii wliczane były: spust surówki, stalownie martenowskie, stalownie konwertorowo-tlenowe, stalownie elektryczne, spiekalnie i produkcja aluminium. Od roku 2000 doliczane są również wtórna produkcja ołowiu, cynku, miedzi i aluminium. Mimo tej zmiany emisja z roku 2002 oszacowana została na poziomie zbliżonym do roku 1999, a znacznie mniejszym niż w latach poprzedzających.

Jeżeli chodzi o strukturę emisji z sektora metalurgicznego to największy jest tutaj udział emisji pochodzącej z wtórnej produkcji aluminium. Wiąże się to w znacznym stopniu z użytkowaniem w tym procesie żele oczyszczonego złomu aluminiowego. Duży udział w emisji mają także spiekalnie, spust surówki i stalownie konwertorowo-tlenowe. Emisję dioksyn i furanów w roku 2001 w przemyśle metalurgicznym i przy produkcji koksu (zinwentaryzowane według kategorii NRF) przedstawiono w tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Emisja dioksyn i furanów z przemysłu metalurgicznego wraz z produkcją koksu w 2001 r.

Źródło emisji	Emisja [mg TEQ]
Spiekalnie	9 816,5
Wtórna produkcja ołowiu	257,6
Wtórna produkcja cynku (proste systemy oczyszczania gazów)	810,0
Wtórna produkcja miedzi (miedź konwertorowa)	0,3
Wtórna produkcja miedzi (pozostałe piece)	2935,0
Wtórna produkcja aluminium (w tym obróbka złomu)	17535,0
Produkcja koksu (systemy oczyszczania gazów /urządzenia dopalające)	2686,3
Spust surówki	10880,0
Stalownie martenowskie	355,2
Stalownie konwertorowo-tlenowe	11 645,0
Stalownie z piecami elektrycznymi	5618,0
Produkcja aluminium (elektroliza)	109,2

Źródło: KCIE/IOŚ

2.5. Charakterystyka sektora metalurgicznego

Hutnictwo metali, zarówno żelaznych jak i nieżelaznych, ma w Polsce długą tradycję. Ponieważ zasoby rud żelaza w Polsce nie są zbyt duże i nie mają wysokiej jakości, hutnictwo żelaza i stali już od połowy XIX w. oparte było na rudach pochodzących z importu. Wydobycie rud krajowych skoncentrowane jest na południu kraju, w rejonie Częstochowy i Kłobucka. W okresie po II wojnie światowej, aż do roku 1989, zgodnie z założeniami polityki socjalistycznej duży nacisk kładziono na rozwój przemysłu ciężkiego, w tym hutnictwa stali oraz górnictwa i hutnictwa miedzi. Przemysł hutniczy należał w Polsce

do sektorów wiodących. Podobnie jak w przypadku wielu innych branż, charakteryzowały go przerost zatrudnienia, wysoka energochłonność, niska wydajność i niska jakość wyrobów. Cechą charakterystyczną polskiego hutnictwa przed 1989 rokiem była koncentracja na Górnym Śląsku. Wiele hut eksploatowało pełny ciąg procesowy od przygotowania surowca (w tym koksu) po produkcję gotowych wyrobów walcowanych. W związku z tym huty te powodowały bardzo wysokie obciążenia środowiska.

Rozwój hutnictwa miedzi w Polsce związany był z odkryciem dużych złóż tego metalu w rejonie Lublina i Głogowa, do których wykorzystywania przystąpiono w latach 60 XX w. Pokłady miedzi w Polsce są duże ale trudnodostępne. Mimo to powstały cztery duże kopalnie miedzi (Lubin, Polkowice, Rudna i Sieroszowice), a co za tym idzie także huty zajmujące się przetwarzaniem wydobywanej rudy. W Polsce prowadzi się zarówno pierwotną jak i wtórną produkcję miedzi.

Hutnictwo cynku i ołowiu rozwinęło się w Polsce w oparciu o złoża krajowe, eksploatowane już od XIII wieku. Wydobycie cynku koncentruje się głównie w rejonie Olkusza.

2.5.1. Metalurgia metali żelaznych

Po transformacji ustrojowej znaczenie metalurgii metali żelaznych zmalało i przemysł hutnictwa żelaza i stali zaczął się borykać z licznymi trudnościami. W związku z tym przygotowany został program restrukturyzacji, do którego kluczowych elementów należy zaliczyć konsolidację hut w holding Polskie Huty Stali S.A. oraz przyspieszenie prywatyzacji i wykorzystanie środków z emisji obligacji w celu restrukturyzacji finansowej nowoutworzonej spółki Polskie Huty Stali S.A. i hut objętych rządowym programem restrukturyzacji. Zgodnie z założeniami realizacja programu restrukturyzacji powinna do roku 2006 doprowadzić do pełnej efektywności podmiotów. W wyniku prowadzonych działań nastąpiła redukcja zatrudnienia oraz zdecydowane podniesienie jakości oferowanych towarów, które dziś nie odbiegają już od światowych standardów. W warstwie technologicznej restrukturyzacja hutnictwa polegała na likwidacji części wielkich pieców oraz praktycznej eliminacji pieców martenowskich jako podstawowego procesu otrzymywania stali.

Obecnie większość hut stali zlokalizowana jest na południu kraju (na obszarze Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego, w Ostrowcu Świętokrzyskim i w Stalowej Woli). Wyjątkiem jest Huta Lucchini zlokalizowana w Warszawie. Największe znaczenie mają huty należące do Mittal Steel Poland SA wcześniej ISPAT Polska Stal S.A., firmy która była następcą prawnym spółki Polskie Huty Stali S.A., która wchodzi w skład koncernu Mittal Steel Co. Firma ta grupuje cztery największe polskie huty stali zlokalizowane: w Krakowie (Huta im. T. Sendzimira), Dąbrowie Górniczej (Huta Katowice), Sosnowcu (Huta Cedler) i Świętochłowicach (Huta Florian). Dysponując pełnym ciągiem technologicznym huty te skupiają około 70% potencjału produkcyjnego polskiego przemysłu hutniczego. Zdolności produkcyjne w skali roku sięgają 7,6 mln Mg stali surowej oraz około 6,6 mln Mg wyrobów walcowanych.

Huty żelaza i stali mają istotny wpływ na poziom krajowej emisji dioksyn i furanów, a także emisji pyłów i metali ciężkich. Wpływają również na wielkość emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wyniku produkcji koksu zużywanego w procesach wielopieczowych. Restrukturyzacja hutnictwa żelaza i stali, jaka nastąpiła w Polsce w ostatnich latach, polegała na wyłączeniu z ruchu części wielkich pieców wytwarzających surówkę oraz żelazostopy chromu i manganu. Dzięki temu znacznie zmniejszyło się obciążenie środowiska gazami i pyłami z tych pieców, zawierającymi przede wszystkim metale ciężkie. Wyłączenie z ruchu części wielkich pieców umożliwiło restrukturyzację procesów produkcji stali, opartą przede wszystkim na eliminacji z eksploatacji pieców martenowskich. Ich zdolności produkcyjne, zmniejszyły się z 6,6 miliona Mg stali w 1988 r. do 0,378 miliona Mg w 1999 r. Piece martenowskie opalane są olejem opałowym i w zasadzie nie wymagają wstępnego przygotowania złomu oraz są trudne do hermetyzacji, a ich konstrukcja pozwala na wtórne tworzenie się dioksyn i furanów w

przewodach odprowadzających gazy. Likwidacja pieców martenowskich była spowodowana wyłącznie względami ochrony środowiska. Zostały one zastąpione piecami elektrycznymi wymagającymi znacznie lepiej przygotowanego złomu wsadowego, dzięki czemu procesy w nich prowadzone determinują znacznie mniejszą emisję dioksyn i furanów.

Drugim czynnikiem zmniejszającym emisję PCDD/PCDF jest zmniejszona produkcja stali. Spadła ona w latach 1989–2002 z 16,8 miliona Mg do około 8,4 miliona Mg. W produkcji stali utrzymuje się w dalszym ciągu tendencja spadkowa. Zmniejszenie produkcji surowki i stali w piecach martenowskich, jakie nastąpiło w latach 1988–1999 przedstawiono w tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Roczna produkcja surowki i stali w latach 1988-1999

Wyszczególnienie	Roczna produkcji [tys. Mg]											
	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Produkcja surowki i żelazostopów wielkopiecowych	10264	9488	8658	6515	6498	6298	7082	7546	6800	7480	6326	5283
Produkcja stali w piecach martenowskich	6620	5387	3965	2638	1820	1660	1631	1526	1118	1057	494	378

Źródło: GUS

2.5.2. Metalurgia metali nieżelaznych

Hutnictwo metali nieżelaznych reprezentowane jest w Polsce przez hutnictwo miedzi, cynku, ołowiu i aluminium. W przemyśle metali nieżelaznych szczególnie intensywnie odzyskuje się metale z różnych źródeł, co w konsekwencji prowadzi do wykorzystywania szerokiego asortymentu surowców wtórnych. Jako źródła metali nieżelaznych wykorzystuje się: złom metalowy, kożuchy, pyły spalinowe i pofiltracyjne oraz szumowiny - materiały te zawierają duże ilości metali lub związków metali. Surowce wtórne stosowane są również w niektórych procesach pierwotnych. Z powyższych względów przemysł metali nieżelaznych stanowi poważne źródło emisji zanieczyszczeń, w tym dioksyn i furanów. W celu zmniejszenia zawartości substancji organicznych w materiale wsadowym wykonuje się usuwanie powłok i odolejanie, z zastosowaniem procesów wymywania i pirolizy. Do odzyskiwania oleju i zmniejszenia obciążania układu cieplnego można stosować odwirowywanie. Znajomość źródła surowca wtórnego może stanowić informację o potencjalnych emisjach związanych z jego wykorzystaniem.

Hutnictwo miedzi ma charakterystyczne technologie, od których zależy rodzaj i poziom emisji zanieczyszczeń. W przypadku produkcji podstawową przyczyną emisji dioksyn i furanów są zanieczyszczenia złomu miedzianego tworzywami sztucznymi zawierającymi chlor, olejami smarowymi, farbami, lakierami itp. Najistotniejsze źródła emisji znajdują się na etapach przetwarzania złomu, wytapiania i rafinacji. W przypadku dodawania do konwertora złomu zanieczyszczonym materiałem organicznym i nie osiągnięcia pełnego spalania, potencjalnym źródłem jest również etap przetapiania miedzi wtórnej.

Produkcja i przetwórstwo miedzi prowadzona jest w przez spółkę KGHM Polska Miedź S.A., którą organizacyjnie stanowią dwie huty surowcowe o pełnym cyklu produkcyjnym. Są to Huta Miedzi "Głogów" i Huta Miedzi "Legnica" oraz Huta "Cedynia", będąca producentem walcówki. Zdolność produkcyjna polskich obiektów hutniczych sięga 540 tys. Mg miedzi elektrolitycznej, 220 tys. Mg walcówki i 1200 Mg srebra rocznie, co stawia potencjał hutniczy KGHM Polska Miedź S.A. w rzędzie

największych producentów w tej branży na świecie. Złom miedziany przerabiają między innymi Zakłady Hutmen S.A. we Wrocławiu. Pierwotnie zakład ten posiadał 7 agregatów piecowych do przerobu złomu o łącznej mocy produkcyjnej 10 tysięcy Mg miedzi. Na skutek znacznych emisji zanieczyszczeń z tych pieców przeprowadzono głęboką modernizację przeróbki złomu, zastępując uciążliwe dla środowiska agregaty jednym konwertorem obrotowym z górnym dmuchem, w którym proces przebiega hermetycznie. Zlikwidowano w ten sposób uciążliwą emisję. Można przypuszczać, że znacznemu ograniczeniu uległa również emisja PCDD/PCDF. Potencjalnym źródłem emisji dioksyn i furanów są również fabryki kabli elektroenergetycznych, w których odzyskuje się miedź z zużytych kabli. Fabryki takie dysponują urządzeniami do oddzielania izolacji od metalu stanowiącego właściwy element przewodzący. Zapobiega to w sposób zdecydowany powstawaniu dioksyn i furanów w piecach do przetwórstwa miedzi.

W przypadku produkcji aluminium wtórnego istnieje duży potencjał emisji dioksyn i furanów. Powstawanie PCDD i PCDF spowodowane jest dwoma głównymi przyczynami – pierwsza z nich to stosowanie heksachloroetanu do usuwania magnezu i innych niepożądanych składników z aluminium a druga to niedokładne oddzielenie lub brak oddzielania izolacji, olejów smarowych i smarów zawierających chlor, z powierzchni topionego w piecach złomu aluminiowego. Mimo to w przemyśle tym osiągnięty został znaczny postęp w zakresie zmniejszenia tego typu emisji. Ponadto parametry skupowanego do dalszego przerobu złomu aluminiowego są bardzo precyzyjnie określane przez jego przetwórców. W wyniku normowania jakości złomu do przerobu trafia stosunkowo czysty surowiec.

W Polsce istniały w latach osiemdziesiątych dwie huty aluminium. Były to zakłady w Skawinie i zakłady w Koninie. Przed 1985 rokiem produkcja aluminium w Skawinie została zaniechana. Obecnie zakłady te po zmianie nazwy na Zakłady Metalurgiczne Skawina S.A. zajmują się wtórną produkcją aluminium i jego przetwórstwem. Zakład w Koninie noszący obecnie nazwę Aluminium Konin-Impexmetal S.A. produkuje przede wszystkim wyroby walcowane (blachy i taśmy), których rocznie sprzedaje około 70 tys. Mg. Jest też jedynym w kraju producentem aluminium hutniczego, a jego zdolność produkcyjna wynosi 53 tys. Mg rocznie. Zakład spełnia wymagania dyrektyw Unii Europejskiej dotyczące metali ciężkich i substancji niebezpiecznych. W ostatnich latach Zakłady w Koninie dokonały głębokich zmian technologicznych, które umożliwiły zmniejszenie emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i pozwoliły osiągnąć normatywny poziom emisji benzo-a-pirenu. Wtórna produkcja aluminium, oprócz zakładów w Skawinie i Koninie prowadzona jest również w Alumetalu Grupy „Kęty” S.A. Zarówno huta aluminium, jak i zakłady wtórnej przeróbki nie stosują w procesach wytopu heksachloroetanu a obróbka produktów wytopu, jeśli ma miejsce, prowadzona jest z zastosowaniem odpowiednich mieszanek gazów obojętnych i chloru z płukaniem wstępnym i końcowym produktu w piecu przy pomocy azotu. Wydaje się, że wprowadzenie najlepszych dostępnych technik w przemyśle wtórnej produkcji aluminium zostało w znacznym stopniu dokonane.

Pewien potencjał emisji dioksyn i furanów związany jest również z przemysłem produkcji cynku, a zwłaszcza z produkcją wtórną. W procesach wtórnej produkcji cynku dioksyny i furany mogą powstawać przede wszystkim na etapach prażenia, spiekania i wytapiania, a w mniejszych ilościach także podczas odlewania. W niektórych procesach możliwe jest tworzenie PCDD/PCDF w strefie spalania i w sekcji chłodzenia systemu oczyszczania gazów odlotowych (synteza de-novo), zwłaszcza, jeśli w materiałach wtórnych użytych do procesu znalazły się składniki plastikowe.

Największym producentem cynku i ołowiu jest Huta Cynku „Miasteczko Śląskie”, wytwarzająca rocznie 80 tys. Mg cynku i 28 tys. Mg ołowiu. Jest to nowoczesny zakład metalurgiczny, w którym proces przerobu prowadzony jest metodą pieca szybowego, umożliwiającą uzyskanie cynku i ołowiu w jednym ciągu technologicznym. Huta Cynku "Miasteczko Śląskie" była w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych jednym z poważniejszych źródeł emisji zanieczyszczeń do powietrza w północnej części województwa katowickiego. Sukcesywne wdrażanie od początku lat dziewięćdziesiątych programu proekologicznego, zakładającego likwidację najbardziej wyeksploatowanych wydziałów, budowę nowych

urządzeń odpylających i modernizację starych, doprowadziło to do obniżenia emisji metali ciężkich przy jednoczesnym wzroście produkcji.

2.6. Cele i zakres projektu

Do najważniejszych celów projektu pt. „Redukcja emisji dioksyn z sektora metalurgii w Polsce” należy zaliczyć:

- zaktualizowanie wskaźników emisji i na ich podstawie dokonanie aktualizacji inwentaryzacji emisji dioksyn i furanów do powietrza z przemysłu metali żelaznych i nieżelaznych,
- przeprowadzenie przeglądów ekologicznych wybranych instalacji w celu opracowania zaleceń odnośnie możliwości ograniczania emisji dioksyn i furanów z sektora metalurgicznego w Polsce.

Pierwszym etapem projektu było przeprowadzenie pomiarów rzeczywistych emisji dioksyn i furanów z wybranych instalacji reprezentujących różne procesy stosowane w przemyśle metalurgicznym. Pomiary przeprowadzono w okresie czerwiec – sierpień 2004 r. w dwudziestu instalacjach. Oprócz emisji dioksyn i furanów mierzono także emisję polichlorowanych difenyli, heksachlorobenzenu, całkowitego węgla organicznego, pyłu całkowitego, chlorowodoru, fluorowodoru, dwutlenku siarki, dwutlenku węgla, tlenku węgla, tlenków azotu, tlenu i 13 metali: Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn.

Następnie w oparciu o zebrane dane pomiarowe opracowano zaktualizowane wskaźniki emisji dioksyn i furanów z poszczególnych procesów oraz przeprowadzono aktualizację krajowej inwentaryzacji emisji dioksyn i furanów, z zastosowaniem wypracowanych nowych wskaźników emisji.

Jednocześnie dokonano przeglądów ekologicznych na 6 wybranych instalacjach: spiekalni rudy żelaza, instalacji do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym, instalacji do wtórnego wytapiania aluminium w piecu indukcyjnym, instalacji do wtórnego wytopu aluminium w piecu indukcyjnym, instalacji do pierwotnej produkcji cynku z katod cynkowych i instalacji do wtórnej produkcji aluminium, z uwzględnieniem zaleceń technik BAT.

Niniejszy raport pt. „Możliwości ograniczania emisji dioksyn w sektorze metalurgicznym w Polsce” zawiera wypracowane zalecenia i wnioski z punktu widzenia wymagań ochrony środowiska z uwzględnieniem uwarunkowań technicznych i ekonomicznych, które można wykorzystać przy realizacji programu restrukturyzacji i prywatyzacji hutnictwa żelaza i stali oraz uwzględnić przy opracowaniu programu restrukturyzacji zakładów wtórnej produkcji aluminium, którego wdrożenie powinno zaowocować m.in. zastosowaniem w procesie rafinacji aluminium mniej uciążliwych dla środowiska związków niż stosowane jeszcze w niektórych zakładach związki chloroorganiczne. Pomimo znacznej poprawy w tym zakresie udział sektora metalurgicznego w całkowitej emisji TZO jest nadal znaczący.

3. ANALIZA EMISJI DIOKSYN Z SEKTORA METALURGII

W ramach projektu¹ przeprowadzono badania, w trakcie których oznaczono stężenia polichlorowanych dibenzodioskyn, dibenzofuranów, difenyli oraz heksachlorobenzenu w gazach odlotowych z procesów zachodzących w przemyśle metalowym w Polsce w odniesieniu do metalurgii: żelaza i stali, miedzi, aluminium oraz cynku. Pomiary przeprowadzono w okresie od 15.06.2004 r. do 11.08.2004 r. w dwudziestu wybranych instalacjach². Wyniki analiz chemicznych zamieszczono w tabelach 3.3 i 3.4.

Przedmiotem badania było:

- 17 indywidualnych kongenerów PCDD I PCDF wyrażonych jako sumaryczny rezultat w postaci wartości TEQ, zgodnie z wymaganiami normy PN- EN-1948,
- polichlorowane difenyle (PCB) – jako suma 7 kongenerów wskaźnikowych,
- heksachlorobenzen (HCB),
- dodatkowo oznaczono zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC, Corg), pyłu całkowitego (pm 0,2), HCl, HF, SO₂, CO₂, CO, NO_x, O₂ i 13 metali: Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V and Sn.

3.1. Wybór zakładów i instalacji

Przy wyborze zakładów i instalacji kierowano się następującymi zasadami, aby w badaniach reprezentowany był każdy sektor a badana instalacja stanowiła typowy dla danego procesu przemysłowego standard emisyjny. Proces technologiczny w dniu pomiaru miał być realizowany przy zachowaniu typowych, nominalnych obciążeń i norm produkcyjnych.

3.1.1. Hutnictwo żelaza i stali

Są cztery podstawowe procesy realizowane w hutnictwie żelaza i stali.

- Spiekanie rudy żelaza. Ten proces jest powszechnie znany jako powodujący powstawanie dużych stężeń dioksyn i PCB. Wg danych literaturowych do powietrza w krajach europejskich uwalniane jest 2 – 4 g TEQ/rok
- Produkcja stali: wielki piec i proces konwertorowy. W obu przypadkach stwierdzono względnie niskie stężenie dioksyn, co może być przyczyną obecności większego stężenia SO₂ powodującego zablokowanie reakcji chlorowania związków aromatycznych. Wy tłumaczenie tego zjawiska (jakkolwiek kontrowersyjne) wynika z mechanizmu tzw. syntezy „de-novo”, w której dioksyny powstają podczas reakcji atomowego chloru z cząsteczkami węgla pierwiastkowego. W

¹ Praca, której wyniki są prezentowana w tym rozdziale, jest również przedmiotem publikacji naukowej skierowanej do: *Environmental Science and Technology*.

² Wszelkie badania, oznaczenia, obliczenia oraz sprawozdanie końcowe wykonał zespół pracowników Laboratorium Analiz Śladowych Politechniki Krakowskiej (LAŚ/PK), pod kierunkiem dr hab. inż. Adama Grochowalskiego, prof. PK. Pobranie próbek na instalacjach dokonała firma EMIPRO Sp. z o.o z Krakowa stale współpracująca w tym zakresie z Politechniką Krakowską.

większości przypadków dla tych procesów stężenie dioksyn w emisji nie przekracza 0,1 ng-TEQ/m³.

- Przetapianie złomu żelaznego i stalowego. Ze względu na obecność dużej zawartości tworzyw sztucznych, farb i powłok, uszczelnień innych niemetalicznych tworzyw podczas wstępnych operacji termicznych związanych z rozgrzewaniem żelaza i stali następuje silna emisja zanieczyszczeń, wśród których są dioksyny oraz PCB.

3.1.2. *Hutnictwo miedzi*

Rozważane są dwa podstawowe procesy realizowane w polskim hutnictwie miedzi przybliżone poniżej.

- Spiekanie i wzbogacanie rudy miedzi – związane jest z silną emisją SO₂, który wykorzystywany jest bezpośrednio do produkcji kwasu siarkowego (instalacja SOLINOX). Ze względu na duże stężenie SO₂ – nawet do 250 g/m³, powstawanie dioksyn jest nieistotnym ilościowo procesem. Poza tym proces produkcji H₂SO₄ wymaga wielostopniowego wmywania gazów procesowych, stąd usunięcie ewentualnych śladów dioksyn oraz PCB jest bardzo skuteczne. Badania miały na celu potwierdzenie tej teorii.
- Odzyskiwanie miedzi z żużla z procesów termicznych wymaga zastosowania różnych dodatków oraz jest procesem wysokotemperaturowym. Tlenek miedzi jest znanym katalizatorem powstawania dioksyn w procesach termicznych.

W obu przypadkach nieznane są wartości stężenia dioksyn, PCB i HCB z tych procesów. Reakcje powstawania dioksyn w tych warunkach są nierozpoznane i tylko pomiary mogą wykazać rzeczywiste wartości ich stężeń.

3.1.3. *Hutnictwo aluminium*

We wszystkich przypadkach (cztery instalacje) proces termiczny dotyczył przetapiania złomu aluminiowego, a realizowany był w oparciu o różne technologie: przetapianie w piecu elektrycznym, gazowym komorowym, obrotowym z ogrzewaniem gazowo-olejowym oraz w piecu elektrycznym ze wstępnym wygrzaniem w celu usunięcia tworzyw sztucznych i powłok dekoracyjnych (puszki aluminiowe do napojów).

3.1.4. *Hutnictwo cynku*

Badano procesy zachodzące podczas dwóch operacji technologicznych w hutnictwie cynku.

- Wzbogacanie i spiekanie rudy cynku związane z powstawaniem dużego stężenia SO₂. Podobnie jak w wypadku rudy miedzi w tym przypadku gazy procesowe zawierają duże stężenie SO₂ co powoduje, że są wykorzystywane do produkcji kwasu siarkowego. Niskie stężenie dioksyn oraz PCB potwierdza teorię o blokowaniu mechanizmu powstawania dioksyn podczas obecności dużego stężenia SO₂ oraz że proces produkcji kwasu siarkowego eliminuje dioksyny z gazów procesowych do wartości śladowych, poniżej 0,1 ng-TEQ/m³.
- Topienie cynku powstałego jako odpad z produkcji elektrod cynkowych do procesów elektrolitycznych. W tym procesie stosuje się dodatek chlorku amonowego (NH₄Cl), który jako zawierający chlor stanowi potencjalne źródło powstawania dioksyn.

3.1.5. Instalacje

W badaniach wykorzystano 20 instalacji (zestawionych w tab. 3.1), co do których uzyskano zgodę na wykonanie pomiarów w strumieniu gazów odlotowych. W odniesieniu tych instalacji - ze względu na dochowanie poufności - nie zamieszczono dokładnej nazwy ani urządzenia, ani firmy.

Tabela 3.1. Zestawienie badanych instalacji

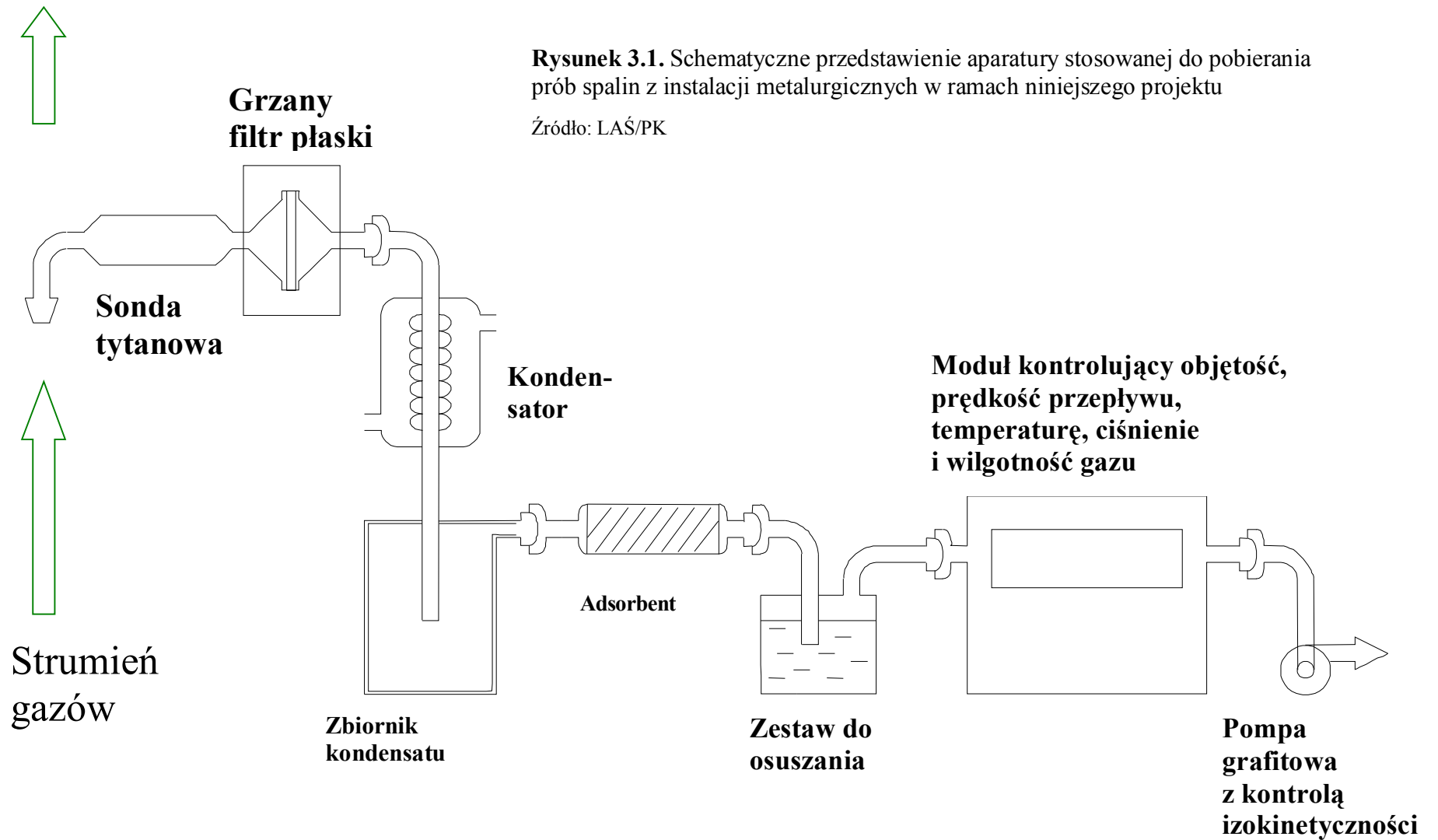
Badana instalacja i przypisany jej numer identyfikacyjny	
1 Odlewnia żeliwa sferoidalnego	11 Przetapianie złomu aluminium - piec gazowy
2 Spiekalnia rudy żelaza	12 Przetapianie złomu aluminium - piec elektryczny
3 Wzbogacanie rudy miedzi	13 Prażenie rudy cynku (blendy Zn) utylizacja gazów prod. H ₂ SO ₄
4 Wytop miedzi (produkcja H ₂ SO ₄)	14 Przetapianie odpadów z produkcji katod Zn
5 Wytop miedzi (odmiedziowanie żużla)	15 Przetapianie złomu stalowego - produkcja stali w piecu łukowym
6 Wytop miedzi (produkcja H ₂ SO ₄)	16 Produkcja surówki w wielkim piecu
7 Odlewnia żeliwa	17 Produkcja stali w tlenowym piecu konwertorowym
8 Odlewnia staliwa - elektryczny piec łukowy	18 Wytapianie żeliwa szarego i sferoidalnego - gazowy piec obrotowy
9 Przetapianie złomu aluminium - piec elektryczny	19 Spiekalnia rudy żelaza
10 Przetapianie puszek aluminiowych - piec obrotowy	20 Przetapianie złomu stalowego - produkcja stali w piecu łukowym

Źródło: LAŚ/PK

3.2. Metodologia poboru próbek i analiz

3.2.1. Opis metodyki oznaczania PCDD i PCDF

Polichlorowane dibenzodiodksyny (PCDD) i polichlorowane dibenzofurany (PCDF) pobierane są na filtr z włókien kwarcowych (frakcja pyłowa) osadzonych na spiekach szklanych oraz po odfiltrowaniu frakcji stałej, na sorbencie stałym – pianka poliuretanowa (frakcja gazowa) w sposób izokinetyczny za pomocą EMIOTEST 2594 z podgrzewaniem komory filtracyjnej. Ponadto pobierany jest kondensat wodny wykroplony po wychłodzeniu strumienia spalin. Schemat aparatury przedstawiono na rys. 3.1.



W zakresie technik analitycznych oznaczania PCDD i PCDF stosowane są normy EPA 1613, EPA 8280, EN-1948 oraz procedury³ opublikowane w Zeszytach Naukowych Politechniki Krakowskiej.

Przygotowanie próbek wykonuje się według opracowanych procedur opartych na technikach ekstrakcji w układzie ciec-ciało stałe oraz technikami wielostopniowej chromatografii cieczonej. Do próbek popiołów osadzonych na uprzednio spreparowanym filtrze z włókien kwarcowych, oraz sorbentów i kondensatu wodnego wprowadzone są substancje wzorcowe zgodne z normą EN-1948, będące mieszaninami znaczonych stabilnymi izotopami ¹³C, 2,3,7,8- PCDD i PCDF oraz ³⁷Cl – 2,3,7,8-TCDD. Substancje te wprowadzane są jako wzorce wewnętrzne celem obliczenia odzysku analitu po długotrwałym, ponad 6-godzinnym poborze próby oraz złożonym i czasochłonnym procesie przygotowania próbek do analiz ilościowych. Do badań analitycznych zastosowano opracowaną i sprawdzoną procedurę analityczną, będącą modyfikacją standardowych procedur stosowanych w oznaczaniu próbek gazów, pyłów, popiołów i innych substancji pochodzących z procesów spalania odpadów i innych procesów termicznych. Próbkę umieszczaną w aparatach Soxhleta i ekstrahowaną toluenem. Ekstrakty oczyszczane są technikami preparatywnej chromatografii cieczonej. Przed analizą instrumentalną próbkę doprowadza się do właściwej objętości (50-500 µl) stosując nonan jako rozpuszczalnik. Analizy wykonywane są techniką chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrią masową z podwójną fragmentacją badanej cząsteczki przy wykorzystaniu urządzeń typu Finnigan MAT GCQplus GC-MS/MS. Odzysk analitu obliczany jest w oparciu o wprowadzone do próbek przed ekstrakcją wzorce znaczone izotopowo ¹³C-PCDD, ¹³C-PCDF.

3.2.2. Obliczanie stężenia poszczególnych kongenerów PCDD/F/PCB oraz HCB

Obliczanie stężeń PCDD, PCDF, wskaźnikowych PCB oraz HCB w badanych próbkach prowadzono w oparciu o pomiar sygnałów analitycznych (wysokości lub pól powierzchni integrowanych pików), których czas retencji odpowiadał substancjom wzorcowym, w tym również ¹³C-PCDD/F/PCB/HCB. Wybór pomiaru pola powierzchni piku lub jego wysokości był zależny od jakości uzyskanego sygnału analitycznego. W oznaczaniu dioksyn i PCB techniką GC-HRMS lub GC-MS/MS zaleca się wykonywanie obliczeń z wykorzystaniem pomiaru wysokości pików. W przeprowadzonych międzynarodowych porównaniach międzylaboratoryjnych (1996-2004) wykazano, że pomiar pól powierzchni integrowanych pików obarczony jest większym błędem przypadkowym niż pomiar ich wysokości. Obliczenia stężeń dioksyn i PCB prowadzono w oparciu o pomiar wysokości pików substancji oznaczanej.

Masy oznaczanego kongeneru m_i w próbce badanej określano na podstawie następującego algorytmu: objętość końcową ekstraktu próbki badanej, nastrzykiwanego na kolumnę chromatograficzną obliczano w oparciu o wprowadzony wzorzec strzykawkowy, którym był roztwór ³⁷Cl-2,3,7,8-TCDD. Ściśle odmierzoną objętość tego roztworu wprowadzano do oczyszczonego ekstraktu próbki przed jego odparowaniem do 20 µl. Dokładną objętość ekstraktu końcowego V_{EK} obliczano ze wzoru (3.1)

³ opracowane przez dr hab. inż. Adama Grochowalskiego, prof. PK, z Laboratorium Analiz Śladowych Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej.

$$V_{EK} = \frac{H_{37-WZ} \times V_{EK}^{IN} \times V_{37-WZ}}{H_{37-EK} \times V_{37-WZ}^{IN}} \quad (3.1)$$

gdzie:

V_{EK} - objętość końcowa ekstraktu próbki badanej (μl),

V_{EK}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę końcowego ekstraktu próbki badanej (μl),

V_{37-WZ}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę roztworu wzorca strzykawkowego,
 ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD (μl),

V_{37-WZ} - objętość roztworu wzorca strzykawkowego ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD wprowadzonego do ekstraktu próbki badanej przed odparowaniem do objętości końcowej (μl),

H_{37-WZ} - wysokość pików ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD w roztworze wzorca strzykawkowego,

H_{37-EK} - wysokość pików ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD w końcowym ekstrakcie próbki badanej.

Wartość odzysku analitu obliczano w odniesieniu do sygnałów otrzymanych od wzorca wewnętrznego. Obliczenia prowadzono w oparciu o pomiar wysokości pików substancji znaczonej izotopami ^{13}C , wprowadzonych do próbek przed rozpoczęciem procedur analitycznych w odniesieniu do wartości otrzymanych dla substancji wzorcowych ^{13}C -PCDD, ^{13}C -PCDF i ^{13}C -PCB. Substancje te stosowano również do kalibrowania urządzeń chromatograficznych oraz oceny sprawności kolumn, a także sprawdzenia liniowości odpowiedzi detektora. Obliczenie poziomu odzysku R_{Vi} prowadzono w oparciu o wzór (3.2).

$$R_{Vi} = \frac{H_{13-i} \times C_{13-WZi} \times V_{EK} \times V_{13-WZ}^{IN}}{H_{13-WZi} \times m_i^{13} \times V_{EK}^{IN}} \times 100\% \quad (3.2)$$

gdzie:

R_{Vi} - poziom odzysku analitu (%),

H_{13-i} - wysokość pików poszczególnych kongenerów wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB w próbce,

H_{13-WZi} - wysokość pików poszczególnych kongenerów wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB w roztworze wzorcowym mieszaniny kalibracyjnej,

C_{13-WZi} - stężenie poszczególnych kongenerów wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB, w roztworze wzorcowym mieszaniny kalibracyjnej ($\text{pg}/\mu\text{l}$),

V_{EK} - objętość końcowa ekstraktu próbki badanej (μl) obliczona wg wzoru (1),

V_{EK}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę końcowego ekstraktu próbki badanej (μl),

V_{13-WZ}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę roztworu mieszaniny kalibracyjnej wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB (μl),

m_i^{13} - masa poszczególnych kongenerów wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB wprowadzonego do badanej próbki (pg).

Masy m_i poszczególnych kongenerów obliczono ze wzoru (3.3), korzystając z pomiaru wysokości pików.

$$m_i = \frac{H_{ANi} \times C_{AN-WZi} \times V_{EK} \times V_{AN-WZ}^{IN}}{H_{AN-WZi} \times m_{PR} \times R_{Vi} \times V_{EK}^{IN}} \times 100\% \quad (3.3)$$

gdzie:

- m_i - masa i-tego kongeneru w pg/g (lub odpowiednio w ng/kg) próbki,
- m_{PR} - masa próbki w (g),
- H_{ANi} - wysokość pików oznaczanego kongeneru w końcowym ekstrakcie próbki,
- H_{AN-WZi} - wysokość pików odpowiedniego kongeneru w mieszaninie wzorcowej naturalnych PCDD/PCDF/PCB,
- C_{AN-WZi} - stężenie oznaczanego kongeneru w mieszaninie wzorcowej naturalnych PCDD/PCDF/PCB (pg/ μ l),
- V_{EK} - objętość końcowa ekstraktu próbki badanej (μ l), obliczona wg wzoru (3.1),
- V_{EK}^{AN} - objętość nastrzyku na kolumnę końcowego ekstraktu próbki badanej (μ l),
- V_{AN-WZ}^{AN} - objętość nastrzyku na kolumnę roztworu mieszaniny wzorca naturalnych PCDD/PCDF/PCB (μ l),
- R_{Vi} - poziom odzysku i-tego kongeneru (%), obliczony wg wzoru (3.2).

W ten sposób obliczono masę każdego spośród 17 kongenerów PCDD/PCDF i 12 kongenerów PCB w badanej próbce.

We wszystkich przypadkach wynik analizy podawany jest w odniesieniu do sumarycznego, masowego poziomu toksyczności próbki TEQ w odniesieniu do 1 m³ spalin w warunkach umownych i dla rzeczywistej zawartości O₂.

3.2.3. Obliczanie sumarycznej wartości PCDD/F

Obliczenie poziomu toksyczności analizowanej próbki wyrażonego jako wartość TEQ prowadzi się przy wykorzystując współczynnik równoważny toksyczności 2,3,7,8-TCDD – tzw. TEF. TEQ oblicza się na podstawie wyników analiz chemicznych zawartości masowej wszystkich kongenerów PCDD i PCDF posiadających atomy chloru w położeniach 2,3,7 i 8. Wartość liczbową TEQ jest sumą wartości cząstkowych, otrzymanych z pomnożenia wyniku analitycznego stężenia pojedynczego kongeneru przez odpowiedni współczynnik równoważny toksyczności TEF. Wartości liczbowe tych współczynników zestawiono w tabeli 3.2. Z wartości tej można określić potencjalną toksyczność spalin w odniesieniu do dioksyn. We wszystkich aktualnie obowiązujących regulacjach prawnych odnośnie zawartości dioksyn ich masę wyraża się sumarycznie w ng-TEQ/m³. W tym zakresie obowiązuje norma UE EN-1948 oraz odpowiednie przepisy i rozporządzenia UE.

Tabela 3.2. Zestawienie poszczególnych kongenerów PCDD/F i odpowiadające im wartości współczynnika równoważnego toksyczności TEF (wg NATO CCMS i UE -EN-1948) – ustalone i stosowane głównie dla procesów termicznych

Kongener PCDD	Wartość współczynnika cząstkowego TEF	Kongener PCDF	Wartość współczynnika cząstkowego TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0,5	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0,5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0,05
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0,1	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0,1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0,1	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0,01	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0,1
OCDD	0,001	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01
		1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01
		OCDF	0,001

Obliczenie wartości masowej TEQ prowadzi się wg wzoru 3.4:

$$TEQ = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \times TEF_i) \quad (3.4)$$

gdzie:

TEQ – poziom toksyczności badanej próbki wyrażony w jednostkach masowych (zwykle w ng lub pg)

m_i – masa i-kongeneru PCDD i PCDF (wg tabeli 3.2.) w ng lub pg

TEF_i – współczynnik równoważny toksyczności 2,3,7,8-TCDD dla i-kongeneru PCDD i PCDF (wg tabeli 3.2).

3.2.4. Obliczanie sumarycznej wartości stężenia PCB

W celu obliczenia sumarycznej wartości PCB prowadzi się oznaczenie tzw. wskaźnikowych PCB i sumuje bezpośrednio ich masę oznaczoną w próbce. Jako całkowitą masę mnoży się sumę trzech kongenerów: PCB 153, PCB 138 i PCB 180 przez wartość 1,7 tak, jak przedstawiono to przykładowo dla instalacji nr 2 w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Suma kongenerów wskaźnikowych PCB i wartość całkowita masy PCB w oznaczanych próbkach w odniesieniu do spalin w warunkach umownych i rzeczywistej zawartości O₂

Nr	Kongener wskaźnikowy PCB	m _i PCB masa kongeneru [ng/m ³]
1	PCB28	16,56
2	PCB52	20,02
3	PCB101	4,40
4	PCB118	4,21
5	PCB153	11,97
6	PCB138	17,82
7	PCB180	0,18
a	Suma kongenerów wskaźnikowych PCB [ng/m ³]	75,16
b	Całkowita masa PCB [ng/m ³] Σ (153+138+180) x 1,7	50,95

Źródło: LAŚ/PK

3.2.5. Walidacja metod

Walidację metod oznaczania dioksyn w próbkach spalin i gazów odlotowych wykonano w oparciu o specjalnie przygotowane, wzorcowe próbki popiołu. Precyzję oznaczenia uznawano za zadowalającą, jeżeli wartość względnego odchylenia standardowego dla pojedynczego pomiaru nie była większa niż 10% dla 2,3,7,8-TCDD i TCDF. Dla OCDD i OCDF wartość ta być musi mniejsza od 20%.

Dla metody oznaczania popiołów względne odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru dla 2,3,7,8-TCDD wynosiło 6% a dla 2,3,7,8-TCDF 10%. Dla OCDD wartość odchylenia standardowego pojedynczego pomiaru nie przekraczała 15% a dla OCDF 20%. Wartości średnie obliczono z ośmiu niezależnie przeprowadzonych oznaczeń wzorcowej próbki popiołu.

Oznaczenia próbek popiołu prowadzono w ściśle tych samych warunkach przy stosowaniu tych samych partii produkcyjnych odczynników i rozpuszczalników. Wszystkie analizy wykonywano techniką GC-MS/MS przy zastosowaniu automatycznego podajnika próbek (tzw. autosamplera). Precyzję dozowania przy użyciu tego urządzenia obliczono na ± 2% w oparciu o serię 20 analiz, wstrzykując porcje 2 µl substancji wzorcowej 2,3,7,8-TCDD o stężeniu 10 pg/µl, przy otrzymanej wartości sygnału do szumu S/N ≥ 65.

Czułość metody była akceptowana, jeżeli granica wykrywalności jest na poziomie umożliwiającym wykrycie każdego spośród siedemnastu 2,3,7,8-chloropodstawionych PCDD i PCDF oraz dwunastu koplanarnych i mono-orto PCB. W przypadku badanej próbki popiołu poziom wykrywalności dla 2,3,7,8-TCDD wynosił 1 ng/kg. Dla OCDD i OCDF poziom wykrywalności wynosił 5 ng/kg. W tym celu zastosowano sztucznie przygotowane próbki piasku pozbawione śladów dioksyn i PCB.

Granice oznaczalności metody L_{ODi} obliczano dla przypadku, gdy stosunek sygnału do szumu S/N = 3. W przypadku, gdy w badanej próbce wystąpił sygnał poniżej tej wartości lub nie stwierdzano obecności pików oznaczanego kongeneru, poziom wykrywalności obliczano w oparciu o wzór (3.5).

$$L_{ODi} = \frac{H_N \times C_{AN-WZ_i} \times V_{EK}}{H_{AN-WZ_i} \times m_{PR} \times R_{Vi}} \times 300 \quad (3.5)$$

gdzie:

L_{ODi} - poziom wykrywalności i-tego kongeneru PCDD, PCDF lub PCB (pg/g),

H_N - średnia wartość sygnałowa szumu, mierzona jako stosunek pik - dolina międzyszczytowa w obszarze czasu retencji analitu,

C_{AN-WZ_i} - stężenie i-tego kongeneru w roztworze wzorcowym mieszaniny kalibracyjnej (pg/ μ l),

V_{EK} - objętość końcowa ekstraktu próbki badanej (μ l),

H_{AN-WZ_i} - wysokość pików analitu w roztworze wzorcowym mieszaniny kalibracyjnej,

m_{PR} - masa próbki (g),

R_{Vi} - poziom odzysku analitu (%), obliczony wg wzoru (2).

Dla próbek gazowych wynik analizy odnosi się do 1 m³ gazu w odniesieniu do warunków umownych (tzn. skorygowanych do temperatury 273K i ciśnienia 0,1 MPa).

3.3. Uzyskane wyniki

Wyniki oznaczania zawartości PCDD/F, PCB i HCB oraz odpowiadające im wartości emisji oraz współczynniki emisji zestawiono w poniższych tabelach 3.4 i 3.5. W tabeli 3.6 zestawiono wartości stężeń metali.

Tabela 3.4. Stężenia PCDD/F, PCB i HCB w gazach odlotowych z 20 instalacji przemysłu metalurgicznego badanych w Polsce w okresie czerwiec - wrzesień 2004. Wartości podano w ng/m³ dla spalin w warunkach umownych i rzeczywistej zawartości O₂

Numer instalacji	Stężenia w gazach odlotowych			
	PCDD/F [ng I-TEQ/m ³]	PCB [ng/m ³]	HCB [ng/m ³]	O ₂ [% objętości]
1	0,0240	2,935	12,00	19,5
2	1,2714	75,16	1491	13,1
3	0,0774	2,806	1,391	18,2
4	0,0101	0,269	17,05	9,0
5	0,0025	12,74	3,691	19,2
6	0,0028	0,211	1,570	10,3
7	1,1757	947,8	140,2	18,8
8	0,0042	34,19	4,608	20,9

Numer instalacji	Stężenia w gazach odlotowych			
	PCDD/F [ng I-TEQ/m ³]	PCB [ng/m ³]	HCB [ng/m ³]	O ₂ [% objętości]
9	0,5809	0,417	17,51	20,7
10	0,0314	4,169	10,87	17,4
11	0,1259	10,09	12,25	20,0
12	0,1185	112,1	22,69	20,3
13	0,0175	1,257	4,415	8,8
14	0,0060	36,15	7,814	20,9
15	0,0035	1208	7,822	19,8
16	0,0029	1,328	0,304	18,0
17	0,0177	5,311	1,941	17,9
18	0,0024	1,904	0,472	13,6
19	1,0539	278,8	613,1	17,4
20	0,0539	108,4	51,58	20,4

Źródło: LAŚ/PK

3.4. Podsumowanie i dyskusja

Pomiary wykonano przy nominalnym obciążeniu instalacji oraz przy typowych parametrach technologicznych (informacje każdorazowo uzyskane od operatora instalacji). W przypadku instalacji nr 16 i 17 pobieranie próbek prowadzono w czasie krótszym niż 6 godzin, co było spowodowane specyfiką pracy odnośnych instalacji. W przypadku instalacji nr 7 pomiary wykonywano na gazach odlotowych przed ich końcowym oczyszczeniem w skruberach wodnych, gdyż gazy po oczyszczeniu są kierowane bezpośrednio do powietrza bez żadnych możliwości pobrania strumienia spalin. W tym celu należałoby wykonać specjalne przedłużenie (kaptur), umożliwiające przedłużenie strumienia spalin w warunkach umożliwiających izokinetyczne pobieranie próbek. W tym przypadku można posłużyć się przybliżoną wartością skuteczności oczyszczania spalin, określona przez producenta urządzenia.

Najwyższe stężenie dioksyn i PCB wystąpiło w przypadku spiekania rudy żelaza (instalacje 2 i 19). Względne, wysokie stężenie dioksyn wykazano również w przypadku przetapiania złomu aluminium (instalacja 9,11 i 12) choć, dla instalacji 11 i 12 wartości stężenia są w granicy wartości dopuszczalnych, zalecanych przez UNEP (0,1 ng-TEQ/m³). Wysokie stężenie dioksyn w gazach odlotowych dla instalacji nr 7 (odlewnia żeliwa) wynika jak wyżej wspomniano z faktu, że pomiary wykonywano na nie oczyszczonym gazie.

Dioksyny, jak większość związków organicznych ulegają rozkładowi termicznemu powyżej 800⁰C. W szczególnych przypadkach, gdy gazy reakcyjne w procesie spalania zawierają pyły, na których dioksyny są zaadsorbowane rozkład może następować dopiero powyżej 1000⁰C. W temperaturze powyżej 1000⁰C materia występuje w postaci rodników lub nawet wolnych atomów. W momencie ochładzania się gorących spalin lub gazów odlotowych następuje rekombinacja rodników. Tak powstają termodynamicznie stabilne cząsteczki np. wody, CO₂ czy HCl. Również PCDD, PCDF i PCB należą do

takich substancji chemicznych, które powstają lub odtwarzają się na nowo (*de-novo*) podczas schładzania spalin. Dioksyny powstają zatem w procesach wysokotemperaturowych z rodników podczas ochładzania spalin. Nie ma więc możliwości uniknięcia powstawania dioksyn w procesach metalurgicznych, gdzie w operacjach termicznych obok czystego metalu znajdują się inne związki organiczne w postaci składników rudy, czy powłok ochronnych i tworzyw sztucznych obecnych w przetapianym złomie metalicznym.

Nawet niewielka zawartość chloru w farbach, tworzywach czy innym materiale organicznym powoduje powstawanie dioksyn i PCB. Należy wziąć pod uwagę, że dioksyny powstają w stężeniach nanogramowych, a zawartość chloru w zanieczyszczeniach organicznych jest o kilka rzędów większa. Praktycznie nie ma możliwości obniżenia zawartości chloru w procesach metalurgicznych. Można jedynie starać się prowadzić proces tak, aby stworzyć niekorzystne warunki do powstawania dioksyn oraz skutecznie usuwać je z gazów odlotowych.

Tabela 3.5. Stężenia, wartości emisji i współczynników emisji dla PCDD/F, PCB i HCB z 20 instalacji metalurgicznych w Polsce

Nr instalacji	Emisja PCDD/F [µg I-TEQ/godz]	Emisja PCDD/F [g I-TEQ/rok]	Wskaźnik emisji PCDD/F [µg I-TEQ/Mg produktu]	Łączna emisja PCB [µg/godz]	Łączna emisja PCB [g/rok]	Wskaźnik łącznej emisji PCB [µg/Mg produktu]	Emisja HCB [µg/godz]	Emisja HCB [g/rok]	Wskaźnik emisji HCB [µg/Mg produktu]
1	0,414	0,0015	0,059	50,7	0,178	7,239	207	0,729	29,60
2	197,8	1,474	1,099	11698	87,2	64,99	232119	1729	1290
3	1,966	0,0075	0,007	71,2	0,271	0,237	35,3	0,134	0,118
4	1,577	0,0130	0,005	42,4	0,349	0,141	2690	22,14	8,966
5	0,358	0,0018	0,004	1824	9,122	22,81	529	2,644	6,609
6	0,248	0,0016	0,002	18,69	0,121	0,187	139,3	0,906	1,393
7	14,38	0,0449	4,109	11590	36,16	3312	1715	5,350	489,9
8	0,563	0,0018	0,030	4581	14,66	247,6	617	1,976	33,37
9	12,97	0,0778	8,649	9,31	0,056	6,210	391	2,346	260,7
10	0,236	0,0016	0,337	31,3	0,219	44,70	81,6	0,571	116,5
11	4,218	0,0211	1,687	338,2	1,691	135,3	410	2,051	164,1
12	0,610	0,0040	3,052	577,5	3,754	2888	116,9	0,760	584,3
13	0,239	0,0017	0,012	17,15	0,120	0,857	60,2	0,422	3,012
14	0,180	0,0012	0,018	1085,3	7,055	108,5	235	1,525	23,46
15	2,740	0,0199	0,020	945647	6856	6755	6123	44,39	43,74
16	2,086	0,0147	0,014	955,3	6,728	6,369	219	1,543	1,460
17	2,409	0,0040	0,016	722,8	1,196	4,819	264	0,437	1,761
18	0,021	0,0001	0,017	16,47	0,115	13,72	4,078	0,029	3,398
19	542,4	4,123	1,466	143519	1091	387,9	315537	2398	852,8
20	93,55	0,6548	0,624	188129	1317	1254	89516	626,6	596,8

Źródło: LAŚ/PK

Tabela 3.6. Stężenie metali w gazach odlotowych z 20 badanych instalacji [wartości podano w mg/m³ dla spalin w warunkach umownych i rzeczywistej zawartości O₂]

Numer instalacji	Stężenie poszczególnych substancji w gazach odlotowych w badanych instalacjach												
	Hg	Cd	Tl	Sb	As	Pb	Cr	Co	Cu	Mn	Ni	V	Sn
1	0,000347	0,000680	0,000094	0,002819	0,000954	0,023928	0,014313	0,000549	0,060289	0,860241	0,007229	0,003108	0,009976
2	0,012647	0,008090	0,004953	0,000991	0,000405	0,868459	0,004045	0,000908	0,052669	0,041772	0,002477	0,000883	0,000173
3	0,001326	0,002246	0,004926	0,001666	0,003093	3,458914	0,014705	0,010359	7,924717	0,121189	0,010648	0,071931	0,000551
4	0,000397	0,000073	0,000436	0,000823	0,003247	0,085128	0,000261	0,000223	0,009728	0,000581	0,000426	0,000082	0,000431
5	0,000055	0,000297	0,000426	0,000520	0,000624	0,041174	0,000362	0,000426	0,005500	0,002230	0,000332	0,000015	0,000198
6	0,000011	0,000106	0,000366	0,000509	0,000037	0,000175	0,000377	0,001485	0,001485	0,001114	0,000743	0,000034	0,000217
7	0,026904	0,011883	0,012417	0,176779	0,002443	1,608903	0,035383	0,003872	0,080111	4,551660	0,011349	0,008946	0,118031
8	0,000061	0,000061	0,000121	0,000594	0,000938	0,001417	0,000405	0,000108	0,002361	0,001889	0,000209	0,000061	0,000067
9	0,000404	0,000063	0,000005	0,000231	0,000086	0,003854	0,000349	0,000008	0,000998	0,000907	0,000172	0,000077	0,000091
10	0,000584	0,000079	0,000009	0,000262	0,000084	0,004394	0,000393	0,000013	0,001122	0,001215	0,000795	0,000037	0,000196
11	0,000560	0,000348	0,000010	0,000280	0,000137	0,004913	0,000373	0,000010	0,000572	0,000442	0,000205	0,000031	0,000081
12	0,000974	0,000276	0,000012	0,000515	0,000207	0,005527	0,000879	0,000088	0,011117	0,004585	0,000113	0,000170	0,001256
13	0,001767	0,000242	0,000047	0,001351	0,001351	0,002251	0,000520	0,000045	0,002598	0,001299	0,000416	0,000009	0,000260
14	0,000011	0,000179	0,003324	0,000464	0,000090	0,001055	0,000417	0,000026	0,000396	0,011607	0,000528	0,000016	0,000164
15	0,000541	0,004795	0,000024	0,000752	0,001133	0,030556	0,000799	0,000033	0,001786	0,004842	0,000259	0,000033	0,000799
16	0,000556	0,000240	0,000064	0,001054	0,001827	0,001932	0,000761	0,000059	0,001288	0,000345	0,000644	0,000088	0,000170
17	0,000056	0,004501	0,000098	0,001829	0,001013	0,143046	0,002954	0,000464	0,014487	0,159081	0,001969	0,000450	0,002110
18	0,001020	0,000189	0,000077	0,004287	0,002624	0,031555	0,011662	0,000266	0,006860	0,126050	0,001372	0,000943	0,005145
19	0,001469	0,036179	0,001535	0,001052	0,000592	0,628197	0,000482	0,000132	0,019624	0,004824	0,000395	0,000241	0,000175
20	0,001879	0,004352	0,000119	0,002571	0,002037	0,105426	0,003363	0,000119	0,007121	0,039757	0,000870	0,000138	0,003363

Źródło: LAŚ/PK

4. INWENTARYZACJA EMISJI I UWOLNIEŃ PCDD/F Z SEKTORA METALURGICZNEGO

4.1. Wskaźniki emisji dla wybranych branż przemysłu i technologii

Na podstawie programu pomiarowego projektu i uzyskanych wyników (patrz podrozdział 3.1 i 3.3) dokonano weryfikacji stosowanych dotychczas wskaźników emisji dioksyn i furanów do powietrza. W tabeli 4.1. zestawiono wskaźniki emisji dioksyn i furanów⁴ w podziale na dwie główne grupy źródeł emisji: hutnictwo stali i żelaza oraz hutnictwo metali nieżelaznych. Podział taki jest zgodny z wytycznymi pt. „Standardowy zestaw narzędzi do identyfikacji i szacowania emisji PCDD/F” (UNEP 2001 i 2003), opracowanymi przez UNEP Chemicals (tzw. Toolkit).

Tabela 4.1. Wskaźniki emisji wyliczone na podstawie wyników programu pomiarowego

Źródła emisji dioksyn i furanów	Wskaźnik emisji [µg I-TEQ/Mg produktu]
Hutnictwo stali i żelaza	
Spiekanie rud żelaza	1,47; 1,10
Produkcja żelaza – piece hutnicze	0,01
Pierwotna i wtórna produkcja stali – zasadowy konwertor tlenowy	0,02
Odlewanie żelaza – żeliwiak z gorącym dmuchem (dobre APCs ⁵)	0,06; 4,11
Odlewanie żelaza – piec obrotowy opalany gazem	0,02
Wtórna produkcja stali; obróbka i przetapianie stali – piec elektryczny łukowy	0,62; 0,02
Odlewanie stali – piec elektryczny łukowy	0,03
Hutnictwo metali nieżelaznych	
Pierwotna produkcja miedzi z koncentratu połączona z produkcją kwasu siarkowego	0,005; 0,004; 0,002
Obróbka miedzi	0,007
Wtórna produkcja aluminium; obróbka aluminium i przetapianie puszek aluminiowych	8,65; 3,05; 1,69; 0,34
Produkcja cynku	0,012
Odlewanie cynku	0,02

Źródło: KCIE/IOŚ

W wielu przypadkach (spiekalnie, odlewnie żelaza, huty miedzi i aluminium) program pomiarowy objął dwie lub więcej różne instalacje będące emitarami dioksyn i furanów. Dlatego też, w tych przypadkach, dokonywano oszacowania wartości wskaźników emisji. Należy również podkreślić, że nawet w przypadku dwóch takich samych emitatorów, proces technologiczny może być różny (np. ze względu na różne rodzaje pieców używanych w procesie odlewania żelaza) jak również różne mogą być stosowane systemy oczyszczania gazów (APCs)⁵. Z tego powodu uzyskane wskaźniki emisji nie mogą być bezpośrednio porównywane (tab. 4.1). Szczegółowa analiza uzyskanych wyników z uwzględnieniem np.

⁴ Wskaźniki emisji są określone w jednostkach µg I-TEQ/Mg produktu (produkt oznacza ilość surowca powstałego w wyniku procesu technologicznego, np. spieku lub odlanego żelaza).

⁵ APCs - systemy oczyszczania gazów.

warunków pomiaru, wdrożonych systemów oczyszczania gazów, stosowanej technologii, obróbki złomu i reprezentatywności każdego zakładu, doprowadziła do przyjęcia nowych wskaźników emisji w stosunku do wskaźników stosowanych podczas inwentaryzacji za rok 2002 (tab. 4.2).

Tabela 4.2. Porównanie nowych i dotychczas stosowanych wskaźników emisji

Źródła emisji dioksyn i furanów	Nowe wskaźniki emisji	Dotychczas stosowane wskaźniki emisji
	µg I-TEQ/Mg produktu	
Hutnictwo stali i żelaza		
Spiekalnie rud żelaza	1,35	1,45
Produkcja stali – zasadowy konwertor tlenowy	0,02	0,1
Odlewanie żelaza - żeliwiak z gorącym dmuchem (dobre APCs)	0,06	0,03
Odlewanie żelaza - piec obrotowy opalany gazem	0,02	4,3
Hutnictwo metali nieżelaznych		
Pierwotna produkcja miedzi	0,004	0,01
Wtórna produkcja aluminium; obróbka aluminium i przetapianie puszek aluminiowych	4	150
Odlewanie cynku z katod cynkowych	0,02	0,3

Źródło: KCIE/IOŚ

W przypadku hutnictwa stali i żelaza przyjęto cztery nowe wskaźniki emisji. Pierwszy odnosi się do spiekania rud żelaza. Nowa wartość wskaźnika (1,35 µg I-TEQ/Mg) jest oparta na pomiarach w dwóch głównych hutach stali. Nowy wskaźnik jest wartością średnią pomiędzy dwoma wynikami uzyskanymi w trakcie pomiarów. Poprzedni wskaźnik (1,45 µg I-TEQ/Mg) został wyznaczony podczas pomiarów przeprowadzonych w roku 2003 w ramach projektu GEF. Pozostałe trzy wskaźniki emisji odnoszą się do produkcji stali (w zasadowym konwertorze tlenowym: 0,02 µg I-TEQ/Mg) i odlewani żelaza (w żeliwiaku z gorącym dmuchem i w bębnowym piecu obrotowym) odpowiednio 0,06 i 0,02. Poprzednie wskaźniki wynosiły odpowiednio: 0,1, 0,03 i 4,3 µg I-TEQ/Mg i zostały zaczerpnięte z ww. wytycznych UNEP Chemicals. Największa różnica procentowa występuje między wskaźnikami odnoszącymi się do odlewni żelaza - bębnowy piec obrotowy, co należy tłumaczyć istnieniem w badanej hucie dobrych systemów oczyszczania gazów. W tym wypadku zastosowanie nowego wskaźnika emisji nie wpływa znacząco na wielkość krajowej emisji, ponieważ udział tego rodzaju odlewni jest bardzo niewielki.

W przypadku hutnictwa metali nieżelaznych uaktualniono trzy wskaźniki emisji. Pierwszy odnosi się do pierwotnej produkcji miedzi (0,004 µg I-TEQ/Mg) i jest oparty na pomiarach przeprowadzonych w trzech zakładach. Otrzymane wyniki mieściły się w następującym zakresie wartości: od 0,001 do 0,005 µg I-TEQ/Mg. Poprzednio stosowany wskaźnik literaturowy (0,1 µg I-TEQ/Mg) był nieco wyższy. Uzyskane wartości z pomiarów emisji w 4 instalacjach do produkcji aluminium mieściły się w zakresie 0,34-8,65 µg I-TEQ/Mg, w zależności od istniejących systemów oczyszczania gazów. Dlatego też, na potrzeby inwentaryzacji zdecydowano się przyjąć wartości 4 µg I-TEQ/Mg sugerowaną przez

wytyczne Toolkit w odniesieniu do zakładów posiadających dobre systemy oczyszczania gazów (filtry tkaninowe, wdmuchiwanie wapna) oraz obróbki złomu. W poprzednich inwentaryzacjach – w wyniku braku krajowych pomiarów – przyjmowano wartość 150 µg I-TEQ/Mg z zgodnie z zaleceniami zawartymi w wytycznych UNEP Chemicals dla przypadków, w których występuje minimalna obróbka złomu i są stosowane proste systemy usuwania pyłów. Ostatni uaktualniony wskaźnik odnosi się do odlewania cynku (0,02 µg I-TEQ/Mg). Jest on niższy niż wskaźnik poprzednio używany (0,3 µg I-TEQ/Mg), rekomendowany w ww. wytycznych w odniesieniu do odlewania cynku.

4.2. Inwentaryzacja emisji dioksyn i furanów

Wprowadzenie. Inwentaryzację emisji dioksyn i furanów przeprowadzono zgodnie z metodologią i zaleceniami UNEP Chemicals, dotyczącymi identyfikacji źródeł oraz ilościowej oceny emisji/uwolnień tych zanieczyszczeń do powietrza i pozostałych komponentów środowiska. Wykorzystano wyniki bezpośrednich pomiarów emisji PCDD/F przeprowadzonych w Polsce w latach 2002-2004. Pomiarów te pozwoliły na aktualizację krajowych wskaźników emisji. Skorzystano również z doświadczeń i wyników uzyskanych przy identyfikacji uwolnień oraz przy ilościowej ocenie emisji do powietrza i uwolnień do pozostałych komponentów dioksyn i furanów (PCDD/F) dla Polski za rok 2000 i 2002, wykonanej według klasyfikacji typów źródeł i metodologii opracowanej i stosowanej przez EKG ONZ/EMEP. W inwentaryzacji na potrzeby EKG ONZ/EMEP stosuje się klasyfikację źródeł NFR (Nomenclature for Reporting) oraz SNAP97⁶. Klasyfikacja źródeł NFR, która jest zbliżona do klasyfikacji IPCC⁷, stosowanej do szacowania emisji gazów cieplarnianych w ramach Ramowej Konwencji w sprawie zmian klimatu, oraz klasyfikacja SNAP97 różni się znacząco od klasyfikacji źródeł stosowanej przez UNEP Chemicals. Zatem wyniki krajowych inwentaryzacji emisji wykonanych w różniących się klasyfikacjach źródeł mogą się między sobą różnić i to znacznie. Różnice takie pokazują zakres niepewności szacowania emisji i uwolnień PCDD/F, który wg pracy dla roku 2002 może sięgać od kilkudziesięciu do kilkuset procent.

Ze względu na stosunkowo nieliczne i tylko krótkotrwałe bezpośrednie pomiary emisji w poszczególnych zakładach przemysłowych czy w innych typach źródeł, obliczanie emisji w krajowej inwentaryzacji opiera się o następujące ogólne przybliżenie (4.1).

$$\text{emisja (uwolnienie)} = \text{aktywność} * \text{wskaźnik emisji} \quad (4.1)$$

Za aktywność przyjmuje się zwykle wielkość charakterystyczną danego procesu prowadzącego do powstawania i emisji PCDD/F, np. roczną wielkość produkcji spieku w spiekalniach. Wskaźnik emisji jest określony na jednostkę aktywności, np. 1 Mg spieku. Wskaźniki emisji i uwolnień są szacowane dla różnych procesów i typów źródeł w wielu krajach.

UNEP Chemicals opracował zbiór takich wskaźników w postaci tzw. standardowego zestawu narzędzi (Toolkit) – wytycznych identyfikacji i szacowania emisji i uwolnień PCDD/F. Pierwszy projekt tych wytycznych ukazał się w styczniu 2001 r. a pierwsze wydanie w maju 2003 r. Metodologia opisana w wytycznych jest stosowana z powodzeniem w Polsce. Na

⁶ Selected Nomenclature for Sources of Air Pollution

⁷ Intergovernmental Panel on Climate Change

stronie 208 wytycznych zamieszczono zbiorcze wyniki krajowej inwentaryzacji w Polsce za rok 2000 jako przykład jednej z kompleksowych inwentaryzacji wykonanych w ostatnich latach. Podobne wyniki zaprezentowano dla krajowych inwentaryzacji: Urugwaju, Jordanii, Filipin, Księstwa Brunei, Libanu, Tajlandii oraz trzech republik bałtyckich: Litwy, Łotwy i Estonii.

Należy podkreślić, że zdecydowana większość zastosowanych wskaźników emisji i uwolnień w ww. wytycznych, pochodzi z pomiarów w innych krajach i może nie oddawać wiernie procesów technologicznych i warunków tworzenia się PCDD/F w Polsce. Dla wielu kategorii źródeł przyjmuje się kilka wartości wskaźników emisji w zależności od stosowanej technologii oraz w zależności od wdrożonych systemów oczyszczania gazów. Różnice pomiędzy wartościami takich wskaźników emisji sięgają często kilku rzędów wielkości.

Wyniki inwentaryzacji. Wstępne zbiorcze wyniki inwentaryzacji emisji i uwolnień dioksyn i furanów w Polsce w roku 2002 przedstawiono w tabeli 4.3. Zgodnie z metodologią UNEP Chemicals, emisje i uwolnienia pogrupowano w dziewięć głównych kategorii źródeł:

- spalanie odpadów,
- produkcja metali żelaznych i nieżelaznych,
- produkcja energii i ciepła,
- produkcja produktów mineralnych,
- transport,
- niekontrolowane procesy spalania,
- produkcja chemikaliów i towarów konsumpcyjnych,
- różne,
- wywóz/składowanie odpadów.

Oprócz emisji do powietrza w tabeli podano również oszacowania uwolnień (emisji) do czterech innych komponentów środowiska: wody, ziemi, produktów i odpadów/pozostałości. Wartości liczbowe odpowiadają ocenom średnim. Dla każdej z tych wartości należałoby przypisać przedział liczbowy – zakres, w którym zawiera się faktyczna liczba. Wartości średnie zaprezentowane w tabeli uważa się za najlepsze oszacowania. Dyskusja dotycząca wyników inwentaryzacji zaczyna się od dwóch poniższych podrozdziałów poświęconych dwóm sektorom: produkcji metali żelaznych oraz produkcji metali nieżelaznych.

4.2.1. Inwentaryzacja w odniesieniu do produkcji metali żelaznych

Tabela 4.3 prezentuje wyniki inwentaryzacji w podkategorii źródła: produkcja metali żelaznych. Większość emisji do powietrza w tej podkategorii pochodzi z procesów spiekania rud żelaza (9,0 g TEQ/rok) oraz produkcji stali w elektrycznych piecach łukowych (7,7 g TEQ). Udział odlewni wynosi 3,5 g TEQ, przy czym największy wkład istnieje z odlewni żelaza w żeliwniaku z zimnym dmuchem i minimalnymi systemami oczyszczania gazów. Emisja dioksyn i furanów w związku z produkcją koksu została oszacowana na 2,6 g TEQ w roku 2002. Wskaźniki emisji zastosowane w niniejszej inwentaryzacji zestawiono w tabeli 4.2. W porównaniu z inwentaryzacją w roku 2000 największa różnica wystąpiła w przypadku spiekania rud żelaza (9,0 w stosunku do 40,4 g TEQ) głównie ze względu na wykorzystanie krajowego wskaźnika emisji, który jest niższy od proponowanego w wytycznych. UNEP Chemicals (1,35 w stosunku do 5 g TEQ/Mg).

Tabela 4.3. Aktualizacja inwentaryzacji w odniesieniu do produkcji metali żelaznych

Kat.	Pod-kat.	Klasa	Kategoria źródła	Potencjalny szlak emisji (µg TEQ/Mg)					Produkcja [Mg/rok]	Roczna emisja/uwolnienia [g TEQ/rok] do				
				powietrze	woda	ziemia	produkty	odpady		powietrza	wody	ziemi	produktów	odpadów
2			Produkcja metali żelaznych i nieżelaznych											
	a		Spiekanie rud żelaza					6 591 300	8,898	0	0	0	0,020	
	1		Wysoki recykling odpadów, również materiałów zanieczyszczonych ropą	20	ND	ND	ND	0,003	0,000				0,000	
	2		Niskie wykorzystanie odpadów, dobrze kontrolowane zakłady	1,35	ND	ND	ND	0,003	6 591 300	8,898			0,020	
	3		Wysoka technologia, redukcja emisji	0,3	ND	ND	ND	0,003		0,000			0,000	
	b		Produkcja koksu					8 787 900	2,636	1,58182E-07	0	0	0	
	1		Brak oczyszczania gazu	3	0,06	ND	ND	ND	0,000	0				
	2		Dopalacz/odpylanie	0,3	0,06	ND	ND	ND	8 787 900	2,636	1,58182E-07			
	c		Huty i odlewnie stali i żelaza					13 656 600	7,853	0,0	0,0	0,0	12,540	
			Huty stali i żelaza											
	1		Złom zanieczyszczony, podgrzewanie złomu, ograniczona kontrola	10	ND	ND	NA	15	0,000				0,000	
	2		Czysty złom/nowe żelazo, dopalacz, filtry tkaninowe	3	ND	ND	NA	15	0,000				0,000	
	3		Czysty złom/nowe żelazo, konwertory tlenowe	0,02	ND	ND	NA	1,5	5 799 000	0,116			8,699	
	4		Wielkie piece z systemami kontroli zanieczyszczeń	0,01	ND	ND	NA	ND	5 296 400	0,053				
	5		Piece elektryczne, dobre systemy kontroli zanieczyszczeń	3	ND	ND	ND	1,5	2 561 200	7,684			3,842	
			Odlewnie					976 900	3,543	0	0	0	0,053	
	1		Żeliwiak z chłodnym dmuchem lub piec bębnowy obrotowy, brak systemu kontroli zanieczyszczeń	10	ND	ND	ND	ND	88 500	0,885				
	2		Żeliwiak z chłodnym dmuchem lub piec bębnowy obrotowy, minimalny system kontroli zanieczyszczeń	6	ND	ND	ND	ND	206 500	1,239				
	3		Piec bębnowy obrotowy - filtr tkaninowy	0,02	ND	ND	ND	0,2	7 400	0,000			0,001	
	4		Żeliwiak z chłodnym dmuchem, filtry tkaninowe	1	ND	ND	ND	8		0,000			0,000	
	5		Żeliwiak z gorącym dmuchem lub piec indukcyjny, filtry tkaninowe	0,06	ND	ND	ND	0,5	103 250	0,006			0,052	
	6		Żeliwiak z gorącym dmuchem lub piec indukcyjny, minimalny system kontroli zanieczyszczeń	0,6	ND	ND	ND	ND	132 750	0,080				
	7		Żeliwiak z gorącym dmuchem lub piec indukcyjny, brak systemu kontroli zanieczyszczeń	4	ND	ND	ND	ND	59 000	0,236				
	8		Odewanie żelaza, piec elektryczny łukowy, brak systemu kontroli zanieczyszczeń	10	ND	ND	ND	ND	20 000	0,200				
	9		Odewanie żelaza, piec elektryczny łukowy, filtry tkaninowe	4,3	ND	ND	ND	ND	80 000	0,344				
	10		Odewanie żelaza, piece indukcyjne	1	ND	ND	ND	ND	185 000	0,185				
	11		Odewanie stali, piec elektryczny łukowy, filtry tkaninowe	4,3	ND	ND	ND	ND	83 500	0,359				

Kat.	Pod-kat.	Klasa	Kategoria źródła	Potencjalny szlak emisji (µg TEQ/Mg)					Produkcja [Mg/rok]	Roczna emisja/uwolnienia [g TEQ/rok] do				
				powietrze	woda	ziemia	produkty	odpady		powietrza	wody	ziemi	produktów	odpadów
2			Produkcja metali żelaznych i nieżelaznych											
		12	Odlewanie stali, piec indukcyjny, minimalny system kontroli zanieczyszczeń	1	ND	ND	ND	ND	9 000	0,009				
		13	Odlewanie stali, zasadowy konwertor tlenowy	0,01	ND	ND	ND	ND	2 000	0,000				

Źródło: KCIE/IOŚ

Tabela 4.4. Aktualizacja inwentaryzacji w odniesieniu do produkcji metali nieżelaznych

Kat.	Pod-kat.	Klasa	Kategoria źródła	Potencjalny szlak emisji (µg TEQ/Mg)					Produkcja [Mg/rok]	Roczna emisja/uwolnienia [g TEQ/rok] do				
				powietrze	woda	ziemia	produkty	odpady		powietrza	wody	ziemi	produktów	odpadów
2			Produkcja metali żelaznych i nieżelaznych											
	d		Produkcja miedzi						600 508	3,457	0,0	0,0	0,0	43,5
		1	Produkcja wtórna - Podstawowa technologia	800	ND	ND		630		0,000				0,000
		2	Produkcja wtórna - dobrze kontrolowane	50	ND	ND		630	69 083	3,454				43,522
		3	Produkcja wtórna zoptymalizowana w celu kontroli emisji PCDD/PCDF	5	ND	ND		300		0,000				0,000
		4	Przetapianie Cu i odlewanie stopów Cu	0,03	ND	NA	NA	ND	20 700	0,001				
		5	Produkcja pierwotna – zawiera etapową obróbkę cieplną	0,004	ND	ND	ND	ND	510 725	0,002				
	e		Produkcja aluminium (wszystkie sektory)						254 334	0,593	0	0	0	11,913
		1	Przetwarzanie złomu Al, mała obróbka wsadu, proste systemy odpylające	150	ND	ND	ND	400		0,000				0,000
		2	Obróbka złomu, proces dobrze kontrolowany, dobry system kontroli zanieczyszczeń	35	ND	ND	ND	400		0,000				0,000
		3	Skrawanie / suszenie	5	NA	NA	NA	NA						
		4	Obróbka złomu, proces dobrze kontrolowany, filtr tkaninowy, wstrzykiwanie wapna	4	ND	ND	ND	100	119 134	0,417				11,913
		5	Proces zoptymalizowany, zoptymalizowany APCS	0,5	ND	ND	ND	400		0,000				0,000
		6	Odlewanie aluminium ze stopów	1,3	ND	ND	ND	ND	135 200	0,176				
	f		Produkcja ołowiu						66 531	0,532	0	0	0	0
		1	Produkcja wtórna ze złomu, separatory do baterii z PCV	80	ND	ND	ND	ND		0,000				
		2	Produkcja wtórna ze złomu bez PVC/Cl2, filtry	8	ND	ND	ND	ND	66 531	0,532				
		3	Produkcja wtórna, ze złomu bez PVC/Cl2 w nowoczesnych piecach ze skrubierami	0,5	ND	ND	ND	ND		0,000				
	g		Produkcja cynku						20 841	1,268	0	0	0	0
		1	Piece do wypalania bez systemów odpylających	1 000	ND	ND	ND	ND		0,000				

Kat.	Pod- kat.	Klasa	Kategoria źródła	Potencjalny szlak emisji (µg TEQ/Mg)					Produkcja [Mg/rok]	Roczna emisja/uwolnienia [g TEQ/rok] do				
				powietrze	woda	ziemia	produkty	odpady		powietrza	wody	ziemi	produktów	odpadów
2			Produkcja metali żelaznych i nieżelaznych											
	2		Brykietowanie na gorąco /piece obrotowe, podstawowa kontrola	100	ND	ND	ND	ND	12 681	1,268				
	3		Wszechstronna kontrola	5	ND	ND	ND	ND		0,000				
	4		Odlewanie cynku ze stopów	0,02	ND	ND	ND	ND	8 160	0,000				
	5		Przetapianie(tylko)	0,3	ND	ND	ND	ND		0,000				
	h		Produkcja brązu i mosiądzu						0	0,000	0	0	0	0
	1		Proste piece przetapiające	10	ND	ND	ND	ND		0,000				
	2		Złożony sprzęt, np. piece indukcyjne z systemami kontroli zanieczyszczeń	0,1	ND	ND	ND	ND		0,000				
	l		Produkcja magnezu						0	0,000	0,000	0	0	0,000
	1		Stosowanie obróbki termicznej MgO/C w Cl ₂ , bez obróbki wypływu, słaby system kontroli zanieczyszczeń	250	9 000	NA	ND	0		0,000	0,000			
	2		Stosowanie obróbki termicznej MgO/C w Cl ₂ , wszechstronna kontrola zanieczyszczeń	50	24	NA	ND	9 000		0,000	0,000			0,000
	3		Procesy redukcji termicznej	3	ND	NA	NA	ND		0,000				
	j		Termiczna produkcja metali nieżelaznych (np. niklu)						0	0,000	0	0	0	0
	1		Zanieczyszczony złom, proste lub brak systemów odpylania	100	ND	ND	ND	ND		0,000				
	2		Czysty złom, dobre systemy kontroli zanieczyszczeń	2	ND	ND	ND	ND		0,000				
	l		Maszyny do rozdrabniania złomu						0	0,000	0	0	0	0
	1		Zakłady zajmujące się rozdrabnianiem złomu	0,2	NA	NA	ND	ND		0,000				
	m		Termiczna obróbka kabli						0	0,000	0	0	0	0
	1		Spalanie kabli	5 000	ND	ND	ND	ND		0,000				
	2		Piec zasadowy z dopalaczem, skrubler	40	ND	NA	ND	ND		0,000				
	3		Spalanie silników elektrycznych, klocków hamulcowych, itd., dopalacz	3,3	ND	NA	ND	ND		0,000				

Źródło: KCIE/IOŚ

4.2.2. Inwentaryzacja w odniesieniu do produkcji metali nieżelaznych

Tabela 4.4. prezentuje wyniki inwentaryzacji w podkategorii źródła: produkcja metali nieżelaznych. Większość emisji do powietrza w tej podkategorii pochodzi z procesów wtórnej produkcji miedzi (3,5 g TEQ/Mg) oraz produkcji wtórnej cynku w elektrycznych piecach łukowych (1,3 g TEQ). Udział pochodzący od produkcji i odlewania aluminium wynosi 0,6 g TEQ. Emisja dioksyn i furanów w związku z produkcją ołowiu została oszacowana na 0,5 g TEQ w roku 2002. Wskaźniki emisji wprowadzone podczas tegorocznej inwentaryzacji są przedstawione w tabeli 4.2. W porównaniu z inwentaryzacją w roku 2000 największa różnica wystąpiła w przypadku produkcji aluminium (0,6 w stosunku do 11 g TEQ/Mg) głównie ze względu na wykorzystanie niższego wskaźnika emisji z podręcznika (4 w stosunku do 150 g TEQ /Mg). Pomiar przeprowadzone w 4 różnych hutach wykazały wartości współczynnika emisji w zakresie (0,34–8,65). To może wyjaśniać przyjęcie niższego wskaźnika niż podczas poprzedniej inwentaryzacji. Udział pochodzący od produkcji cynku zmniejszył się w związku z mniejszą produkcją w roku 2002.

4.2.3. Inwentaryzacja w odniesieniu do pozostałych kategorii źródeł i mediów

Podsumowanie wyników krajowej inwentaryzacji emisji dioksyn i furanów w roku 2002 z podziałem na główne kategorie źródeł i poszczególne media prezentuje tabela 4.5

Całkowitą emisję do powietrza oszacowano na ok. 346g TEQ. Największe emisje do powietrza wystąpiły w kategoriach: 6. *Niekontrolowane procesy spalania* (ok. 202 g TEQ), 3. *Produkcja energii i ciepła* (ok. 69 g TEQ), 1. *Spalanie odpadów* (ok. 30 g TEQ) i 2. *Produkcja metali żelaznych i nieżelaznych* (ok. 29 g TEQ). Te same kategorie z podobnym udziałem procentowym dominowały w krajowej inwentaryzacji za rok 2000.

Udział kategorii 2. *Produkcja metali żelaznych i nieżelaznych* w całkowitej emisji zmniejszył się na skutek wprowadzenia niższych wskaźników emisji dla procesów spiekania rud żelaza oraz procesów produkcji aluminium opartych na krajowych normach.

Głównymi źródłami emisji w kategorii *Niekontrolowane procesy spalania* są słabo kontrolowane procesy spalania lub współspalania odpadów w gospodarstwach domowych oraz niekontrolowane pożary wysypisk odpadów. Współspalanie odpadów komunalnych w domowych paleniskach i piecach oraz w ciepłowniach komunalnych - tak zwana "niska emisja", jest źródłem wielu zanieczyszczeń powietrza (m.in. PM oraz innych TZO np. HCB czy WWA). Niska emisja jest szczególnie powszechna w południowej Polsce głównie ze względu na dostępność węgla kamiennego. W kategorii 3. *Produkcja energii i ciepła* największy udział pochodzi z procesów spalania drewna oraz biomasy w celu ogrzewania i gotowania oraz z bojlerów wodnych działających na węgiel. W kategorii 1. *Spalanie odpadów* największy udział mają spalanie odpadów niebezpiecznych i medycznych, zwłaszcza w zakładach posiadających jedynie proste systemy ograniczenia emisji lub nie posiadających ich wcale.

Udziały w emisji pozostałych głównych kategorii źródeł są relatywnie niższe: w kategorii 4. *Produkcja produktów mineralnych* wynoszą 11 g I-TEQ natomiast dla pozostałych trzech kategorii: 5. *Transport*, 7. *Produkcja chemikaliów i towarów konsumpcyjnych* oraz 8. *Różne* całkowity udział był poniżej 5 g I-TEQ.

Tabela 4.5. Zbiorcze wyniki krajowej inwentaryzacji emisji PCDD/F w roku 2002 w [g TEQ] z podziałem na główne kategorie źródeł i media

Kat.	Kategoria źródła	Roczna emisja/uwolnienia [g TEQ/rok] do				
		powietrza	wód	ziemi	produktów	odpadów/ pozostałości
1	Spalanie odpadów	30,134	0,000	0,000	0,000	130,5
2	Produkcja metali żelaznych i nieżelaznych	28,780	0,000	0,000	0,000	68,0
3	Produkcja energii i ciepła	68,739	0,000	0,000	0,000	0,0
4	Produkcja produktów mineralnych	11,215	0,000	0,000	0,000	0,1
5	Transport	2,752	0,000	0,000	0,000	0,0
6	Niekontrolowane procesy spalania	202,387	0,000	4,787	0,000	183,8
7	Produkcja chemikaliów i towarów konsumpcyjnych	0,064	0,007	0,000	11,843	1,0
8	Różne	1,743	0,000	0,000	0,105	0,0
9	Wywóz/składowanie odpadów	0,000	0,701	0,000	29,760	42,9
Ogółem		345,8	0,7	4,8	41,7	426,3

Źródło: KCIE/IOŚ

O ile potencjalne emisje do powietrza są względnie dobrze zaprezentowane przez udziały poszczególnych kategorii i podkategorii źródeł, to nie można tego samego powiedzieć o uwolnieniach do pozostałych komponentów środowiska (tab. 4.5). Dla tych komponentów znane są jedynie niektóre wskaźniki a dla większości typów całkowicie brak jest stosownych wskaźników. Należy się spodziewać, że liczbowe oszacowania podane w czterech ostatnich kolumnach tabeli 4.5 są zaniżone, szczególnie dla odpadów i pozostałości.

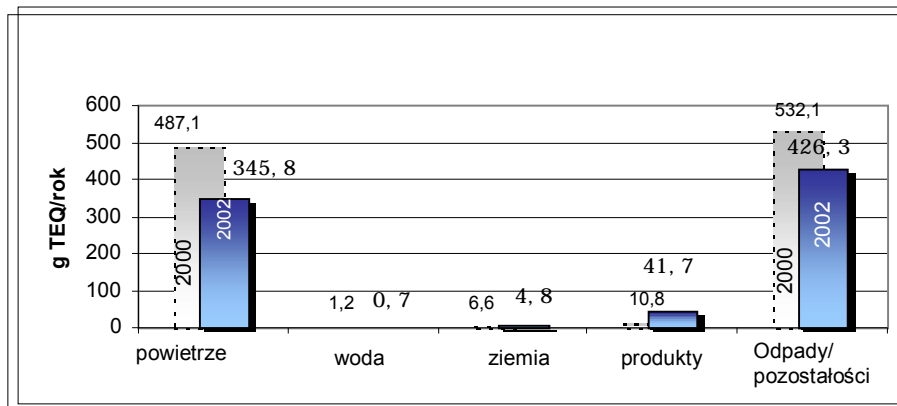
W przypadku uwolnień PCDD/F do wód największe udziały ma odprowadzanie ścieków komunalnych oraz produkcja koksu łącznie ok. 0,7 g TEQ. Wolny chlor nie jest stosowany w Polsce przy wybielaniu papieru. W innych krajach ta kategoria ma istotny wkład w uwolnienia do wód.

Jedyną kategorią oszacowaną przyczyniającą się bezpośrednio do uwolnień PCDD/F do ziemi (gleb) są pożary i spalanie biomasy w rolnictwie i ogrodnictwie. Należy podkreślić, że istotna część uwolnień do odpadów i pozostałości, ostatecznie trafia też do ziemi np. pozostałości ze spalania odpadów i osadów ściekowych są wykorzystywane do nawożenia gleb rolniczych.

Głównymi źródłami uwolnień do produktów są użycie makulatury przy produkcji wtórnej papieru oraz produkcja chlorowanych pestycydów. W przypadku recyklingu papieru dioksyny mogą być obecne w użytej makulaturze.

Potencjalne uwolnienia do odpadów powstają na ogół w tych samych procesach co emisje do powietrza. Dioksyny i furany trafiają do odpadów i pozostałości z systemów oczyszczania gazów. Pozostałości i odpady albo trafiają na wysypiska odpadów albo lądują ostatecznie w glebie zwłaszcza, gdy powstają w gospodarstwach domowych lub oczyszczalniach ścieków. W przyszłości wysypiska odpadów mogą stanowić istotne źródło uwolnień PCDD/F do środowiska w wyniku wymywania i wycieków.

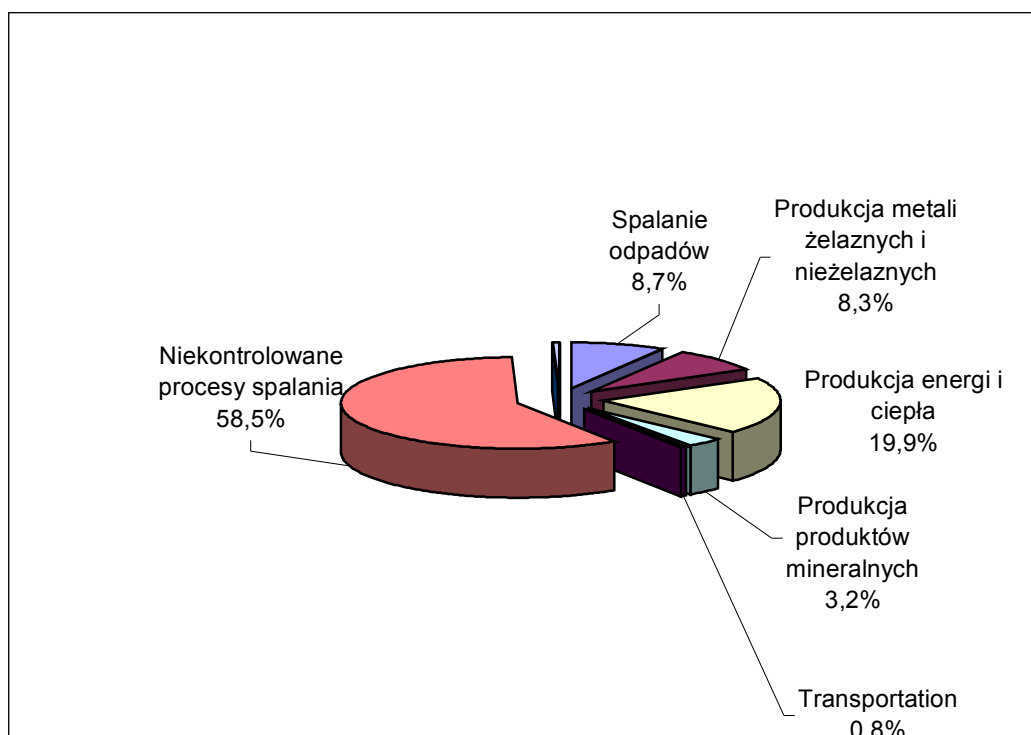
Na poniższym rysunku 4.1 porównano emisje i uwolnienia PCDD/F w latach 2000 i 2002.



Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 4.1. Sumaryczne rezultaty inwentaryzacji dioksyn za rok 2002 z podziałem na media w porównaniu do danych uzyskanych za rok 2000

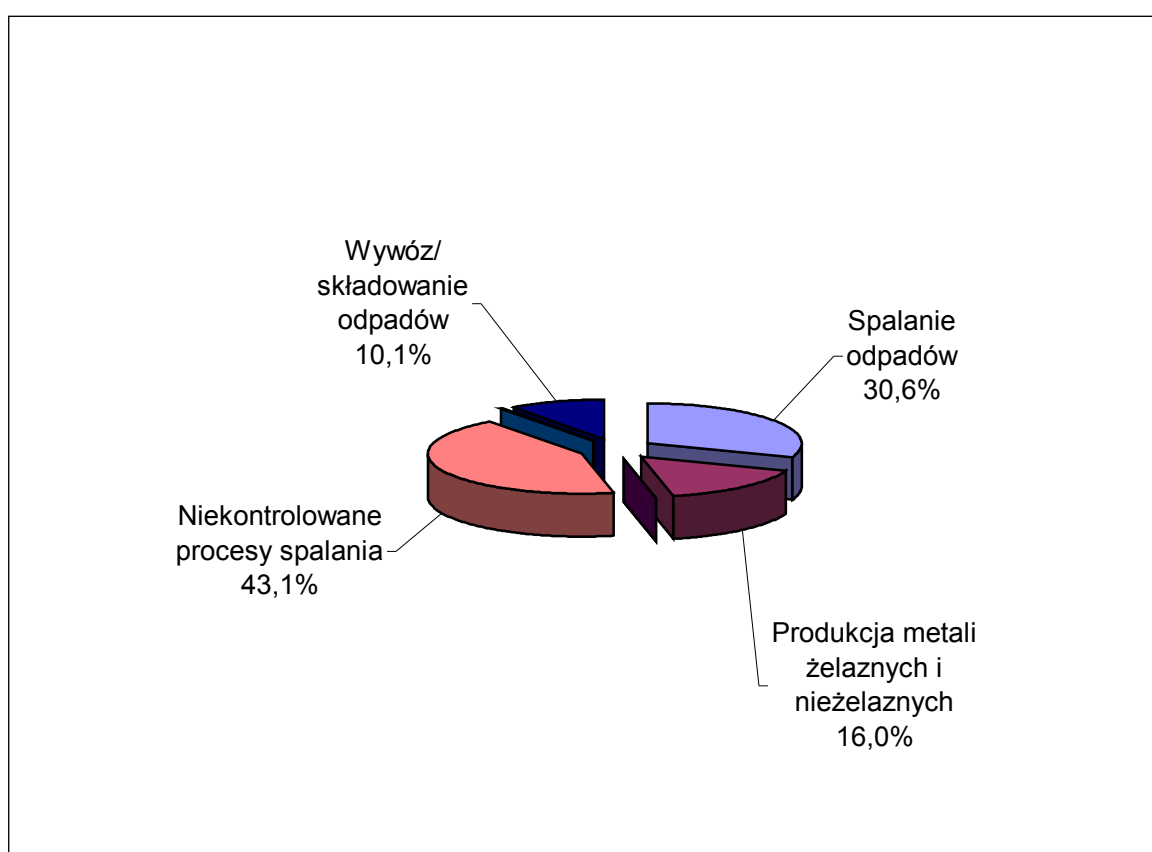
W przypadku emisji do powietrza i uwolnień w roku 2002 zanotowano nieznaczne - z wyjątkiem produktów i odpadów - spadki odpowiednich wartości w porównaniu z rokiem 2000. Jedynie w przypadku uwolnień do produktów zanotowano istotny wzrost uwolnień z ok.11 do ok. 42 g TEQ. Powodem wzrostu był rosnący udział kompostowania biomasy. Procentowe udziały poszczególnych kategorii źródeł w emisji dioksyn do powietrza w roku 2002 dla poszczególnych mediów przedstawiono przykładowo na rys. 4.2. i 4.3.



Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 4.2. Udziały poszczególnych sektorów w emisji dioksyn do powietrza w roku 2002

Największy udział procentowy w emisjach do powietrza miały kategorie: 6. *Niekontrolowane procesy spalania* (58,5%), 1. *Spalanie odpadów* (8,7%) oraz 2. *Produkcja metali żelaza i metali nieżelaznych* (8,3%). Największy udział procentowy w uwolnieniach do wód miały kategorie: 9. *Wywóz/składowanie odpadów* (99%) i 7. *Produkcja chemikaliów i towarów konsumpcyjnych* (1,1%). Jedynie kategoria: 6. *Niekontrolowane procesy spalania* (100%) miała swój wkład w uwolnieniach do ziemi. Największy udział procentowy w uwolnieniach do produktów miały kategorie: 9. *Wywóz/składowanie odpadów* (71,4%) i 7. *Produkcja chemikaliów i towarów konsumpcyjnych* (28,4%). Największy udział procentowy w uwolnieniach do odpadów (rys. 4.3.) miały kategorie: 6. *Niekontrolowane procesy spalania* (43,1%), 1. *Spalanie odpadów* (30,6%), 2. *Produkcja metali żelaza i metali nieżelaznych* (16%) oraz 9. *Wywóz/składowanie odpadów* (10,1%)



Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 4.3. Udział poszczególnych sektorów w uwolnieniach dioksyn do odpadów w roku 2002

5. WYBRANE METODY REDUKCJI EMISJI

Termin „dioksyny i furany”, jest często używany do określenia grupy polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD) i dibenzo-p-furanów (PCDF). Wspólnie obie te grupy w nomenklaturze ekologicznej są określane jako PCDD/PCDF. W chwili obecnej nie została ustalona wartość graniczna emisji PCDD/PCDF w przemyśle metalurgicznym w Polsce.

W krajach Unii Europejskiej dopuszczalna wartość graniczna wynosząca 0,1 I-TEQ/Nm³ (dla zawartości tlenu 11%) obowiązuje dla spalarni odpadów, ale w chwili obecnej nie podaje się wartości granicznej emisji PCDD/PCDF dla instalacji z sektora metalurgicznego.

Dokument referencyjny dotyczący Najlepszych Dostępnych Technik (BAT) opracowany dla uzyskania pozwolenia zintegrowanego (IPPC) podaje kilka informacji dotyczących emisji PCDD/PCDF uzyskanych przez zastosowanie technik BAT. Dopóki dokumenty referencyjne (BREF) nie stanowią zalegalizowanego prawem standardu, informacje w nich zawarte stanowią jedynie wytyczne dla przemysłu, władz rządowych i administracyjnych odnośnie poziomów emisji osiąganych dzięki zastosowaniu opisanych w nich technikach. Stosowne limity emisji w konkretnym przypadku będą określane poprzez wprowadzanie dyrektyw IPPC oraz lokalnych rozporządzeń. Poziom emisji PCDD/PCDF, który może być osiągnięty przez zastosowanie technik BAT, dla odlewni został określony na poziomie <0,1 ng I-TEQ/Nm³, natomiast dla instalacji wtórnie przerabiających aluminium na poziomie < 0,1-0,5 ng I-TEQ/Nm³ (JRC2001a; JRC 2004). Dla pozostałych procesów metalurgicznych zastosowanie technik BAT umożliwia osiągnięcie podobnych wartości emisji.

W kilku krajach Unii Europejskiej, jak na przykład w Niemczech oraz Danii, obowiązujący poziom emisji PCDD/PCDF dla instalacji przemysłu metalurgicznego wynosi 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (dla rzeczywistej zawartości tlenu w realizowanym procesie).

Jako punkt odniesienia przy określaniu metod redukcji emisji PCDD/PCDF, w poniższym opracowaniu, wartość graniczna została określona na poziomie 0,1 ng I-TEQ/Nm³ przy zawartości tlenu odpowiadającej tej przy jakiej realizowany jest dany proces technologiczny. Należy zaznaczyć, że w przeciwieństwie do emisji PCDD/PCDF ze spalarni odpadów, gdzie pomiar emisji jest standaryzowany do zawartości tlenu wynoszącej 11%, taki standard nie jest odpowiedni dla procesów, w których nie jest realizowany proces spalania i nie jest stosowany w krajach Unii Europejskiej podczas ustalania wartości limitów emisji PCDD/PCDF dla ogólnie pojętego sektora metalurgicznego.

Zaproponowane metody redukcji emisji są uważane za najbardziej efektywne z punktu widzenia ekonomicznego zapewniające osiągnięcie wartości dopuszczalnych emisji.

W raporcie metody redukcji emisji PCDD/PCDF do wymaganego poziomu z instalacji zostały podzielone na pierwotne oraz wtórne.

Metody pierwotne są rozumiane jako techniki zapobiegające zanieczyszczeniu obejmujące redukcję lub eliminujące generowanie PCDD/PCDF z instalacji. Do sposobów tych można zaliczyć:

- zmiany w materiałach wsadowych,
- efektywną kontrolę przebiegu procesu technologicznego,
- zastosowanie dopalania oraz wodnego zraszania gazów odlotowych.

Metody wtórne dotyczą technik kontroli zanieczyszczenia. Nie są to metody zapobiegające powstawaniu PCDD/PCDF u źródła, lecz służą jako sposoby ograniczania ich emisji do powietrza. Do metod tych można zaliczyć:

- wysokowydajne urządzenia do usuwania pyłów,
- adsorpcję na węglu aktywnym w połączeniu z zastosowaniem filtrów tkaninowych,
- utlenianie katalityczne.

Dla przejrzystości w raporcie niemal wszystkie metody obejmujące oddziaływanie na gazy odlotowe zostały zaliczone do metod wtórnych, jakkolwiek niektóre z tych metod (np. zraszanie wodą), znacząco ograniczają tworzenie się PCDD/PCDF.

5.1. Metodologia

Bazując na przeprowadzonych wstępnych pomiarach w 20 instalacjach, do dalszej analizy zostało wytypowanych sześć instalacji. Wykonane pomiary wykazały, że rzeczywisty, zmierzony poziom emisji PCDD/PCDF w większości instalacji był stosunkowo niski. Instalacje, w których wykonano przegląd zostały wytypowane nie tylko na podstawie zmierzonych poziomów emisji, lecz również ze względu na ich wielkość oraz reprezentatywność w poszczególnych działach sektora metalurgicznego, w których emisja PCDD/PCDF może być znaczna.

Ankiety wypełniane podczas przeglądu ekologicznego i stanowiące załącznik do poniższego opracowania zostały przygotowane głównie pod kątem opisu procesów, w których możliwe jest tworzenie się i emisja PCDD/PCDF. Struktura ankiet była wzorowana na poradniku technicznym „Ocena możliwości minimalizacji odpadów” opracowanym przez US EPA (amerykańska Agencję Ochrony Środowiska) oraz poradniku UNEP, kwestionariusz 2: kategoria 2 - produkcja stopów żelaza i metali nieżelaznych (UNEP 2001).

Wypełnione ankiety były wykorzystane jako podstawowy materiał podczas wizyt ekspertów polskich i zagranicznych w tych Zakładach. Stanowiły one przedmiot dyskusji z kadrą kierowniczą Zakładów. Dyskusja dotyczyła również problemów emisji innych zanieczyszczeń i planów odnośnie do poprawy systemów kontroli stanu powietrza (APCS).

Na podstawie zrealizowanego przeglądu ekologicznego oraz przeprowadzonych pomiarów zostały zaproponowane sposoby redukcji emisji PCDD/PCDF dla poszczególnych instalacji oraz ogólnie dla danego działu sektora metalurgicznego.

Przedstawione w opracowaniu propozycje zostały głównie oparte na doświadczeniach krajów Unii Europejskiej w zakresie podobnych procesów.

5.2. Przegląd zakładów

5.2.1. Spiekalnia rudy żelaza

W Polsce pracują dwie instalacje do spiekania rudy, które w sumie posiadają 7 taśm spiekalniczych. Dwie z tych taśm są aktualnie traktowane jako rezerwowe.

Instalacja, na której wykonano pomiary składa się z 4 taśm spiekalniczych każda o powierzchni spiekania 75 m². Dwie z nich, czyli taśma nr 2 i 4 są podłączone do elektrofiltrów, natomiast taśma nr 1 - aktualnie wyłączona z eksploatacji i taśma nr 3 - rezerwowa są podłączone do multicyklonów. W przypadku taśmy nr 2, dla której zostały wykonane pomiary, działa system zawracania gazów odlotowych (około 20% gazów) do procesu.

Wsad spiekalniczy składa się z drobnoziarnistej mieszanki rud żelaza, zendry z walcowni, koksiku stanowiącego źródło ciepła do zapalania i spiekania mieszanki, wapna palonego lub wapna pokarbidowego (dla wspomaganie procesu tworzenia się mikrogrudek) oraz spieku zwrotnego. Jako źródło wapna stosowany jest żużel z procesu konwertorowego. Zendra z walcowni stosowana jako materiał wsadowy może być zaoliwiona i dlatego jej dodatek musi być ograniczony.

Wymienione składniki mieszane są w bębnie grudkującym (gdzie mieszanka wszystkich komponentów jest nawilżana) dla uzyskania optymalnej przewodności mieszanki spiekalniczej. Mieszanka z bębna grudkującego podawana jest przez rozdzielacz czółenkowy do zasobnika zamkniętego bębniem dozującym, skąd poprzez zsypanie spada na ruszt taśmy spiekającej, tworząc warstwę o odpowiedniej wysokości (zwykle od 450 mm do 550 mm), zależnie od położenia stołu zasypowego.

Spiekanie mieszanki zachodzi na ciągłym, ruchomym ruszcie taśmowym, zwanym taśmą spiekalniczą, składającym się z wielu wózków spiekalniczych, w ilości charakterystycznej dla konkretnej taśmy spiekalniczej.

Wózki spiekalnicze przesuwają się ponad rzędem komór ssących (składających się z dwóch żaroodpornych ścian-burt oraz z żaroodpornego rusztu). Spiekanie rozpoczyna się w momencie powierzchniowego zapalenia się koksiku znajdującego się w mieszance od płomienia palnika pieca zapłonowego. W wyniku przepływu powietrza przez warstwę mieszanki z góry w dół (na skutek wytworzonego podciśnienia przez ssawę), strefa żaru przesuwa się stopniowo w dół, aż do rusztów wózków, z prędkością zależną od przewodności mieszanki (pionowa szybkość spiekania wynosi 20-25 mm/min.), na całej długości taśmy spiekalniczej. W strefie żaru, w której temperatura wynosi średnio 1250-1320°C, drobne ziarna mieszanki ulegają całkowitemu przereagowaniu, a większe powierzchniowemu nadtopieniu. Tworzenie się spieku jest rezultatem procesów chemicznych i fizycznych zachodzących w mieszance pod wpływem stopniowo wzrastającej temperatury. Poniżej każdej komory ssącej znajduje się zasobnik, który gromadzi grubszy pył przechodzący przez ruszt wózków spiekalniczych. Po opróżnieniu zasobnika materiał ten zawracany jest do procesu.

W pierwszym etapie spiekania następuje odparowanie wilgoci, częściowy rozkład węglanów, redukcja wyższych tlenków żelaza oraz reakcje syntezy nowo powstających składników mineralnych. W drugim etapie następuje spalanie koksiku, kończy się rozkład węglanów, zachodzi redukcja Fe₃O₄ do FeO_x, a część składników przechodzi w fazę ciekłą. W trzecim etapie w wyniku chłodzenia spieku zachodzi krystalizacja z fazy ciekłej nowo powstających składników mineralnych oraz częściowe utlenianie pierwotnie zredukowanych wyższych tlenków żelaza.

Grubość warstwy, szybkość przesuwu taśmy oraz podciśnienie jest regulowane aż do końca procesu, tj. do momenty gdy strefa spalania osiągnie ruszt. Zwykle koniec procesu ustalany jest na przedostatniej komorze.

Następnie gotowy spiek, opuszczając taśmę przechodzi przez łamacz spieku, gdzie zostaje rozdrobniony na mniejsze kawałki o wielkości uziarnienia ok. 150-250 mm. Rozdrobniony

spiek podawany jest na chłodnie taśmowe (lub obrotowe), gdzie ulega schłodzeniu w strumieniu powietrza dostarczanego przez wentylatory, a następnie zostaje przesiany na sitach wibracyjnych o oczkach 12-14 mm, które zapewniają odsianie drobnej frakcji spieku (spiek zwrotny). Gorący spiek zwrotny jest następnie transportowany poprzez zasobniki i podajniki wibracyjne do ochładzalników bębnowych, gdzie odbywa się jego chłodzenie poprzez dodatek odpowiedniej ilości wody. Ochłodzony spiek zwrotny transportowany jest do namiarowi. Chłodzenie nadziarna gorącego spieku odbywa się na obrotowej chłodni za pomocą przedmuchu powietrza przez warstwę spieku. Spiek ochłodzony do temperatury 150°C jest transportowany przenośnikami taśmowymi do namiarowni wielkich pieców. Spiek, przed podaniem do wielkiego pieca, ponownie jest odsiewany, a wydzielony odsiew spieku zawracany jest do mieszanki spiekalniczej.

5.2.1.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z badanej taśmy spiekalniczej, zmierzone po elektrofiltrze, wynosiło 1,3 ng I-TEQ/Nm³ (przy roboczym stężeniu O₂), co odpowiada współczynnikowi emisji 2,2 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego spieku i daje całkowitą emisję z tej taśmy spiekalniczej 1,5 g I-TEQ/rok. Prócz badanej taśmy w instalacji pracuje podobna taśma podłączona do starszego elektrofiltru oraz jedna taśma niepracująca podłączona tylko do multicyklonu i jedna taśma rezerwowa również podłączona do multicyklonu.

Taśmy spiekalnicze są znanym w krajach UE źródłem PCDD/PCDF. Ogólnie PCDD/PCDF powstają z prekursorów organicznych takich jak pochodne fenylu i nieorganicznych związków chloru. Dlatego też zaoliwione materiały wsadowe takie jak zendra walcownicza mogą być znacznym źródłem tworzenia się PCDD i PCDF. W spiekalniach dominuje mechanizm tworzenia się PCDF w wyniku syntezy *de-novo* struktur stałego węgla i chlorków nieorganicznych. Wyniki emisji PCDD/PCDF uzyskane z badanej instalacji potwierdzają dane, jakie występują dla kilku spiekalni w Europie Zachodniej. Stosunek pomiędzy PCDF i PCDD w gazach odlotowych ze spiekalni wynosi od 3,79 ng/m³ do 0,59 ng/m³. Głównym źródłem PCDD/PCDF są węgiel i chlor pochodzące z materiałów wsadowych.

Tworzenie się PCDD/PCDF ma miejsce wewnątrz spiekanego złoża, prawdopodobnie bezpośrednio przed strefą spalania, która przesuwa się z góry na dół w czasie procesu spiekania. Najwyższej emisji należy się spodziewać ze skrzyń powietrznych w drugiej części taśmy spiekalniczej. Pewna emisja tych związków może mieć miejsce z powierzchni taśmy spiekalniczej.

PCDD/PCDF są cieczami o temperaturze wrzenia 200 do 300°C. Z tego powodu związki te mają tendencję do adsorbowania się na cząsteczkach pyłu. Dlatego też wysoka emisja pyłu wiąże się z wysoką emisją PCDD/PCDF. Stosując tradycyjny elektrofiltr można uzyskać poziom emisji pyłów w gazach odlotowych około 100 do 150 mg/Nm³. Drobny pył z instalacji do spiekania zawiera alkalia i chlorki ołowiu, które tworzą warstwę izolacyjną na elektrodach elektrofiltru. To jest główna przyczyna wysokiej emisji ołowiu z taśmy spiekalniczej. W związku z wysoką emisją pyłów, nie jest możliwe uzyskanie niskiej emisji PCDD/PCDF z takiej instalacji.

Typowy współczynnik emisji PCDD/PCDF z taśm spiekalniczych mieści się w zakresie 1-10 µg I-TEQ/Mg spieku (UNEP 2001). Współczynnik emisji z badanej taśmy spiekalniczej wynoszący 1,4 µg I-TEQ/Mg spieku znajduje się w dolnym poziomie tego zakresu.

Prawdopodobnie wynika to ze stosowania małych ilości zgorzeliny powalcowniczej we wsadzie oraz recyrkulacji gazów odlotowych poprzez dwa okapy.

5.2.1.2. Pierwotne metody

Metody pierwotne ograniczenia tworzenia się PCDD/PCDF w omawianym procesie obejmują stosowanie czystego wsadu (niezaolejonego) lub wstępne wypalanie olejów ze zgorzeliny powalcowniczej. Równocześnie zmniejsza się emisja innych gazów.

5.2.1.3. Wtórne metody

5.2.1.3.1. Ogólne wtórne metody dla spiekalni

Filtr tkaninowy. Emisja PCDD/PCDF jest związana z wysoką emisją pyłów. Dlatego też jednym z najbardziej skutecznych wtórnych sposobów redukcji emisji dioksyn jest zainstalowanie sprawnej instalacji odpylającej, takiej jak filtr tkaninowy. Przy zastosowaniu filtra tkaninowego można zredukować emisję pyłu do poziomu poniżej 5 mg/Nm³. Stacja filtrów workowych powinna być wyposażona w filtry wykonane z materiału odpornego na wysoka temperaturę (do maksymalnej temperatury 200°C). Należy unikać wdmuchiwanie wapna, ze względu na możliwość zatykania filtrów workowych przez pozostałości organiczne (Ref. Bremer Stahlwerke, Bremen, Germany). Przy stosowaniu filtrów tkaninowych bardzo skutecznie można zredukować emisję pyłów i metali ciężkich. Podstawy wraz odnośnikami literaturowymi są opisane w Dokumencie Referencyjnym BREF dla Produkcji żelaza i stali (JRC 2001b, rozdz. 4.3.2.)

Jeżeli jest to możliwe należy unikać wprowadzania na filtr tkaninowy gazów o wysokiej temperaturze. W przypadku gazów odlotowych o wysokiej temperaturze konieczne jest stosowanie kosztownych materiałów filtracyjnych. Również może mieć wówczas miejsce wyższa emisja PCDD/PCDF i rtęci, nawet gdy związki te są adsorbowane na węglu aktywnym lub węglu brunatnym.

Wdmuchiwanie węgla. Podczas wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego lub węgla aktywnego PCDD/PCDF są adsorbowane na cząstkach węgla. Cząstki te muszą być wychwycone na filtrze tkaninowym. Elektrofiltr nie jest wystarczającym do tego celu urządzeniem. Ponieważ w tej metodzie PCDD/PCDF nie ulegają rozkładowi, to powstający pył będzie zawierał podwyższoną ilość tych związków. Proces adsorpcji ma miejsce głównie na powierzchni filtra tkaninowego. Dlatego też konieczne jest równomierne rozproszanie węgla aktywnego lub pyłu węgla brunatnego na wszystkich rękawach filtra tkaninowego. Węgiel aktywny jest bardziej skuteczny przy adsorpcji PCDD/PCDF niż pył węgla brunatnego, ale jest też droższy.

Przy połączeniu metody odpylania z zastosowaniem filtra tkaninowego i wdmuchiwanie węgla można uzyskać emisję PCDD/PCDF, w kominie odprowadzającym gazy z instalacji do spiekania, w zakresie 0,1 – 0,5 ng I-TEQ/Nm³.

Mokre skrubery pyłów. W Zakładach Voest Alpine Industries (Austria) opracowano metodę zraszania gazów odlotowych wodą, co pozwala na usunięcie grubszych cząstek pyłu i

składników gazowych, takich jak SO₂. Jednak ta technika musi być połączona ze skuteczną metodą obróbki powstających ścieków. Powstające szlamy muszą być składowane na składowisku.

Przy zastosowaniu tej metody można osiągnąć poziom emisji PCDD/PCDF w zakresie 0,2 do 0,4 ng I-TEQ/Nm³.

5.2.1.3.2. *Wtórne metody dla badanej spiekalni*

Zawracanie gazów odlotowych. Ekonomicznie najbardziej uzasadnionym sposobem redukcji emisji PCDD/PCDF z omawianej instalacji jest wprowadzenie w maksymalnym technicznie możliwym stopniu procesu zawracania gazów z instalacji spiekalniczych do procesu spiekania. W przypadku analizowanej instalacji metoda ta powinna zapewnić osiągnięcie zalecanych poziomów emisji PCDD/PCDF.

Filtr tkaninowy. W przypadku gdyby poziom emisji PCDD/PCDF z omawianej instalacji spiekalniczej miał być poniżej 0,1 ng I-TEQ/Nm³, to w pierwszej kolejności należy rozważyć zainstalowanie filtra tkaninowego, dla redukcji ilości emitowanych pyłów, tak jak to opisano w powyższym rozdziale. Pozwoli to również na zminimalizowanie emisji metali ciężkich. Zainstalowanie filtra tkaninowego jest dodatkowo korzystne z powodu redukcji emisji ołowiu, który to metal stanowi znany problem w spiekalniach wyposażonych tylko w elektrofiltry do oczyszczania gazów odlotowych.

Jeżeli stężenie PCDD/PCDF w gazach oczyszczonych za pomocą filtra tkaninowego byłby nadal powyżej dopuszczalnego poziomu, to konieczne byłoby dodatkowe wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego.

Wdmuchiwanie węgla brunatnego. Punkt wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego powinien znajdować się na głównym przewodzie, kilka metrów przed filtrem tkaninowym. Ilość pyłu węgla brunatnego powinna być optymalizowana. W praktyce stosuje się dodatek 40 – 100 mg pyłu węgla brunatnego na 1 m³ obrabianych gazów odlotowych. Należy zachować niezbędne środki ostrożności dla filtrów tkaninowych. Obejmują one kontrolę temperatury w zasobniku każdej komory filtra oraz wyposażenie w instalację umożliwiającą wypełnienie całego układu gazowym azotem.

5.2.1.4. *Analiza kosztów*

Poniższa ocena kosztów jest oparta na cenach obowiązujących w Europie Zachodniej i obejmuje tylko koszt zakupu wyposażenia, bez uwzględnienia lokalnych uwarunkowań takich jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego też powyższą analizę należy traktować jako przybliżoną.

Filtr tkaninowy. W przypadku taśmy spiekalniczej objętej badaniami wymagany jest filtr tkaninowy o wydajności około 400.000 m³/h. Zalecany jest filtr pulsacyjny pracujący na podciśnieniu. Przybliżone koszty obejmują koszt budynku, całego wyposażenia wewnętrznego, filtry tkaninowe (materiał odporny na wysoką temperaturę np. P84® (poliamid), Nomex® (poliamid aromatyczny), Teflon® (PTFE), silnik, wentylator, instalację elektryczną i komin. Koszty te nie obejmują energii elektrycznej niezbędnej do zasilania głównego wentylatora.

Koszty inwestycyjne: 2,0 – 2,2, mln EUR

Koszty obsługi zależą bardzo od żywotności wkładów filtracyjnych. Zazwyczaj wkłady te trzeba wymieniać co 2 lata.

Koszty obsługi: 0,1 – 0,12 mln EUR/rok

Wdmuchiwanie węgla brunatnego. Wyposażenie dla systemu wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego obejmuje instalację do wdmuchiwania, zbiornik na pył, przewody rurowe i zabezpieczenia opisane powyżej.

Koszty inwestycyjne: 0,35 miliona EUR

Koszty obsługi: 0,05 miliona EUR/rok

Koszty eksploatacji (pył węgla brunatnego): 0,08 miliona EUR/rok (około 50 mg/m³ pyłu węgla brunatnego, 24 h, 320 dni/rok, 600 EUR/Mg pyłu)

Koszty. W oparciu o uzyskane wyniki pomiarowe oceniono całkowitą emisję PCDD/PCDF z taśmy na poziomie 1,5 g I-TEQ/rok. Przy redukcji emisji do zalecanego poziomu 0,1 ng I-TEQ/Nm³ można zmniejszyć całkowitą emisję z taśmy do poziomu 1,3 g I-TEQ/rok.

Tabela 5.1. Oczekiwana redukcja emisji i koszty dla jednej taśmy spiekalniczej

Metoda	Przybliżone koszty		Inne zanieczyszczenia, których zmniejszy się emisja
	inwestycje mln € ⁸	obsługi mln €/rok	
Filtr tkaninowy	2,0 – 2,2	0,10 – 0,12	ołów, pył
Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego	0,35	0,05	rtęć
Ogółem	2,35 – 2,55	0,15 – 0,17	

Źródło: AGH

Koszt wyposażenia w Polsce. Koszty filtra tkaninowego wraz z systemem sterowania i instalacją w Polsce są porównywalne z kosztami podanymi powyżej dla Europy Zachodniej. Cena takiej instalacji obejmującej filtr workowy wraz z systemem sterowania wynosi około 2,5 – 3,0 mln zł, a koszt pozostałych elementów (chłodnica rurowa, bateria cyklonów, wentylator wyciągowy) około 5,0 – 6,0 mln zł. W sumie wynosi to około 7,5 – 9,0 mln zł, co odpowiada 1,8 – 2,2 mln EUR.

5.2.2. Instalacja do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym

W oparciu o przeprowadzone pomiary do dalszej analizy wybrano stalownię wykazującą najwyższy poziom emisji PCDD/PCDF. Jednak zarząd zakładu odmówił uczestnictwa w dalszych pracach i dlatego zdecydowano się na inną instalację tego typu.

Instalacja składa się z 2 elektrycznych pieców łukowych o pojemności 140 Mg każdy oraz piecokadzi o pojemności 130 Mg. Żłom metalowy za pomocą suwnic i chwytaków magnetycznych ładowany jest do skrzyń żłomowych, które transportowane są do suwnic nad koszami wsadowymi. Po przeładowaniu do koszy wsadowych, żłom transportowany jest do pieca. Żłom roztopiany jest prądem trójfazowym w piecach łukowych o temperaturze łuku

⁸ symbol Euro (w raporcie stosuje się również skrót EUR)

elektrycznego około 3000°C. Na tym etapie podawane jest wapno palone (CaO) celem usunięcia siarki i fosforu, które przechodzą do żużla. Po uzyskaniu temperatury około 1640°C następuje spust ciekłego metalu do kadzi. Równocześnie ze spustem następuje uzupełnienie składników stopowych zgodnie z normą dla określonego gatunku stali. Po spuszczeniu z pieca łukowego ciekły metal zostaje przetransportowany na stanowisko obróbki pozapiecowej (w piecokadzi). Po uzyskaniu odpowiedniej temperatury oraz spełnieniu wymagań jakościowych, ciekły metal przekazywany jest do urządzenia do ciągłego odlewania stali, w którym są odlewane kęsiska. Następnie kęsiska te są kierowane do walcowania i wytwarzane są z nich wyroby walcowane (pręty gładkie i żebrowane do zbrojenia betonu oraz kształtowniki).

Pomiary emisji dioksyn wykonano dla 1 elektrycznego pieca łukowego o pojemności 140 Mg. Piec ten posiada 4-ty otwór w sklepieniu służący do usuwania gazów powstających w procesie topienia. Dodatkowo zapyłone gazy, które wydostają się z pieca są wychwytywane przez okapy nadpiecowe, a następnie kierowane kolektorami do łapaczy iskier (wykazujących podobieństwo do cyklonów). Stąd gazy są przetłaczane za pomocą wentylatorów do filtra workowego 10 komorowego.

W piecu wytapiana jest stal gatunku ST - 4 o składzie: C 0,08-0,22%; Mn 0,50-1,2%; Si 0,15-0,40%; P max 0,050%, S max 0,050%, Cu do 0,40%; Cr do 0,20%; Ni do 0,20%; Mo do 0,02%; As do 0,007%, Sn do 0,025%; Sb do 0,003%; Co do 0,011%, Pb do 0,003%; Ti 0,003%, Zn < 0,002%.

5.2.2.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Próbki dla określenia wielkości emisji PCDD/PCDF były pobierane tylko z wtórnego strumienia gazów, które wydostają się z pieca jako tzw. emisja niezorganizowana np. podczas załadunku pieca i są wychwytywane przez okapy nadpiecowe. Gazy te są następnie kierowane kolektorami do łapaczy iskier, a stąd do filtra workowego. Przy stężeniu roboczym O₂, stężenie PCDD/PCDF w tym strumieniu gazów odlotowych za filtrem tkaninowym wynosiło tylko 0,004 ng I-TEQ/Nm³, czemu odpowiada współczynnik emisji 0,02 µg I-TEQ/Mg produkowanej stali, a całkowitą emisję z tego procesu można oszacować na 0,02 g I-TEQ/rok. Uzyskane wyniki wskazują, że emisja PCDD/PCDF w tym wtórnym strumieniu gazów jest bardzo niska.

Z powodu geometrii pierwotnego systemu (gazy odprowadzane z tzw. 4 otworu) odprowadzania gazów odlotowych, w którym gazy z komory filtrów tkaninowych są bezpośrednio wyprowadzane do powietrza (brak komina), nie było możliwe dokonanie pomiarów emisji PCDD/PCDF w tym strumieniu gazów. Ten pierwotny system odprowadzania gazów odlotowych obejmuje gazy emitowane bezpośrednio z pieca i należy uznać, że jest to zasadnicze źródło PCDD/PCDF emitowanych z procesu. Aby uzyskać odpowiednie warunki do pobrania próbki z tego pierwotnego strumienia gazów, konieczne byłoby zbudowanie odpowiedniej instalacji na wylocie tych gazów.

Współczynnik emisji dla instalacji elektrycznych pieców łukowych pracujących w Europie wynosi od 0,07 do 9 µg I-TEQ/Mg produkowanej stali. W dokumentach UNEP przyjmuje się współczynnik emisji 3 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanej stali przy produkcji stali z „czystego złomu/żelaza pierwotnego, oraz wyposażeniu instalacji w komorę dopalania i filtr tkaninowy” oraz 10 µg I-TEQ/Mg przy produkcji stali ze „złomu zanieczyszczonego” (cieczami chłodząco-smarującymi, zanieczyszczeniami ogólnymi), złomu wstępnie podgrzanego, ograniczonej kontroli złomu” (UNEP 2001). Te współczynniki emisji są ponad

100 razy większe niż emisja zmierzona we wtórnym strumieniu gazów z badanej instalacji. Należy oczekiwać, że aktualna emisja PCDD/PCDF z całej instalacji (strumień pierwotny i strumień wtórny gazów) może być 100 razy wyższa niż ta zmierzona.

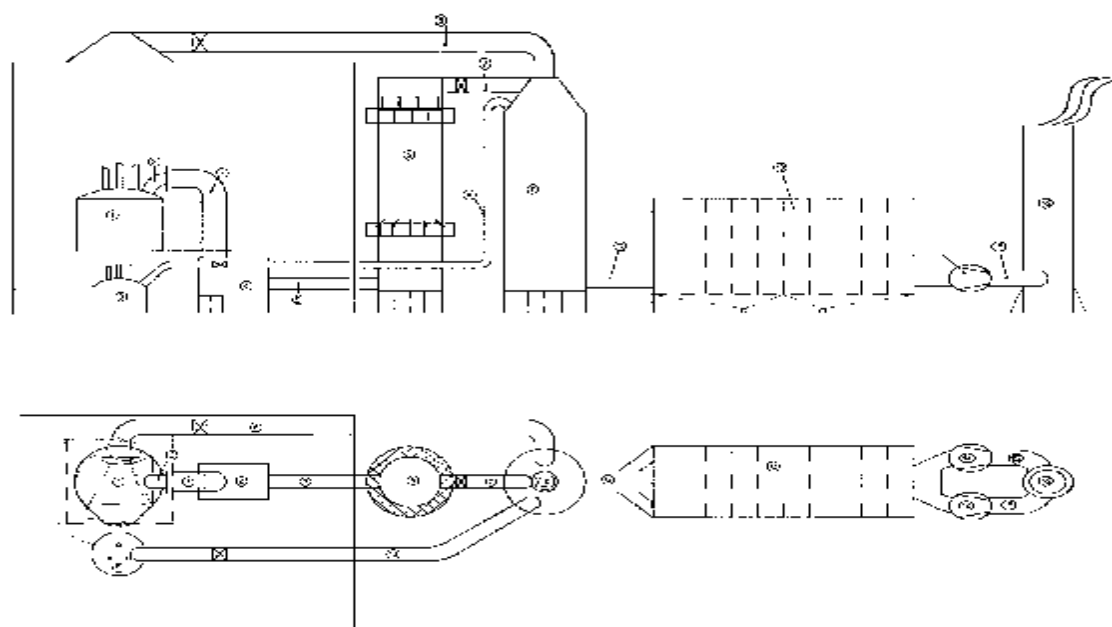
Proces tworzenia się PCDD/PCDF w elektrycznych piecach łukowych nie jest do końca wyjaśniony, ale dyskutowane są dwa główne mechanizmy:

- Reakcja pewnych organicznych prekursorów (np. chlorofenoli) na powierzchni cząstek pyłu w temperaturze powyżej 300°C. Te prekursory są wprowadzane do procesu wraz z zanieczyszczeniami zawartymi w złomie, takimi jak ciecze chłodząco-smarujące, farby i plastyki. Także wysoka emisja PCDD i PCDF występuje w instalacjach do spalania odpadów, jeżeli odpady te zawierają polichlorek winylu (PCV).
- Synteza *de-novo* bez udziału prekursorów organicznych, tj. tworzenie się PCDD/PCDF w gazach odlotowych z węgla, tlenu i chlorków metali (np. chlorek miedzi) w temperaturze około 250 – 500°C. Chlorek miedzi działa w tym przypadku jak katalizator.

PCDD/PCDF w temperaturze poniżej 300°C są cieczami o dużej lepkości i dlatego mogą być łatwo adsorbowane na powierzchni cząstek pyłu.

5.2.2.1.1. Emisja PCDD/PCDF z instalacji elektrycznego pieca łukowego

W większości stalowni stosujących elektryczne piece łukowe, główny strumień emisji z tych pieców ma miejsce poprzez 4-ty otwór w sklepieniu pieca. (2-gi otwór w przypadku pieców łukowych prądu stałego). Emitowane gazy są mieszane z powietrzem w celu dopalenia CO i niespalonych związków organicznych. Po ochłodzeniu te pierwotne gazy są mieszane z tzw. gazami wtórnymi pochodzącymi z odpylania hali stalowni. Następnie ten wspólny strumień gazów odlotowych jest oczyszczany w filtrze tkaninowym. Schemat takiej instalacji przedstawiono na rysunku 5.1.



Źródło: AGH

Rysunek 5.1. Schemat instalacji odpylania elektrycznego pieca łukowego (1 - piec, 2 - kolanko, 3 - przewód odprowadzający w dół, 4 – komora PC, 5 - przewody chłodzone wodą, 6 – ochładzalnik, 11 – komora mieszania, 13 – stacja filtrów, 14 – wentylatory)

Większość PCDD/PCDF uchodzi przewodami wraz z pierwotnym strumieniem gazów. Stężenie PCDD/PCDF we wtórnym strumieniu gazów jest zwykle bardzo małe ($< 0,02 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$). Wielkość emisji zmierzonej w badanej instalacji we wtórnym strumieniu gazów była tej samej wielkości. Przeprowadzenie pomiaru w pierwotnym strumieniu gazów, zgodnie z obowiązującymi standardami, nie było możliwe bez dodatkowego oprzyrządowania do poboru próbek.

Największa emisja PCDD/PCDF ma miejsce na początku procesu topienia, zaraz po załadunku złomu do pieca. W tym okresie temperatura, w której występuje niska emisja PCDD/PCDF nie może być dotrzymana.

Omawiana instalacja elektrycznego pieca łukowego jest aktualnie na etapie modernizacji systemu odprowadzania i oczyszczania gazów odlotowych, który będzie podobny do schematu przedstawionego na rys. 5.1. Zamiast komory natryskowej będzie zainstalowany ochładzalnik rurowy.

5.2.2.2. Pierwotne metody

Metody pierwotne obejmują stosowanie mniej zanieczyszczonego złomu we wsadzie lub wstępne oczyszczanie złomu. Jednak opierając się na doświadczeniach innych krajów takie metody są stosowane sporadycznie.

5.2.2.3. Wtórne metody

5.2.2.3.1. Ogólne wtórne metody

System dopalania gazów. Ponieważ nie wszystkie substancje organiczne mogą być spalone w procesie prowadzonym w elektrycznym piecu łukowym, to konieczne jest zainstalowanie komory dopalania dla gazów odlotowych w celu rozkładu PCDD/PCDF, jak również ich prekursorów. Większość stalowni w Europie Zachodniej stosujących elektryczne piece łukowe jest już wyposażona w takie komory w celu zminimalizowania emisji tlenku węgla.

Komora do natryskiwania. Aby uniknąć ponownego tworzenia się PCDD/PCDF konieczne jest szybkie chłodzenie gazów odlotowych. Gazy te w zakresie temperatury od 600 do 200°C powinny przebywać krócej niż 2 sekundy. Najlepszym sposobem spełnienia tego warunku jest zastosowanie komory natryskowej, w której mieszanina wody i powietrza w przeciwnym kierunku zrasza strumień gazów odlotowych. Ilość wody jest regulowana przez pomiar temperatury na wylocie komory. Po procesie zraszania pierwotny strumień gazów musi być wymieszany ze strumieniem wtórnym gazów, aby obniżyć zawartość wilgoci na filtrze tkaninowym.

Wychwytywanie pyłów. Dokładne wychwytywanie pyłów jest szczególnie istotne przy małej emisji PCDD/PCDF. Nowe filtry tkaninowe mogą łatwo osiągnąć stężenie pyłu w oczyszczonym gazie rzędu 5 mg/Nm^3 . Możliwe jest uzyskanie nawet stężenia pyłu poniżej 1 mg/Nm^3 . PCDD/PCDF mogą albo adsorbować się na cząstkach pyłu, lub kondensować do stałych cząstek, które następnie mogą być wychwycone na filtrze tkaninowym, kiedy temperatura w komorze filtracyjnej jest znacznie poniżej 100°C . Najlepsze wyniki uzyskuje się przy temperaturze filtrowania poniżej 70°C .

Wdmuchiwanie węgla. W przypadku kiedy dopuszczalna wartość $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ stężenia PCDD/PCDF nie może być osiągnięta ze względu na wysoką temperaturę w komorze filtracyjnej lub niedostateczne ochłodzenie pierwotnego strumienia gazów, to w celu obniżenia emisji tych związków można zastosować wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego lub węgla aktywnego. Te dwa rodzaje węgla mogą lepiej adsorbować PCDD/PCDF niż sam

pył pochodzący z odpylania elektrycznego pieca lukowego. W tym przypadku dopuszczalna jest wyższa temperatura na filtrze. Z drugiej jednak strony przy wyższej temperaturze wzrasta ryzyko zapłonu.

Adsorpcja PCDD/PCDF na cząstkach węgla ma miejsce głównie na wkładach filtracyjnych. Ilość wdmuchiwanego węgla musi być zoptymalizowana, aby zapewnić wykorzystanie wszystkich worków. Przy systemie wdmuchiwania pyłu konieczne jest zachowanie niezbędnych środków ostrożności, aby zminimalizować ryzyko zapłonu.

W stalowniach stosujących elektryczne piece lukowe przy systemie wdmuchiwania węgla do strumienia gazów odlotowych stężenie PCDD/PCDF w oczyszczonym gazie wynosiło od 0,02 do 0,05 ng I-TEQ/Nm³. W praktyce stosuje się dodatek 40 – 100 mg pyłu węgla brunatnego na 1 m³ oczyszczanych gazów odlotowych.

5.2.2.3.2. Wtórne metody dla badanej instalacji

W najbliższym czasie system odprowadzania i oczyszczania gazów odlotowych z pieca lukowego w hucie zostanie zmodernizowany i będzie podobny do systemu proponowanego w niniejszym raporcie. System ten będzie obejmował komorę dopalania, chłodzenie i mieszanie z wtórnym strumieniem gazów. Zamiast komory natryskowej będzie zainstalowany ochładzalnik rurowy. Ochładzalnik tego typu może nie gwarantować wymaganego szybkiego schłodzenia gazów od 600 do 200°C. Po zainstalowaniu nowego systemu należy wykonać ponownie pomiary stężenia PCDD/PCDF, aby określić aktualną wielkość emisji.

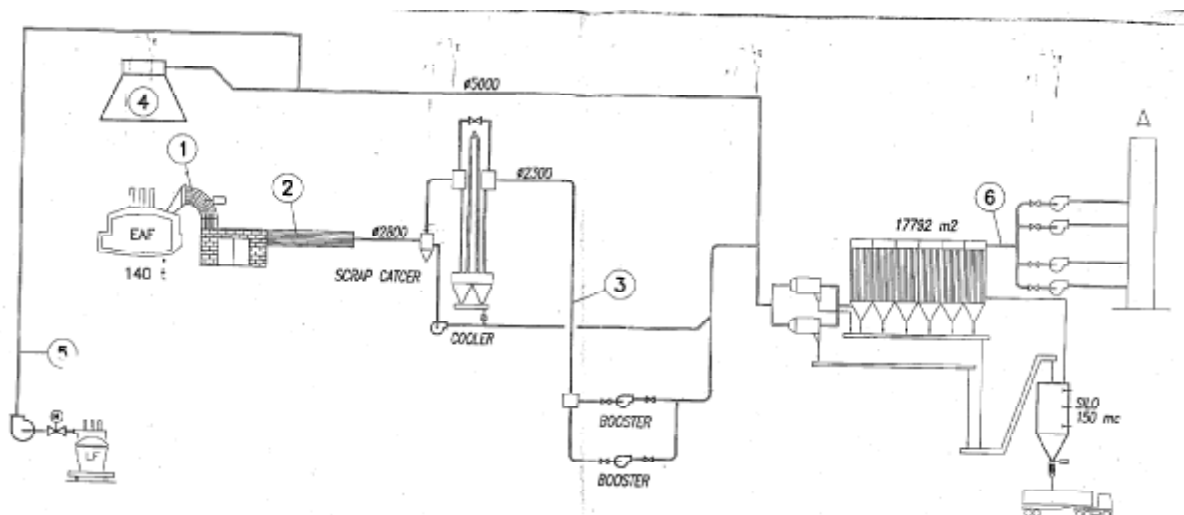
Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego. Jeżeli zostanie przekroczona zalecana wielkość emisji PCDD/PCDF, to należy zainstalować system wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego. W badanym Zakładzie przed stacją filtrów tkaninowych są zainstalowane dwa cyklony. Punkt wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego powinien być zainstalowany przed cyklonami, na głównym przewodzie, tak jak to przedstawiono na rys. 5.2. Ponieważ wielkość ziaren wdmuchiwanego pyłu węgla brunatnego jest poniżej 1 mm, to jego straty w cyklonach powinny być bardzo małe. Zazwyczaj wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego powinno wystarczyć do uzyskania poziomu emisji 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Węgiel aktywny posiada lepsze zdolności adsorpcyjne, ale jest droższy.

5.2.2.4. Analiza kosztów

Niniejsza analiza kosztów jest oparta na cenach w krajach Europy Zachodniej jedynie dla proponowanego wyposażenia i nie ujmuje lokalnych uwarunkowań takich jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego tą analizę należy traktować jako szacunkową.

Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego. Wyposażenie dla systemu wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego obejmuje sam system wdmuchiwania, zbiornik na pył, przewody rurowe i systemy bezpieczeństwa opisane powyżej.

Koszty inwestycyjne:	0,35 mln EUR,
Koszty obsługi:	0,05 mln EUR/rok
Koszty eksploatacji (koszt pyłu węgla brunatnego):	0,15 mln EUR/rok (szacunkowo: 1.000.000 m ³ /h, 40 mg/m ³ pyłu, 320 dni/rok)



Źródło: AGH

Rysunek 5.2. Planowany system odprowadzania i oczyszczania gazów odlotowych z badanej instalacji

Ponieważ do całkowitej ilości wychwyconego pyłu z pieca elektrycznego należy dodać masę pyłu węgla brunatnego wprowadzanego do systemu, to wzrosną koszty składowania. Przyjęto, że rocznie zużywa się około 300 t pyłu węgla brunatnego. Dlatego do kosztów eksploatacji należy dodać koszt składowania 300 t pyłu z elektrycznego pieca łukowego.

Koszty. Na podstawie uzyskanych wyników pomiaru emisji PCDD/PCDF nie można ocenić całkowitej emisji tych związków z instalacji.

Tabela 5.2. Spodziewana redukcja emisji i koszty dla badanej instalacji

Metoda	Przybliżone koszty		Inne zanieczyszczenia, których zmniejszy się emisja
	inwestycje mln €	obsługi mln €/rok	
Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego	0,35	0,05	rtęć

Źródło: AGH

Pełny system kontroli zanieczyszczenia powietrza. W przypadku innego elektrycznego pieca łukowego może być konieczne wykonanie całkowicie nowego systemu kontroli zanieczyszczenia powietrza. Koszt takiej kompletnej instalacji dla stalowni o pojemności pieca podobnej do tej, jak była przedmiotem badań, podano w tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Spodziewana redukcja emisji i koszty pełnej instalacji oczyszczania gazów odlotowych w typowej stalowni wyposażonej w elektryczny piec łukowy o podobnej pojemności

Metoda	Przybliżone koszty		Inne zanieczyszczenia, których zmniejszy się emisja
	inwestycje mln €	obsługi mln €/rok	
Dopalanie	0,2	0,01	CO
Przewody chłodzone wodą	0,2-0,5	0,02	
Komora zraszająca	0,5	0,05	
Stacja filtrów workowych (1.000.000 Nm ³ /h)	3,0-3,5	0,15-0,2	
Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego	0,35	0,05	rtęć
Ogólnie	4,3-5,3	0,28-0,33	

Źródło: AGH

Koszt wyposażenia w Polsce. Koszt instalacji do wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego w Polsce jest porównywalny z kosztami podanymi powyżej dla Europy Zachodniej. Cena takiej instalacji wynosi około 1,0 – 1,2 mln zł, czyli 0,25 – 0,3 mln EUR.

5.2.3. Odlewnia z żeliwakiem z gorącym dmuchem

W Polsce działa około 125 odlewni żeliwa i około 25 odlewni staliwa. Około 60-65% żeliwa jest produkowane w żeliwiakach (z zimnym i gorącym dmuchem). Większość tych żeliwiaków posiada bardzo proste systemy wychwytywania i oczyszczania gazów odlotowych. Jedynie około 10 żeliwiaków posiada cyklony i filtry tkaninowe.

Instalacja składa się z dwóch żeliwiaków o średnicy $\phi = 700$ mm z dmuchem wzbogaconym w tlen, pracujących w systemie przemiennym (co drugi dzień jeden żeliwiak). Wydajność żeliwiaków wynosi około 6 Mg/h. W żeliwiaku wytapiane jest żeliwo szare. Jest to piec o działaniu ciągłym. Jako wsad stosowany jest: złom własny żeliwny, złom kupny stalowy i żeliwny, koks odlewniczy, materiały żużlotwórcze (kamień wapienny CaCO₃), żelazostopy. Materiały do pieca są ładowane w postaci nabożów przemiennie poprzez otwór wsadowy umieszczony w górnej części pieca w następującej kolejności: wsad metalowy, koks, kamień wapienny. Przed załadunkiem do pieca złom jest poddawany procesowi rozdrabniania. Żeliwiak jest piecem szybowym, w którym wsad metalowy jest nagrzewany w wyniku spalania koksu, co ma miejsce w niższych partiach pieca. Powietrze do spalania (w tym przypadku wzbogacone w tlen) jest wprowadzane do pieca przez odpowiednie dysze.

Gazy powstające w wyniku spalania koksu unoszone są ku górze i przed opuszczeniem pieca oddają swoje ciepło do wsadu. Spaliny z obu żeliwiaków są wychwytywane i odprowadzane do instalacji oczyszczającej. Gazy oczyszczane są metodą mokrą poprzez zraszanie przy zastosowaniu dwóch rzędów zraszaczy w układzie gwiazdowym. Produktem oczyszczania jest szlam.

5.2.3.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Z powodu geometrii systemu odpylania, w którym mokre chwytnice iskier są umieszczone na szczycie pieca i stanowią górną część komina, nie było możliwe pobranie próbki gazów do analizy z miejsca położonego powyżej tych mokrych chwytnicy iskier. Jeżeli chciałoby się pobrać taką próbkę, konieczne byłoby zbudowanie komina powyżej mokrego chwytnicy iskier, aby uzyskać laminarny przepływ gazów.

Dlatego też próbki dla określenia poziomu emisji PCDD/PCDF były pobierane w punkcie położonym pomiędzy piecem, a mokrym chwytnicem iskier. Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w strumieniu gazów odlotowych przed mokrymi chwytnicami iskier wynosiło 1,2 ng I-TEQ/Nm³ (przy roboczym stężeniu O₂), co odpowiada współczynnikowi emisji 2,88 µg I-TEQ/Mg produktu, a całkowita emisja wynosi 0,05 g I-TEQ/rok. Zmierzony poziom emisji jest charakterystyczny dla żeliwiaków z gorącym dmuchem nie posiadających systemu kontroli zanieczyszczenia powietrza.

Analizowany żeliwiak miał podgrzewany dmuch, chociaż w czasie pomiaru emisji PCDD/PCDF system podgrzewania dmuchu (wymiennik ciepła) nie działał i żeliwiak ten pracował jako żeliwiak z zimnym dmuchem. Dlatego też uzyskane wyniki można odnieść do żeliwiaka z zimnym dmuchem.

Skuteczność mokrych chwytnicy iskier w usuwaniu PCDD/PCDF ze strumienia gazów dolotowych nie jest znana, jednak generalnie mokre skrubery nie są zbyt skuteczne w usuwaniu pyłu. Rzeczywista emisja może być około 3-10 razy niższa niż wartości zmierzone. W literaturze brak jest danych odnośnie emisji PCDD/PCDF z żeliwiaków z gorącym dmuchem nie posiadających filtrów tkaninowych lub w surowych gazach z żeliwiaka z gorącym dmuchem.

Głównymi źródłami PCDD/PCDF są zanieczyszczenia zawarte w złomie oraz koks stosowany w procesie żeliwiakowym. Gorące gazy pochodzące ze spalania koksu i wdmuchiwanego tlenu przepływają ku górze przez materiał wsadowy w żeliwiaku podgrzewając złom, dodatki stopowe, koks i wapno. W pewnej strefie żeliwiaka, gdzie panuje temperatura w zakresie 250-500°C, rozpoczyna się tworzenie PCDD/PCDF. Utworzone PCDD/PCDF są następnie wydmuchiwane wraz z pyłem z pieca przez gazy odlotowe. Jak wykazała analiza, podobnie jak w przypadku instalacji do spiekania, w procesie żeliwiakowym tworzą się głównie furany, szczególnie tetra- i penta- chlorowane związki. Wynika z tego, że synteza *de-novo* koksu i chlorków nieorganicznych jest dominująca w porównaniu do mechanizmu tworzenia prekursorów organicznych.

W omawianej odlewni wychwytywanie pyłu następuje poprzez dwustopniowy układ mokrych chwytnicy iskier. Zaletą tego systemu jest szybkie chłodzenie gazów odlotowych i bardzo prosta technika odpylania. Z drugiej jednak strony powstające ścieki muszą być usuwane i zagospodarowane, a skuteczność odpylania nie spełnia norm europejskich w tym zakresie. Próbka do analizy stężenia PCDD/PCDF była pobrana w kominie, przed punktem wtryskiwania wody i reprezentuje zawartość tych związków w gazie surowym.

Ilości powstających PCDD/PCDF w żeliwiaku z gorącym dmuchem, gdzie powietrze podgrzewane jest do temperatury około 500-600°C, są generalnie znacznie mniejsze niż w przypadku żeliwiaka z zimnym dmuchem. Współczynnik emisji dla żeliwiaków z gorącym dmuchem wyposażonych w filtry tkaninowe jest rzędu 0,03 µg I-TEQ/Mg ciekłego żeliwa.

W Europie Zachodniej żeliwiaki z gorącym dmuchem generalnie nie są uważane za poważniejsze źródło PCDD/PCDF, jeżeli są wyposażone w pełny system kontroli zanieczyszczeń powietrza.

5.2.3.2. Pierwotne metody

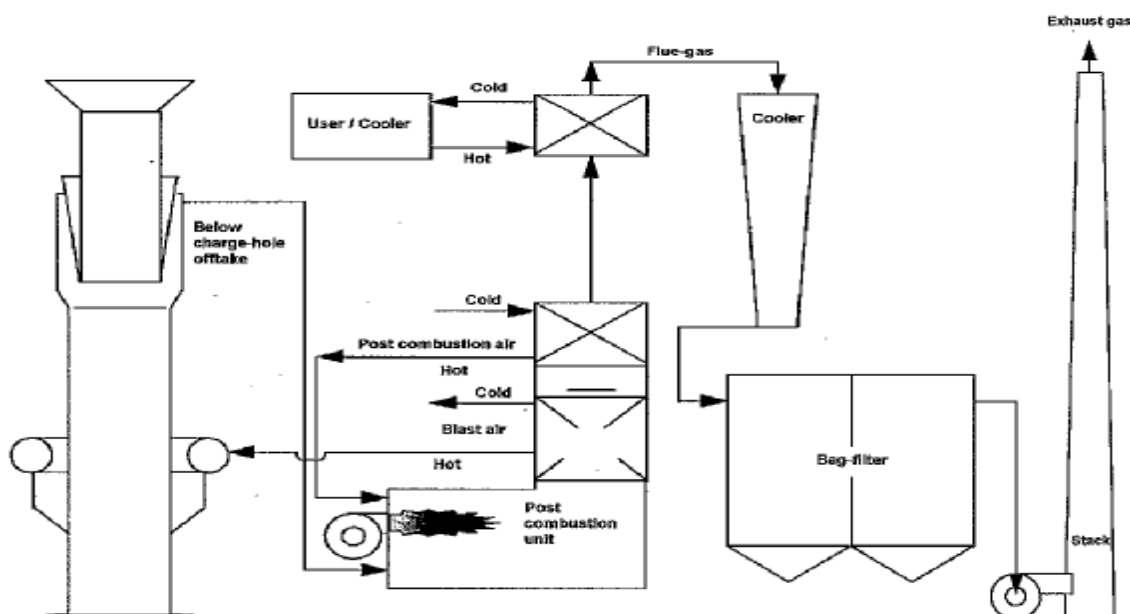
Pierwotne metody redukcji tworzenia się PCDD/PCDF obejmują stosowanie żeliwiakowych gazów odlotowych do podgrzewania dmuchu (chłodzenie gazów i ich krótszy okres pozostawania w niekorzystnym zakresie temperatury) i selekcję stosowanego złomu oraz jego wstępne oczyszczanie np. poprzez podgrzewanie. Jak wynika z doświadczenia innych krajów, wstępne oczyszczanie złomu nie jest zwykle stosowane jako metoda pierwotna. Natomiast stosowane są wtórne metody redukcji emisji PCDD/PCDF.

5.2.3.3. Wtórne metody

5.2.3.3.1. Wtórne metody dla żeliwiaka z gorącym dmuchem

Dopalenie gazów odlotowych. Gazy odlotowe z żeliwiaka z gorącym dmuchem zawierają cząstki węgla, CO i lotne związki organiczne (obejmujące PCDD/PCDF). Te gazy są bezpośrednio dostarczane do komory dopalania wyposażonej w palnik powietrzno-paliwowy. Wynikające z tego korzyści dla środowiska to mniejsza emisja CO i redukcja emisji PCDD/PCDF. Ciepło może być odzyskane w rekuperatorze do podgrzewania dmuchu żeliwiaka. Po dopaleniu konieczne jest dalsze chłodzenie gazów odlotowych.

Filtr tkaninowy. Wychwytywanie pyłu powinno być prowadzone za pomocą filtrów tkaninowych. Można wówczas łatwo uzyskać poziom emisji pyłów poniżej 5 mg/Nm^3 . Jeżeli temperatura w komorze filtracyjnej jest poniżej 70°C , możliwe jest również uzyskanie niskiej emisji PCDD/PCDF. Tego typu instalacja jak tu opisana jest przedstawiona na rys. 5.3. Współczynnik emisji PCDD/PCDF dla żeliwiaka z filtrem tkaninowym wynosi około $0,03 \text{ } \mu\text{g I-TEQ/ t}$ ciekłego żeliwa.



Źródło: AGH

Rysunek 5.3. System wychwytywania i oczyszczania gazów odlotowych z żeliwiaka z gorącym dmuchem posiadającego suche odpylanie

5.2.3.3.2. *Wtórne metody dla odlewni*

Żeliwiaki z gorącym dmuchem pracujące w tej odlewni są stosunkowo małe w porównaniu do podobnych instalacji pracujących w Europie Zachodniej. Przeciętna wydajność tych żeliwiaków wynosi od 40 do 50 t ciekłego żeliwa /h. Dlatego też pełne wdrożenie wtórnych metod opisanych powyżej jest niewątpliwie zbyt kosztowne, biorąc pod uwagę obroty tak małej odlewni.

Filtr tkaninowy. Dla redukcji emisji pyłów z żeliwiaka konieczny jest filtr tkaninowy. Filtr powinien być zainstalowany poza budynkiem odlewni. Ze względu na wilgoć pochodzącą z mokrych skrubarów należy wprowadzać dodatkowe powietrze dla rozcieńczenia gazów. Ilość wprowadzanego dodatkowo powietrza powinna być określona przez dostawcę filtra w oparciu o dokładny pomiar zawartości wilgoci.

Aby podjąć decyzję o konieczności zainstalowania komory dopalania, należy zmierzyć zawartość lotnych związków organicznych (LZO) w kominie żeliwiaka.

5.2.3.4. *Analiza kosztów*

Poniższa analiza kosztów jest oparta na cenach w krajach Europy Zachodniej jedynie dla proponowane wyposażenia i nie ujmuje lokalnych uwarunkowań takich jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego analizę tą należy traktować jako szacunkową.

Filtr tkaninowy. Dla omawianej odlewni wymagany jest filtr tkaninowy o wydajności około 50.000 m³/h (do sprawdzenia przez dostawcę). Zalecany jest filtr pulsacyjny podciśnieniowy. Przybliżone koszty obejmują koszt budynku, całego wyposażenie wewnętrznego, filtry tkaninowe (materiał odporny na wysoką temperaturę np. P84® (poliamid), Nomex® (poliamid aromatyczny), Teflon® (PTFE), silnik, wentylator, instalację elektryczną i komin. Koszty te nie obejmują energii elektrycznej niezbędnej do zasilania głównego wentylatora.

Koszty inwestycyjne: 0,25 – 0,3 miliona EUR

Koszty inwestycyjne filtra tkaninowego są zależne od objętości przepływających gazów.

Koszty obsługi zależą bardzo od żywotności wkładów filtracyjnych. Zazwyczaj wkłady te trzeba wymieniać co 2 lata.

Koszty obsługi: 0,02 miliona EUR/rok

System kontroli zanieczyszczeń powietrza. Rozmiar instalacji z palnikami do dopalania zależy od objętości strumienia gazów odlotowych, które mają być poddane dopaleniu. Dlatego też możliwa jest tylko bardzo szacunkowa ocena kosztów, które wynoszą 0,5 – 2,0 milionów EUR.

Koszty. Przybliżone koszty kompletnej instalacji do oczyszczania gazów odlotowych podano w tabeli 5.4. Najprawdopodobniej zainstalowanie filtrów tkaninowych spowoduje redukcję emisji PCDD/PCDF do poziomu poniżej 0,1 ng I-TEQ/Nm³.

Tabela 5.4. Szacowane koszty

Metoda	Przybliżone koszty		Inne zanieczyszczenia, których zmniejszy się emisja
	inwestycje mln €	obsługi mln €/rok	
Filtr tkaninowy	0,3	0,02	pył
System kontroli zanieczyszczenia powietrza z dopalaniem	0,5-2	0,05	pył

Źródło: AGH

Jak już wspomniano, jeżeli do redukcji emisji pyłu zostanie zainstalowany filtr tkaninowy, to należy się spodziewać, że emisja PCDD/PCDF będzie poniżej 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Dlatego też nie będą potrzebne żadne inne metody redukcji emisji PCDD/PCDF. Proponuje się potwierdzenie tego przez aktualne pomiary po zamontowaniu filtra.

Koszt wyposażenia w Polsce. Koszt instalacji filtra tkaninowego z systemem sterowania w Polsce jest porównywalny z kosztami podanymi powyżej dla Europy Zachodniej. Koszty filtra tkaninowego dla żeliwiaka $\phi = 700$ mm, wydajności 10.000 Nm³/h, przy temperaturze gazów wprowadzanych do filtra – 160°C wynosi około 0,37 mln zł. Koszt pozostałych elementów (chłodnica rurowa, bateria cyklonów, wentylator wyciągowy) jest około 0,63 mln zł. Sumaryczny koszt to około 1 mln zł, czyli około 0,25 mln EUR.

5.2.4. Instalacja do wtórnego wytopienia aluminium w piecu indukcyjnym

5.2.4.1. Podstawy emisji PCDD/PCDF w instalacjach do wtórnego wytopienia aluminium

5.2.4.1.1. Uwagi ogólne

Do wtórnego wytopu aluminium stosowane są różne technologie, które zależą od rodzaju stosowanego wsadu metalowego oraz dalszego procesu przeróbki uzyskanego metalu.

Zakład do wtórnego wytopu aluminium, który jest przedmiotem raportu jest przystosowany do topienia stosunkowo czystego wsadu przy wysokim stopniu odzysku Al.

„Typowe” piece stosowane do wtórnego wytopu aluminium, to głównie piece obrotowe, piece przechylne oraz wielokomorowe piece trzonowe (z instalacją do dopalania gazów odlotowych).

5.2.4.1.2. Charakter emisji

Typowymi etapami procesu wtórnego wytopu aluminium są: podgrzewanie, załadunek, topienie, przetrzymywanie, obróbka ciekłego metalu oraz odlewanie. Podczas tych operacji parametry procesu ulegają znacznym zmianom, co ma wpływ na charakter i wielkość emisji z instalacji (np. temperatura gazów odlotowych, stężenie zanieczyszczeń w gazie surowym).

Ogólnie, uwalnianie PCDD/PCDF z procesów wtórnego wytopu aluminium jest możliwe w wyniku następujących mechanizmów:

- Wsad zawiera PCDD/PCDF, które są uwalniane w wyniku obróbki termicznej.

- PCDD/PCDF tworzą się z prekursorów jakimi są chlorowane związki organiczne (np. chlorowane fenole, polichlorowane difenyle – PCB, chlorodifenyloetery), które wprowadzane są do procesu wraz z materiałami wsadowymi (np. jako zanieczyszczenia w olejach).
- PCDD/PCDF powstają podczas termicznej obróbki wsadu ze związków organicznych i w obecności organicznych lub nieorganicznych związków chlorowych.

Przy tworzeniu się PCDD/PCDF w reakcji z popiołami lotnymi, jako ich źródło uważane są „aktywne” związki węgla. Związki węgla reagują z nieorganicznymi chlorkami przy udziale katalitycznie działających związków (np. soli metali) w obecności tlenu i pary wodnej w temperaturze od około 200 do 800°C. Jest to proces tzw. synteza „de-novo”.

5.2.4.1.3. *Metody redukcji emisji PCDD/PCDF*

Współczynnik emisji dla instalacji do wtórnego wytopu aluminium podawany jest jako mniejszy niż 1 µg I-TEQ/Mg, przy zastosowaniu najlepszych dostępnych technik, w połączeniu z odpowiednim wsadem, sposobem prowadzenia procesu oraz systemem oczyszczania gazów odlotowych.

Metody związane ze stosowanym wsadem. Wprowadzanie PCDD/PCDF wraz ze wsadem można wyeliminować z dużym prawdopodobieństwem.

Należy rozważyć następujące sposoby minimalizacji tworzenia się PCDD/PCDF:

- Minimalizacja ilości wprowadzanych zanieczyszczeń organicznych (np. smarów, olejów, lakierów, plastików) poprzez wstępną obróbkę lub przygotowanie wsadu (np. poprzez sortowanie).
- Minimalizacja ilości wprowadzanego chloru (np. nie stosować sześciochloroetanu, prowadzić rafinacje ciekłego metalu przy użyciu mieszaniny azot/chlor).
- Podczas produkcji i przeróbki aluminium nie stosować dodatków zawierających chlor (przemysł aluminium wtórnego nie ma na to wpływu).

Metody związane ze stosowanym procesem. W zależności od stosowanego złomu zalecane są różne rodzaje pieców, które najlepiej nadają się do tego celu:

- Piece obrotowe opalane paliwem do topienia zanieczyszczonego wsadu pod warstwą soli.
- Piece trzonowe opalane paliwem do topienia czystego, rozdrobnionego lub bardzo skondensowanego złomu metalowego.
- Wielokomorowe piece trzonowe opalane paliwem również dla złomu zanieczyszczonego substancjami organicznymi.
- Piece elektryczne indukcyjne do topienia czystego, rozdrobnionego złomu metalowego.

Ponadto należy uwzględnić następujące podstawowe zasady:

- Przyjąć, że gaz surowy powstający w procesach musi być oczyszczony metodami stosowanymi dla gazów odlotowych, przy czym strumień gazów zanieczyszczonych powinien być możliwie najmniejszy (rozważyć całkowite wychwycenie gazów odlotowych).

- Zoptymalizować proces spalania substancji organicznych (dobre wymieszanie, dostateczny czas przebywania w strefie spalania i dostatecznie wysoka temperatura spalania).
- Zminimalizować ilość uwalnianego chloru podczas obróbki kąpielii metalowej np. poprzez optymalizację procesu rafinacji gazowej.

Metody wtórne. Modernizacja istniejących instalacji w nowoczesne urządzenia do topienia często może być realizowana tylko w niewielkim stopniu lub przy znacznych kosztach. Dlatego też w wielu przypadkach dla minimalizacji emisji PCDD/PCDF można rozważać jedynie wtórne metody np. właściwe oczyszczanie gazów odlotowych.

Podstawowym celem oczyszczania gazów odlotowych jest zminimalizowanie ilości zanieczyszczeń w gazie surowym i poprawa stopnia ich usunięcia np. w postaci pyłu z filtrów.

Oczyszczanie gazów odlotowych przy wtórnych wytopach aluminium prowadzone jest zazwyczaj metodą suchej adsorpcji, a następnie wytrącania zanieczyszczeń w filtrze tkaninowym. W niektórych przypadkach do oczyszczania gazów stosuje się również skrubery.

W metodzie suchej sorpcji surowy gaz jest wprowadzany do centralnego systemu przewodów, gdzie następuje wdmuchiwanie wapna gaszonego (wodorotlenku wapnia) jako czynnika adsorbującego (dla oddzielenia kwaśnych składników zawartych w gazach). Ponadto na drobnych cząstkach wapna ulegają kondensacji lub adsorpcji aerozole soli. Gazy odlotowe po ochłodzeniu i usunięciu pyłów są wyprowadzane z filtra tkaninowego. Dla zwiększenia efektywności usuwania PCDD/PCDF w coraz większym stopniu stosowane są mieszaniny wodorotlenku wapnia i węgla brunatnego (udział około 3-10%). Stosowany jest również dodatek glinki mineralnej (uwaga: nie palnej).

Czasami jako czynnik adsorbujący do gazów odlotowych dodawany jest tylko wodorotlenek wapnia lub węgiel brunatny, a nie ich mieszanina (ze względu na koszty).

Stosując powyższe metody oczyszczania można bez problemu uzyskać w oczyszczonych gazach odlotowych stężenie PCDD/PCDF $< 0,1 \text{ ng/Nm}^3$.

Obróbka gazów odlotowych przy zastosowaniu skruberów wykazała, że w zakresie usuwania składników kwaśnych z gazów odlotowych, skuteczność tej metody jest podobna jak metody suchej adsorpcji. Jednak stopień usunięcia pyłów jest mniejszy. Zawartość PCDD/PCDF w oczyszczonych gazach rzędu $< 0,1 \text{ ng/Nm}^3$ można uzyskać jednak tylko w wyjątkowo sprzyjających warunkach. Dlatego też przy stosowaniu skruberów do oczyszczania gazów odlotowych należy zastosować dodatkowy stopień (np. upakowane złożo węgla brunatnego).

5.2.4.2. Instalacja do wtórnego wytopu aluminium w piecu indukcyjnym

W procesach wtórnej produkcji aluminium przetapia się złom aluminiowy, wióry i inne materiały odpadowe zawierające aluminium. Metal odlewa się we wlewki do dalszej przeróbki lub jako produkt końcowy.

Wtórna produkcja aluminium prowadzona jest w Polsce w wielu zakładach. Całkowita produkcja aluminium wtórnego w Polsce w roku 2000 wynosiła około 123.000 Mg.

Instalacja w której prowadzono pomiary obejmuje 4 piece indukcyjne kanałowe przeznaczone do wytapiania aluminium. Badania prowadzone były na jednym piecu. Piec pracuje w sposób

okresowy (wielkość wsadu 12 Mg/wytop). Jako materiał wsadowy stosowane są odpady technologiczne z walcowni (93%) oraz złom obcy (7%). Materiały wsadowe są dokładnie rozdrabniane na strzepiarkach i separowane magnetycznie. Niektóre odpady z walcowni własnej mogą być zaolejone (stopień zaolejenia zależy od miejsca ich powstawania), natomiast złom obcy bywa często zaolejony w sposób istotny.

W procesie topienia na powierzchni kąpieli metalowej tworzy się warstwa żużła, która zabezpiecza aluminium przed utlenianiem. Stosuje się żużel zawierający w swoim składzie m.in. fluorokrzemian wapnia, chlorek sodu, siarczan sodu. W trakcie procesu topienia z powierzchni metalu ściągana jest warstwa zgarów i częściowo żużel, które składuje się w oddzielnym pojemniku. Temperatura kąpieli metalowej wynosi około 700°C. Wytopiony metal odlewany jest metodą półciąglego odlewania we wlewki. Wlewki te są przeznaczone do walcowania. Zanieczyszczenia emitowane z pieca są usuwane jedynie za pomocą instalacji odciągowej (okap nad piecem oraz nad pojemnikiem zgarów) i przez komin wyprowadzane są na zewnątrz.

5.2.4.3. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z pieca indukcyjnego wynosiło 0,6 ng I-TEQ/Nm³ (przy stężeniu roboczym O₂), co odpowiada współczynnikowi emisji 8,7 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego aluminium. Całkowita emisja PCDD/PCDF z pieca wynosi 0,08 g I-TEQ/rok. Instalacja obejmuje 4 piece tego typu.

Powodem stosunkowo niskiej emisji, pomimo braku oczyszczania gazów odlotowych, może być to, że 93% złomu stosowanego jako wsad stanowią odpady z procesu walcowania (złom własny). Tylko 7% wsadu stanowi złom pochodzący z innych procesów (złom obcy). Ponieważ produkowane jest aluminium niskostopowe na blachy, dlatego też konieczne jest stosowanie czystego złomu.

W zakładzie pracuje również piec gazowy wyposażony w filtr tkaninowy. Wsadem do tego pieca jest głównie złom gorszej jakości. Pomiary emisji PCDD/PCDF z pieca gazowego, poza filtrem tkaninowym wykazały stężenie 0,1 ng I-TEQ/Nm³ i proces ten nie był przedmiotem dalszej analizy. W porównaniu do wielkości emisji podawanej dla innych instalacji tego typu, wielkość emisji z badanej instalacji jest szczególnie niska.

5.2.4.4. Pierwotne metody

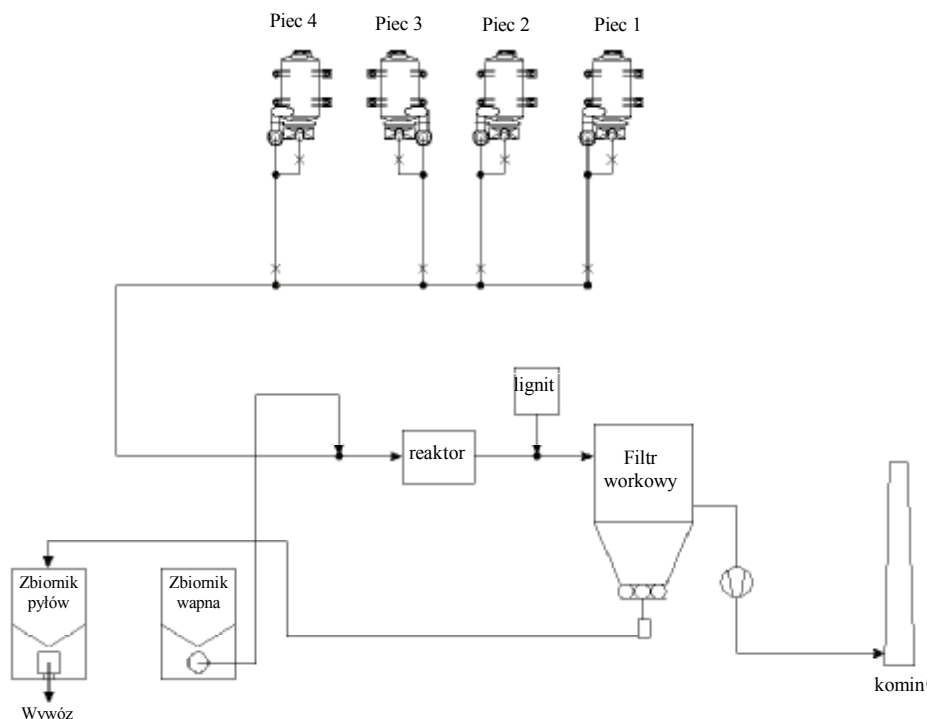
Pierwotne metody obejmują wstępną obróbkę materiałów wsadowych np. wypalanie olejów ze złomu z walcowni. Znaczna część tworzących się PCDD/PCDF może pochodzić ze złomu obcego - zanieczyszczonego (7%) i dlatego można zredukować emisje tych związków zastępując złom zanieczyszczony złodem czystym (mniej zaolejone odpady z walcowni, zakup złomu dobrej jakości, odpowiednia segregacja złomu z zewnątrz).

5.2.4.5. Wtórne metody

Podstawowe metody redukcji emisji w procesach wtórnej metalurgii opisano powyżej.

Poziom emisji PCDD/PCDF $< 0,1 \text{ ng/Nm}^3$ można uzyskać jedynie przy stosowaniu skutecznych metod oczyszczania gazów odlotowych.

Dla kanałowych pieców indukcyjnych sugerowany jest następujący schemat systemu oczyszczania gazów odlotowych.



Źródło: AGH

Rysunek 5.4. Schemat systemu kontroli zanieczyszczenia powietrza dla pieców indukcyjnych kanałowych

Opis. Gazy odlotowe z 4 indukcyjnych pieców kanałowych są wyprowadzone jednym przewodem zbiorczym. Średnica przewodu jest dobrana tak, aby pył nie osadzał się w instalacji.

System oczyszczania gazów składa się z dwóch linii posiadających dwa zespoły filtrów ze względu na bardzo rozbudowany układ; filtry są wyposażone w oddzielne wentylatory dla gazów odlotowych, których całkowity strumień wynosi $100.000 \text{ m}^3/\text{h}$ w normalnych warunkach.

Zasadnicze elementy systemu oczyszczania gazów odlotowych to:

- sucha sorpcja szkodliwych gazów przy pomocy jednostopniowej adsorpcji gazów odlotowych z wykorzystaniem sproszkowanego czynnika adsorbującego (wapno, węgiel brunatny).
- filtr tkaninowy do wychwytywania pyłów.

Dla usunięcia kwaśnych składników zawartych w strumieniu gazów dozowany jest do niego z reaktora wodorotlenek wapnia (czynnik adsorbujący) systemem pneumatycznym. Wprowadzony dodatek wodorotlenku wapnia reaguje z kwaśnymi składnikami gazów odlotowych.

Dodatek ten magazynowany jest w silosach o pojemności około 60 m³ i dozowany w sposób ciągły do strumienia gazów. Ilość dodawanego wodorotlenku wapnia jest kontrolowana i rejestrowana. Dostawa wodorotlenku wapnia jest prowadzona transportem masowym. Zbiornik z wapnem jest wentylowany bezpośrednio do przewodów z gazem surowym.

W celu usunięcia dioksyn i furanów lub innych podobnych związków wielkocząsteczkowych, pomiędzy reaktorem a filtrem dozowany jest pył węgla brunatnego systemem pneumatycznym.

Pył węgla brunatnego jest magazynowany w pojemnikach o objętości około 2 m³ i dozowany do strumienia surowych gazów odlotowych w sposób ciągły. Ilość dodawanego pyłu jest kontrolowana i rejestrowana.

Gazy odlotowe zawierające pył z procesu topienia, jak i z procesów wstępnego oczyszczania wprowadzane są do komory gazu zanieczyszczonego w filtrze, a następnie po oczyszczeniu w filtrach workowych, do komory gazu czystego. Pył jest zatrzymywany na zewnętrznych powierzchniach worków filtracyjnych.

Zebrany w filtrach workowych pył jest automatycznie z nich usuwany w sposób ciągły przy pomocy strumienia powietrza metodą impulsową.

Filtry workowe wykonane są z tkaniny poliestrowej odpornej na ciągłe działanie temperatury 150°C. Aby zapewnić dotrzymanie maksymalnej dopuszczalnej temperatury gazów, na wejściu do filtra zainstalowana jest kłapa wentylacyjna. Kłapa ta otwiera się, kiedy temperatura gazów osiągnie maksimum.

Zebrany w filtrze pył transportowany jest z komory filtracyjnej do zbiornika o pojemności około 60 m³ transportem pneumatycznym. W przypadku awarii tego systemu pył może być ładowany do *big bagów*. W razie konieczności pył może też być ładowany do silosów samochodowych i wywożony na składowisko.

Silos z zebraniem pyłem wentylowany jest do przewodów z gazem surowym. Oczyszczony gaz wprowadzany jest do komina za pomocą wentylatora odśrodkowego, a stąd do powietrza.

Z króćca ciśnieniowego wentylatora odśrodkowego czysty gaz jest wyprowadzany przez system dźwiękochłonny. Rura rozgałęźna na wierzchołku urządzenia dźwiękochłonnego jest zabezpieczona przed wodą opadową, co zapobiega zakłócaniu pracy adsorbera.

Oczyszczony gaz wprowadzany jest do komina za pomocą wentylatora odśrodkowego, a stąd do powietrza.

Ważniejsze dane. Poniżej przedstawiono ważniejsze dane odnośnie omawianego systemu oczyszczania gazów:

- urządzenie: komora filtracyjna z w pełni automatyzowanym systemem oczyszczania worków,
- strumień gazów: 100.000 Nm³/h,
- temperatura gazów przed komorą: < 100°C,
- maksymalna liczba worków w filtrze: 2 x 864,
- rodzaj tkaniny filtracyjnej: poliester (odporny na oleje i wilgoć),
- odporność na temperaturę: 150°C,
- obciążenie powierzchni filtra 1,0 m³/m² x min,
- podciśnienie: 650 daPa.

Podobne instalacje oczyszczania gazów odlotowych pracują w Aluminiumschmelzwerk Oetinger GmbH, Weissenhorn i VAW-Imco GmbH, Töging and Grevenbroich.

5.2.4.6. Analiza kosztów

Niniejsza analiza kosztów jest oparta na cenach w krajach Europy Zachodniej jedynie dla proponowanego wyposażenia i nie ujmuje lokalnych uwarunkowań takich, jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego tą analizę należy traktować jako szacunkową.

Dla opisanej powyżej instalacji oczyszczania gazów koszty inwestycyjne wynoszą 0,7 do 0,8 miliona EUR.

Koszty rocznej eksploatacji (bez energii elektrycznej) obejmują:

- zastosowanie wysoko reaktywnego wodorotlenku wapnia (100 Mg/rok x 140 EUR),
- zastosowanie pyłu węgla brunatnego (5 Mg /rok x 600 EUR / Mg),
- wymianę filtrów workowych,
- składowanie pyłów z filtrów (150 Mg /rok x 100 EUR/ Mg).

Tabela 5.5. Spodziewane koszty

Metoda	Przybliżone koszty		Inne zanieczyszczenia, których zmniejszy się emisja
	inwestycje mln €	obsługi mln €/rok	
Oczyszczanie gazów w filtrze tkaninowym z dozowaniem wapna i węgla brunatnego	0,7-0,8	0,05	Pył, metale ciężkie, inne substancje organiczne

Źródło: AGH

5.2.5. Instalacja do pierwotnej produkcji cynku z katod cynkowych

Proces produkcji cynku pierwotnego został wybrany do analizy pomyłkowo, w wyniku nieprawidłowego zakwalifikowania tego procesu jako wtórnego procesu produkcji cynku. Wtórne procesy są uważane jako znaczne źródło emisji PCDD/PCDF. Pomyłka ta została zauważona podczas przeglądu ekologicznego.

Instalacja służy do przetapiania i odlewania cynku oraz jego stopów zawierających aluminium. Instalacja składa się z 8 pieców elektrycznych do topienia, z których każdy ma indywidualny odciąg gazów i pyłów. Wychwycone gazy i pyły ze wszystkich pieców są transportowane do jednej instalacji oczyszczającej. Instalacja do topienia składa się z następujących pieców:

- piec Junker – indukcyjny piec tyglowy średniej częstotliwości (produkcja stopów do ocynkowania blach),
- piec PIK 20 – indukcyjny piec kanałowy (przetapianie katod),
- piec PIK 12 – indukcyjny piec kanałowy (produkcja stopów Zn-Al),
- piec REMIX – elektryczny piec oporowy (produkcja zapraw Zn-Mn),
- piec PIK 20 – indukcyjny piec kanałowy (przetapianie katod),
- piec PIK 30 – indukcyjny kanałowy (przetapianie katod),

- piec PIK 15 – indukcyjny kanałowy (przetapianie katod),
- piec IMR – oporowy piec tyglowy (produkcja stopów odlewniczych na bazie Zn).

Wydajność całego zespołu pieców wynosi 200 – 350 Mg/dobę.

W piecach służących do przetapiania katod wsadem są katody Zn otrzymywane z procesu elektrolizy roztworu siarczanu cynku oraz w niewielkim stopniu (ok. 0,5%) złom własny cynkowy. Jako dodatek technologiczny w procesie przetapiania katod stosuje się NH_4Cl (salmiak) w ilości 1 kg/1 Mg ciekłego cynku. Uzyskany ciekły cynk jest następnie wykorzystywany do produkcji stopów do cynkowania ogniowego i elektrolitycznego (stopy Zn-Al), stopów odlewniczych Zn-Al i zapraw Zn-Mn. W procesie produkcji stopów do cynkowania ogniowego stosuje się dodatek preparatu o nazwie handlowej Wulkanit, którego składnikami są m.in. chlorek i tlenek cynku. Dodatek ten wynosi 0,002 kg/Mg ciekłego metalu.

Instalacja oczyszczania gazów odlotowych z pieców składa się z zespołu filtrów tkaninowych workowych, który obejmuje 6 komór filtracyjnych, czyszczonych zwrotnym impulsem powietrza. Wymiary worków: średnica 200 mm, długość 4750 mm; liczba worków 312. Wszystkie gazy wyprowadzane są na zewnątrz przez 1 komin. Temperatura gazów na wejściu do instalacji oczyszczającej jest w przybliżeniu równa temperaturze otoczenia.

5.2.5.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Pobrano próbki do analizy z dwóch procesów: prażenia rud cynku i odlewania cynku otrzymanego z przetapiania katod produkowanych elektrolitycznie.

Proces pierwotnej produkcji cynku zasadniczo nie jest rozpatrywany jako istotne źródło emisji PCDD/PCDF do powietrza (UNEP Toolkit 2001) i to zostało potwierdzone w obecnych pomiarach.

Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z procesu prażenia rud cynku wynosiło 0,045 ng I-TEQ/Nm³ (przy roboczym stężeniu O₂), czemu odpowiada współczynnik emisji 0,04 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego tlenku cynku, a całkowita emisja z tego procesu jest 0,004 g I-TEQ/rok.

Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z procesu odlewania cynku otrzymanego z przetapiania katod produkowanych elektrolitycznie wynosiło 0,006 ng I-TEQ/Nm³ (przy roboczym stężeniu O₂), czemu odpowiada współczynnik emisji 0,02 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego cynku, a całkowita emisja z pieca wynosi 0,001 g I-TEQ/rok. Emisja z tego samego procesu zmierzona w 2003 roku wynosiła 0,02 ng I-TEQ/Nm³ (Quass 2004).

5.2.5.2. Proponowane metody

Procesy te nie są uważane jako istotne źródło emisji PCDD/PCDF co zostało potwierdzone w przeprowadzonych pomiarach. Dla obu procesów zmierzona emisja PCDD/PCDF jest poniżej wartości zalecanej 0,1 ng I-TEQ/Nm³ i dlatego nie proponuje się żadnych metod dalszej redukcji emisji tych związków z badanych procesów.

5.2.6. Instalacja do wtórnej produkcji aluminium

W procesach wtórnej produkcji aluminium przetapia się złom aluminiowy, wióry i inne materiały odpadowe zawierające aluminium. Metal odlewa się we wlewki do dalszej przeróbki lub jako produkt końcowy.

Instalacja do wytapiania aluminium wtórnego, dla której wykonano pomiary, obejmuje 2 piece indukcyjne średniej częstotliwości o pojemności 300 kg każdy (w najbliższym czasie zostanie uruchomiony dodatkowy piec indukcyjny o pojemności 1500 kg).

W piecach tych przetwarzany jest złom aluminiowy, głównie puszki po napojach i folia aluminiowa. Puszki te są lakierowane i mogą zawierać pozostałości po napojach, a niekiedy także inne zanieczyszczenia metalowe i niemetalowe. Folia aluminiowa stanowi w zasadzie czysty materiał, nie wprowadzający zanieczyszczeń do kąpieli metalowej. Zastosowane piece indukcyjne pracują okresowo. Temperatura kąpieli metalowej wynosi 800 – 900°C. Uzyskany w wyniku przetopu ciekły metal jest odlewany w maszynie odlewniczej w stożki, które są stosowane do odtleniania stali.

Gazy odlotowe z obu pieców (a w przyszłości z 3 pieców) są odprowadzane jednym przewodem do mokrego odpylacza przewalowego (skruber), a następnie do komina. Skruber okresowo jest opróżniany ze szlamu.

5.2.6.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z instalacji wynosiło 0,12 ng I-TEQ/Nm³ (przy stężeniu roboczym O₂), co odpowiada współczynnikowi emisji 3 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego aluminium. Całkowita emisja PCDD/PCDF z instalacji wynosi 0,004 g I-TEQ/rok.

W dokumentach UNEP dla procesu wtórnej produkcji aluminium ze złomu, przy prawidłowej kontroli procesu oraz z zastosowaniem filtra tkaninowego i wdmuchiwanym wapna, stosuje się współczynnik emisji 35 µg I-TEQ/Mg aluminium. Jest to ponad 10-krotnie większy współczynnik, niż wyliczony w badanym procesie, przy znacznie słabiej rozwiniętej instalacji oczyszczania gazów.

Przyczyną tak stosunkowo małej emisji PCDD/PCDF, w porównaniu do innych opisywanych procesów wtórnej produkcji aluminium, może być fakt, że jako materiał wsadowy stosuje się tylko puszki po napojach oraz że w procesie nie stosuje się soli zawierających chlorki do wytworzenia żużla na powierzchni kąpieli metalowej, jak również nie stosuje się rafinacji metalu chlorem. Wg informacji producenta farb stosowane na puszki farby (około 2,5% całkowitej masy) nie zawierają związków chloru. Z tych też powodów źródła chloru dla tworzenia PCDD/PCDF są bardzo ograniczone.

Należy jednak zauważyć, że zmiana materiału wsadowego na bardziej zanieczyszczony złom może znacznie zwiększyć ilość tworzących się PCDD/PCDF.

5.2.5.2. Pierwotne metody

Tworzenie się PCDD/PCDF w tym procesie w znacznym stopniu zależy od obecności zanieczyszczeń w stosowanym złomie. Ponieważ ilość tworzących się PCDD/PCDF w badanym procesie jest bardzo mała w porównaniu do emisji z innych procesów wtórnej

produkcji aluminium, dlatego też nie uważa się za konieczne stosowanie innych pierwotnych metod dalszej redukcji tworzenia się tych związków.

5.2.5.3. Wtórne metody

Gazy odlotowe z badanej instalacji zawierają stosunkowo dużą ilość cząstek pyłu zawieszonego (PM) oraz związków aromatycznych, co jest przyczyną skarg okolicznych mieszkańców oraz przedmiotem zainteresowania lokalnych władz.

Biorąc pod uwagę małą emisję PCDD/PCDF można przyjąć, że nawet przy wzroście produkcji w tym Zakładzie, poziom emisji PCDD/PCDF będzie prawdopodobnie poniżej zalecanej wartości $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$, o ile zostaną zainstalowane dodatkowe urządzenia do redukcji emisji cząstek pyłu zawieszonego (PM).

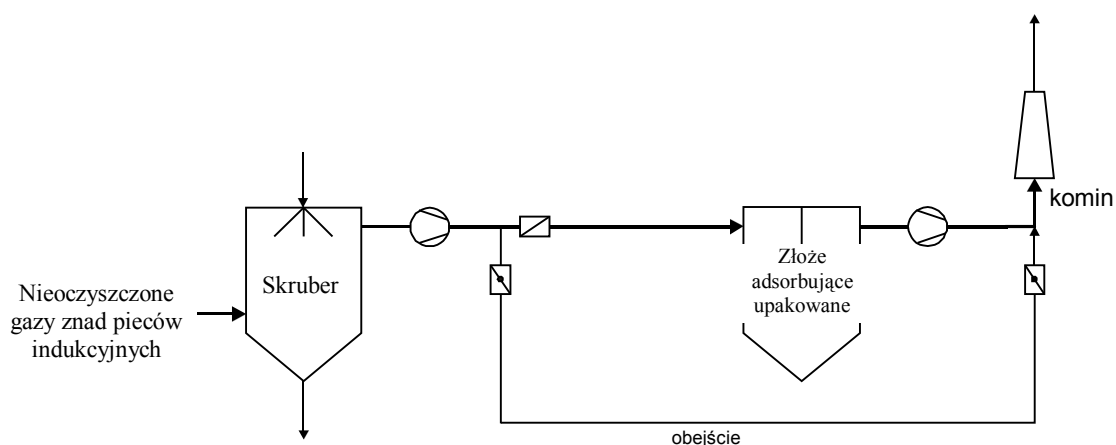
Po zainstalowaniu dodatkowego pieca (zwiększeniu produkcji) i zainstalowaniu filtra tkaninowego zaleca się wykonanie dodatkowych pomiarów emisji PCDD/PCDF w celu wykazania, że stężenie tych związków w gazach odlotowych jest poniżej $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$.

Do oczyszczania gazów odlotowych proponuje się rozważyć dwa warianty:

- oczyszczanie strumienia gazów metodą suchej sorpcji z zastosowaniem filtra tkaninowego.
- wprowadzenie za skruberm dodatkowego upakowanego złoża węgla brunatnego.

Z powodu niższych kosztów oraz odpowiednich właściwości należy w tym przypadku rozważyć tylko wariant ze złożem węgla brunatnego. Dodatkowo na złożu węgla brunatnego zatrzymywane będą substancje o nieprzyjemnym zapachu.

Proponowany schemat instalacji oczyszczania gazów w omawianym zakładzie wraz z dodatkowym złożem węgla brunatnego przedstawiono na rys. 5.5.



Źródło: AGH

Rysunek 5.5. Schemat proponowanej instalacji do oczyszczania gazów (z adsorpcją na złożu upakowanym)

Opis. Dla strumienia gazów w ilości około $10.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ konieczne jest złożo węgla brunatnego o objętości około 10 m^3 .

Szczególną zaletą adsorbenta w postaci złoża upakowanego jest niezmiennosc jego stężenia. Zdolność do adsorpcji można regulować poprzez wysokość złoża, dzięki czemu można bez problemu regulować stopień redukcji emisji. Ponadto mogą również ulegać adsorpcji inne zanieczyszczenia, co dodatkowo powoduje oczyszczenie gazów z tych składników (np. SO₂, substancje zapachowe).

Jako adsorbent jest stosowany węgiel brunatny. W wyniku wprowadzania sadzy do adsorbowanych gazów będzie następował stopniowy wzrost różnicy ciśnienia na warstwie adsorbentu.

Doświadczenia uzyskane w podobnym zakładzie wskazują, że dla uzyskania odpowiedniej redukcji emisji wystarczy złoże o grubości 1 m.

Aby zapobiec występowaniu zjawiska kondensacji, wilgotne gazy odlotowe powinny, jeżeli to jest konieczne, być podgrzewane powyżej punktu rosy przy pomocy dodatkowych palników na gaz ziemny.

Usuwanie PCDD/PCDF zachodzi najszybciej w pierwszych 20 cm złoża. Punkt adsorpcji odnośnie PCDD/PCDF leży, jak wykazuje doświadczenie, bardzo wysoko i nie jest osiągany nigdy w normalnych warunkach. Zwykle inne zanieczyszczenia takie jak pył lub tlenki siarki powodują konieczność wymiany adsorbenta. Należy tego oczekiwać również i w tym przypadku.

Doświadczenie wskazuje, że upakowane złoże musi być wymieniane co 1-2 lata. Zużyty adsorbent jest regenerowany w firmach zewnętrznych.

Charakterystyka instalacji:

- | | |
|--|---------------------------|
| • wielkość strumienia gazów | 10.000 Nm ³ /h |
| • temperatura gazów odlotowych | 25 – 30°C |
| • stężenie pyłu | 35 - 40 mg/m ³ |
| • przybliżona prędkość powierzchniowa | 0,3 m/s |
| • powierzchnia złoża (kontaktu strumienia gazów) | 10 m ² |
| • typowa wysokość złoża | 1,0 m |
| • objętość złoża upakowanego | 10 m ³ |
| • adsorbent | węgiel brunatny |

5.2.5.4. Analiza kosztów

Niniejsza analiza kosztów jest oparta na cenach w krajach Europy Zachodniej jedynie dla proponowanego wyposażenia i nie ujmuje lokalnych uwarunkowań takich, jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego tą analizę należy traktować jako szacunkową.

Dla opisanej powyżej instalacji koszty inwestycyjne upakowanego złoża adsorpcyjnego wynoszą około 0,1 miliona EUR.

Koszty rocznej eksploatacji (bez kosztów energii elektrycznej) z zastosowaniem i usuwaniem węgla brunatnego (5 Mg /rok x 700 EUR/ Mg).

Tabela 5.6. Spodziewane koszty

Metoda	Przybliżone koszty		Inne zanieczyszczenia, których zmniejszy się emisja
	inwestycje mln €	obsługi mln €/rok	
Zwarte złoża węgla brunatnego	0,1	0,005	tlenek siarki, metale ciężkie, nieprzyjemne zapachy

Źródło: AGH

6. WNIOSKI

W oparciu o uzyskane wyniki pomiarowe emisji dioksyn i furanów z instalacji stosowanych w przemyśle metalurgicznym oraz przeprowadzone przeglądy ekologiczne 6 wytypowanych instalacji można przedstawić następujące wnioski dotyczące ograniczenia tworzenia się lub redukcji emisji tych związków:

1. Instalacja do spiekania rud żelaza:

- *metody pierwotne* obejmują stosowanie czystego wsadu (niezaolejonego) lub wstępne wypalanie olejów ze zgorzeliny powalcowniczej;
- *metody wtórne* – wprowadzenie w maksymalnym stopniu, możliwym z technicznego punktu widzenia, procesu zawracania gazów z linii spiekalniczej do procesu spiekania.

2. Instalacja do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym:

- *metody pierwotne* – stosowanie we wsadzie mniej zanieczyszczonego złomu lub wstępne jego oczyszczanie (metoda stosowana sporadycznie);
- *metody wtórne* – zastosowanie komory dopalania gazów odlotowych, szybkie chłodzenie gazów odlotowych (np. przy zastosowaniu komory natryskowej), stosowanie wysoko sprawnych filtrów tkaninowych do wychwytywania pyłów oraz ewentualne wdmuchiwanie pyłu węgla aktywnego lub węgla brunatnego.

3. Instalacja żeliwiaka z gorącym dmuchem:

- *metody pierwotne* – stosowanie odlotowych gazów żeliwiakowych do podgrzewania dmuchu oraz selekcja złomu i wstępne jego oczyszczanie np. poprzez podgrzewanie;
- *metody wtórne* – dopalanie gazów odlotowych oraz wychwytywanie pyłów za pomocą filtrów tkaninowych.

4. Instalacja do wtórnego wytopienia aluminium w piecu indukcyjnym:
 - *metody pierwotne* – wstępna obróbka materiałów wsadowych np. wypalanie olejów i powłok lakierniczych;
 - *metody wtórne* – obejmują skuteczne metody oczyszczania gazów odlotowych, do których należy zaliczyć suchą sorpcję np. przy stosowaniu mieszaniny wapna gaszonego i pyłu węgla brunatnego, a następnie oczyszczanie w filtrze tkaninowym lub mokre skrubery wyposażone dodatkowo np. w upakowane złożę węgla brunatnego.
5. Instalacja do pierwotnej produkcji cynku z katod cynkowych:
 - ponieważ w pomiarach stwierdzono emisję dioksyn i furanów poniżej 0,1 ng T-EQ/Nm³ nie jest konieczne stosowanie żadnych dodatkowych metod redukcji emisji tych zanieczyszczeń.

LITERATURA

1. II Polityka ekologiczna państwa, Rada Ministrów, GEA, Warszawa, 2000.
2. POLSKA 2025 - długookresowa strategia trwałego i zrównoważonego rozwoju, Rada Ministrów, NFOŚ, Warszawa, 2000
3. Michna W., Szteke B. (red.): Raport z badań monitoringowych nad jakością gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych w 2000 r. Rada Monitoringu Jakości Gleb, Roślin, Produktów Rolniczych i Spożywczych. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Warszawa 2001.
4. Konwencja Sztokholmska. Tekst nieoficjalnego tłumaczenia w publikacji „Konwencje międzynarodowe i uchwały organizacji międzynarodowych” zeszyt 17. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2002.
5. Polityka ekologiczna państwa na lata 2003-2006 z uwzględnieniem perspektywy na lata 2007-2010, Rada Ministrów, Warszawa, 2002.
6. Program wykonawczy do II Polityki ekologicznej państwa na lata 2002-2010, Rada Ministrów, Warszawa, 2002.
7. Krajowa strategia ochrony środowiska przed trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi, Rada Ministrów, Warszawa, 2002.
8. Fierla I., (red.) Geografia gospodarcza Polski, PWE, Warszawa 2001
9. Community Strategy for dioxins, furans and polychlorinated biphenyl's, COM(2001)579 final (nieopublikowana w Official Journal).
10. CORINAIR: Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook, Third Edition. Copenhagen: European Environment Agency, 2001.
11. UN/ECE/EMEP: Draft Guidelines for estimating and reporting emission data, 2002.
12. Van den Berg M., *Environmental Health Perspectives* 106, 775-792 (1998)
13. Kuratsune M., Yoshimura H., Hori Y., Okumura M. i Masuda Y. "Yusho a Human Disaster Caused by PCB and Related Compounds" Kyushu University Press, Fukuoka, ISBN 4-87378-431-X (1996)
14. Masuda Y. "Approach to Risk Assessment of Chlorinated Dioxins from Yusho PCB Poisoning" *Organohalogen Compounds* 21, 1-11 (1994)

15. Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe, *Final Report of the European Commission, DG-XI*, No: 43, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, (1997)
16. Rappe C., Buser H.R., Dodet B., O'Neill I.K. Environmental Carcinogens, Methods of Analysis and Exposure Measurement. Vol.11 - *Polychlorinated dioxins and dibenzofurans*. Int. Agency for Research on Cancer, Lyon IARC Scientific Publications no: 108, (1991)
17. Liem A.K.D., Theelen R.M.C., Dioxins: Chemical Analysis, Exposure and Risk Assessment. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands, ISBN 90-393-2012-8, (1997).
18. Grochowalski A. Wiater I. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 43, 399-408, (1998)
19. Hayward D.G., Hooper K., Andrzejewski D; *Analytical Chemistry.*, 71(1), 212, (1999)
20. Hayward D.G., Holcomb J., Glidden R., Andrzejewski D., Harris M., Wilson P., Spencer V., Bailey[†] T., Hooper K. *Organohalogen Compounds*, 40, 43-46, 1999
21. Kemmochi Y., Arikawa A., *Organohalogen Compounds*, 40, 161-164, 1999
22. Sonja Skopp S., Oehme M., Brand H., *Organohal. Comp.* 40, 261-265, 1999
23. de Geus H.-J., Besselink H., Brouwer A., Klungsoyr J., MacGovern E., MacHugh B., Nixon E., Rimkus G.G., Wester P.G., de Boer J.; *Environ. Health Persp.*, 107, 115, (1999)
24. US EPA Method 1613: Tetra- through Octa- Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS Revision A (1990)
25. European Standard EN-1948, ICS 13.040.40: Stationary source emissions Determination of the mass concentration of PCDD and PCDF. Part 1: Sampling, Part 2: Extraction and clean-up, Part 3: Identification and Quantification.
26. Grochowalski A., Chrzęszcz R., Wybraniec S. *Organohal. Comp.* 21, 321-326, (1995)
27. Grochowalski A., Chrzęszcz R, Pielichowski J. *Organohal. Comp.* 27, 42-46 (1996)
28. Grochowalski A., Chrzęszcz R. *Organohal. Comp.* 32, 76-80, (1997)
29. Grochowalski A., *Chemosphere*, 37/9-12, 2279-2291, (1998)
30. Grochowalski A., Wybraniec S., Górski L., Sokołowski M., *Chem. Anal. (Warsaw)* 38, 279-286, (1993)
31. Council Directive 94/67/EC of 16 December 1994 on the incineration of hazardous waste OJ No L365 p. 34, 1994/12/31
32. Grochowalski A. Pro and Contra using EN-1948 for dioxin measuring in stack gases from co-incineration of hazardous wastes in cement kilns and power plants in Poland. VDI-Berichte: Measuring Dioxin Emission, Düsseldorf 2001, 1585, 61-68. ISBN 3-18-091585-4
33. Grochowalski A. – Co-author UE: The European Dioxin Emission Inventory – Stage II, Final Report December 2000, European Commission Directorate General for Environment (DG ENV) con. No: 96/771/3040/DEB/E1, Landesumweltamt NRW, ISSN 0947-5206, Essen, 2001, str. B29-B41.
34. Wielgosiński G., Grochowalski A., Machej T., Pająk T., Ćwiąkałski W. - *Badania nad katalitycznym rozkładem dioksyn w spalinach ze spalarni odpadów.* – rozdział w książce „Problemy Ochrony Powietrza w Aglomeracjach Miejsko-Przemysłowych” (red. Jan Konieczny i Roman Zarzycki) - Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi, Łódź-Gliwice, 2003, ISBN: 86-86492-16-3, s. 305-310;
35. Wielgosiński G., Grochowalski A., Machej T., Pająk T., Ćwiąkałski W. - *Badania nad katalitycznym rozkładem dioksyn w spalinach ze spalarni odpadów.* - Referat na V Ogólnopolskiej Konferencji „Problemy Ochrony Powietrza w Aglomeracjach Miejsko-Przemysłowych”, Zakopane, czerwiec 2003;
36. Wielgosiński G., Grochowalski A., Machej T., Pająk T., Ćwiąkałski W. - *Investigation on catalytic oxidation and dechlorination of PCDD/Fs in flue gases from waste incineration plant* - Poster na IVth European Conference on Chemical Engineering, Granada, September 2003;
37. Wielgosiński G., Grochowalski A., Machej T., Pająk T., Ćwiąkałski W. - *Katalityczny rozkład polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów. Badania nad rozkładem o-dichlorobenzenu na katalizatorze V₂O₅-WO₃/Al₂O₃-TiO₂* - rozdział w książce „Emisje, zagrożenie, ochrona powietrza”. (red. Anna Musialik-Piotrowska, Jan D. Rutkowski) - PZITS Sekcja Główna Inżynierii Ochrony Atmosfery, Wrocław, 2004; s. 295-300, ISBN: 83-911619-7-8;

38. GEF 2004. Umożliwienie działań zmierzających do przyspieszenia prac nad wdrożeniem *Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych*. KRAJOWY PROGRAM WDRAŻANIA KONWENCJI SZTOKHOLMSKIEJ, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2004
39. UNEP. 2001. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. Draft, January 2001, UNEP Chemicals, Geneva Switzer
40. UNEP. 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. 1st Edition, May 2003, UNEP Chemicals, Geneva Switzerland.
41. Adam Grochowalski: Sprawozdanie z przeprowadzonych pomiarów i oznaczania stężenia PCDD/PCDF, HCB i PCB. Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Laboratorium Zespołu Analiz Śladowych, 2002. GF-POL-INV-R1
42. Krzysztof Olendrzyński, Iwona Kargulewicz, Wiesław Kołsut, Jacek Skośkiewicz, Bogusław Dębski, Adam Grochowalski: Krajowa inwentaryzacja emisji TZO do powietrza i analiza uwolnień do pozostałych komponentów środowiska, 2002. GF-POL-INV-R2
43. Trwałe zanieczyszczenia organiczne. Tom 1. Ocena sytuacji w Polsce. IOŚ, Warszawa, 2003. ISBN 83-85805-87-7
44. UNEP. 2004. *Guidelines on Best Available Techniques (BAT) and guidance on Best Environmental Practice (BEP) relevant to the provisions of Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention*. UNEP Chemicals, Geneva, Draft of July 2004.
45. JRC. 2004. *Draft reference document on best available techniques in the smitheries and foundries industry*. European Commission, Joint Research Centre, Seville, Draft Jan. 2004.
46. JRC. 2004. *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Draft reference document on best available techniques in the smitheries and foundries industry*. European Commission, Joint Research Centre, Seville, Draft Jan. 2004.
47. JRC. 2001a. *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on Best Available Techniques in the non ferrous metals industries*. European Commission, Joint Research Centre, Seville.
48. JRC. 2001b. *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on Best Available Techniques in the Production of iron and Steel*. European Commission, Joint Research Centre, Seville.
49. Quass. 2004. *PCDD/PCDF emissions in Candidate Countries Part B: Emission measurement program*. Institute for Energy and Environmental Technology, Duisburg.
50. Inwentaryzacja dioksyn 2002. Inwentaryzacja uwolnień PCDD/PCDF w Polsce. DANCEE i Ministerstwo Środowiska.
51. IOŚ 2004. Wyniki inwentaryzacji emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych w Polsce w 2002r. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2004
52. <http://www.phssa.pl/>
53. Raport z projektu „Ograniczenie emisji dioksyn i furanów w sektorze metalurgicznym w Polsce”, Vejele-Kraków 2005
54. Raport roczny - Oznaczanie dioksyn i innych zanieczyszczeń w emisji z sektora metalurgicznego w Polsce. PK., Kraków 2004
55. Inventory of PCDD/F emission from the metallurgical sector by Krzysztof Olendrzyński, Bogusław Dębski, Jacek Skoskiewicz, Iwona Kargulewicz, Warsaw, 2005