	<p>Seminarium na temat „Ograniczania emisji dioksyn z sektora metalurgicznego w Polsce” <i>(Warszawa, 21 marca 2005 r.)</i></p>	<p>R.2</p>
--	--	------------


Dioksyny i furany – metody redukcji w przemyśle stalowym

Dr. Jens Apfel



Spis treści

- **Wprowadzenie**
- Dioksyny i furany – właściwości i mechanizmy powstawania
- Zasady redukcji dioksyn i furanów
- Redukcja dioksyn i furanów w piecach łukowych
- Dokument referencyjny BAT
- Wnioski

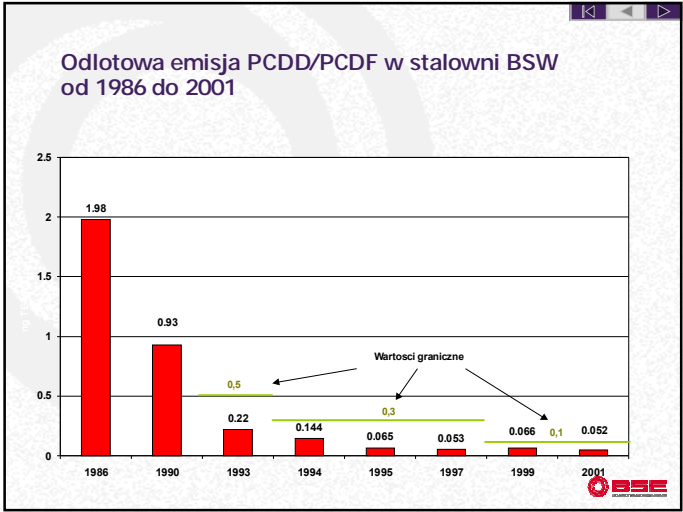


Badische Stahlwerke Kehl/Germany



- Rok założenia 1968
- 1,97 milionów t wyrobów walcowanych (2004)
- 2 piece łukowe (90 t)
- 2 walcownie
- walcówka zbrojeniowa
- 750 zatrudnionych

Pierwszy pomiar dioksyn/furanów w hucie stali w roku 1986

Dioksyne i furany – substancje niebezpieczne

- Znane opinii publicznej Europy od roku 1976 tj. od katastrofy przemysłowej w Seveso, Włochy.
- "Produkt uboczny" preparatu Agent Orange stosowanego przez USA w Wietnamie

PCDD/PCDF mają cechy lipolityczne, wskutek czego są akumulowane w mleku matki oddziałują na układ immunologiczny powodują zaburzenia metaboliczne wywołują choroby wątroby są rakotwórcze



Europejskie przepisy dotyczące dioksyn i furanów

Wartości dopuszczalne mają swoje źródło w spalarniach odpadów:

Dyrektywa 2000/76/EC w sprawie spalania odpadów
0,1 ng TEQ / Nm³

Dopuszczalne wartości zależnie różnią od rodzaju przemysłu i kraju. Jednak normą przyszłościową jest 0,1 ng TEQ / Nm³!

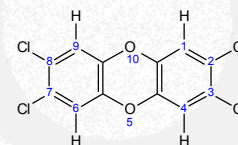


Spis treści

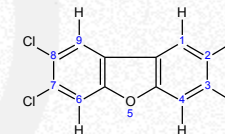
- Wprowadzenie
- **Dioksyne i furany – właściwości i mechanizmy powstawania**
- Zasady redukcji dioksyn i furanów
- Redukcja dioksyn i furanów w piecach łukowych
- Dokument referencyjny BAT
- Wnioski



Dioksyne i furany - trochę chemii



2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-(p)-dioxin



2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-furan



Dioksyny i furany - Równoważniki toksyczności dawki Toxicity equivalent factors

Najbardziej toksycznymi jest 17 związków z atomami chloru w pozycjach 2, 3, 7 i 8

Każdy z tych związków wykazuje inny stopień toksyczności

$$C_{PCDD/PCDF} = \sum_{i=1}^{17} f_i \cdot c_i$$

f_i : równoważnik toksyczności
 c_i : stężenie pojedynczego związku



Dioksyny i furany – Właściwości fizyczne

- Dioksyny i furany są cieczami o wysokiej temperaturze wrzenia
- Dioksyny i furany mają tendencję do adsorpcji na cząsteczkach pyłu
- Przy temp. >100 °C dioksyny i furany podlegają desorpcji od cząsteczek pyłu zyskując, zdolność przenikania przez tkaniny filtrów workowych.

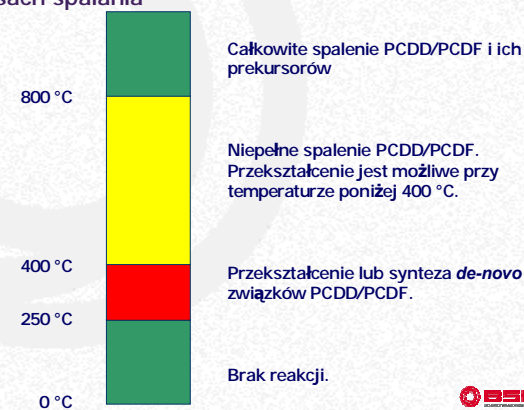


Dioksyny i furany - Mechanizm powstawania

- Heterogeniczne reakcje określonych prekursorów organicznych (t.j. chlorofenoli) na powierzchni cząstek pyłu przy temperaturze około 250 - 400°C.
- Synteza *de-novo* bez prekursorów organicznych. Powstawanie z węgla, tlenu i chlorków metali w temperaturze około 300 °C.



Zakres temperatur dla powstawania dioksyn w procesach spalania



Źródła dioksyn i furanów w przemyśle stalowym

Źródło	Czas lub miejsce tworzenia	Wskaźnik emisji
Piec elektryczny	Początek fazy topnienia	0,07 – 9 µg TEQ/ t stali
Spekalnia	Górny zakres misy spekalniczej po zaplonie	1 – 10 µg TEQ/ t speku
Odlewnia	Górny zakres żeliwiaka	0,03 – 10 µg TEQ/ t żelaza

Źródło: Standardowy zestaw do identyfikacji i oceny ilościowej uwolnień dioksyn i furanów. Chemicals, Geneva, Switzerland, 2001



Spis treści

- Wprowadzenie
- Dioksyny i furany – właściwości i mechanizmy powstawania
- Zasady redukcji dioksyn i furanów
- Redukcja dioksyn i furanów w piecach łukowych
- Dokument referencyjny BAT
- Wnioski



Dioksyny i furany - sposoby minimalizacji emisji

- Działania podstawowe
 - Zapobieganie powstawaniu PCDD/PCDF w układzie technologicznym.
- Działania dodatkowe
 - Rozkład lub adsorpcja PCDD/PCDF w układzie gazów odlotowych.



Dioksyny i furany - Działania podstawowe

- Selekcja surowca (bez olejów, związków organicznych, węgla i innych materiałów stanowiących prekursorów tworzenia PCDD/PCDF).
- "Oczyszczanie" złomu (do pieców elektrycznych).

Istotne zmniejszenie powstawania PCDD/PCDF w wyniku działań podstawowych jest trudne jeśli zgoła nie niemożliwe.



Dioksyny i furany - Działania dodatkowe

- Zapobieganie wtórnemu tworzeniu przez szybkie schłodzenie gazów odlotowych w komorze natryskowej do temperatury poniżej temperatury reakcji, tj. 250 °C
- Adsorpcja PCDD/PCDF za pomocą węgla aktywowanego albo lignitu w postaci wypełnienia reaktora albo dodatku do gazów odlotowych.
- Rozkład katalityczny PCDD/PCDF w specjalnym urządzeniu filtrowym na szczycie układu kominowego.



Spis treści

- Wprowadzenie
- Dioksyny i furany – właściwości i mechanizmy powstawania
- Zasady redukcji dioksyn i furanów
- Redukcja dioksyn i furanów w piecach łukowych
- Dokument referencyjny BAT
- Wnioski

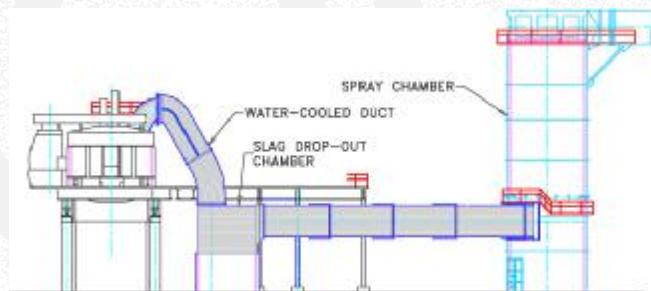


Redukcja dioksyn i furanów w piecu elektrycznym

- Dopalanie. Wypalanie PCDD/PCDF
- Szybkie schłodzenie gazów odlotowych pieca, zapobiegające wtórnemu tworzeniu się PCDD/PCDF
- Efektywny i niezawodny układ usuwania pyłów przy odpowiedniej temperaturze
- Wtrysk lignitu (węgla aktywowanego) do adsorpcji PCDD/PCDF (complementarnie)



Szybkie schłodzenie za pomocą wtrysku wody



Kontrola wtrysku wody



- Modelowanie za pomocą symulacji CFD. (Modeling by CFD simulation).
- Ilość wody kontrolowana jest przez temperaturę na wylocie komory wtryskowej.
- Całkowita ilość wody wtryskiwanej ulega wyparowaniu.



Mieszanie pierwotnych gazów odlotowych z wtórnymi jest niezbędne dla rozcieńczenia wilgoci.



Punkt mieszania

Komora natrysku



Efektywny i niezawodny układ odpylania w instalacji spełniającej najwyższe wymagania sztuki inżynierskiej




Średnia roczna emisja pyłów w zakładach BSW:
0.4 mg/Nm³

Stacja filtrów workowych 1

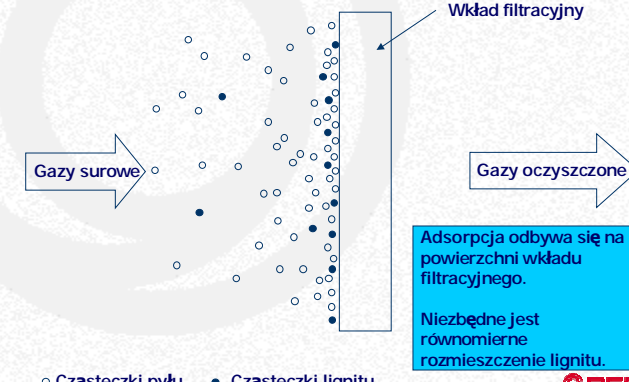
Średnia stacji filtrów workowych 2

Średnia stacji filtrów workowych 1

Stacja filtrów 2



Zasada wtrysku lignitu




Wkład filtracyjny

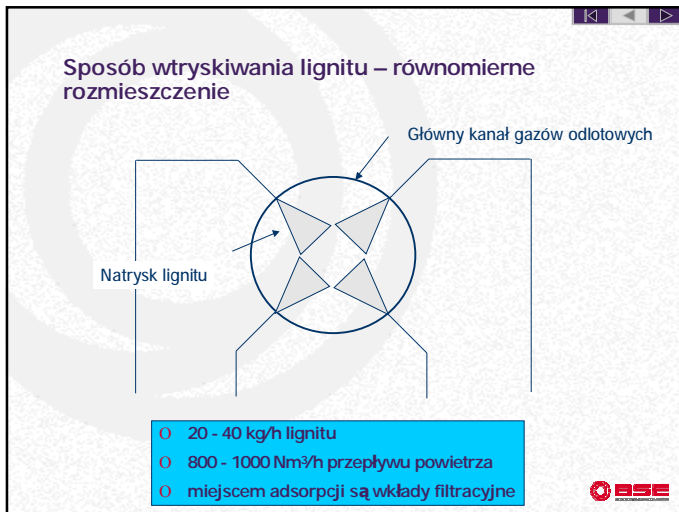
Gazy surowe

Gazy oczyszczone

Adsorpcja odbywa się na powierzchni wkładu filtracyjnego.
Niezbędne jest równomierne rozmieszczenie lignitu.

○ Cząsteczki pyłu ● Cząsteczki lignitu





Agenda

- Wprowadzenie
- Dioksyny i furany – właściwości i mechanizmy powstawania
- Zasady redukcji dioksyn i furanów
- Redukcja dioksyn i furanów w piecach łukowych
- **Dokument referencyjny BAT**
- Wnioski

BSE

Dokument referencyjny BAT (BREF) opisuje metody już stosowane i uznane za najlepszą praktykę przy określonych zastosowaniach.

- Zalecenie dla spiekalni:

Działania podstawowe	Recykulacja gazów odlotowych, selekcja surowca.
Działania dodatkowe	Filtry workowe i wtrysk węgla albo odpylanie mokre

BSE

Dokument referencyjny BAT (BREF) opisuje metody już stosowane i uznane w praktyce za najodpowiedniejsze do określonych zastosowań.


- Zalecenia dla odlewni:

Działania podstawowe	Recykulacja gazów odlotowych, selekcja surowca.
Działania dodatkowe	Dopalanie, szybkie schładzanie, filtry workowe i wtrysk węgla (w miarę potrzeby).

BSE

Agenda

- Wprowadzenie
- Dioksyny i furany – właściwości i mechanizmy powstawania
- Zasady redukcji dioksyn i furanów
- Redukcja dioksyn i furanów w piecach łukowych
- Dokument referencyjny BAT
- **Wnioski**



Kierunkowe zasady redukcji dioksyn i furanów są zawsze i wszędzie takie same.

- Wytwarzanie wysokich temperatur (> 600 °C) dla zniszczenia dioksyn i furanów.
- Szybkie schłodzenie gazów odlotowych zapobiega wtórnego tworzenia dioksyn i furanów.
- Niezawodny i efektywny układ wychwytywania pyłów w niskich temperaturach (< 100 °C) celem zatrzymania zaadsorbowanych dioksyn i furanów w odpylaczu.
- Wtrysk węgla celem polepszenia stopnia adsorpcji na cząsteczkach pyłu.

