



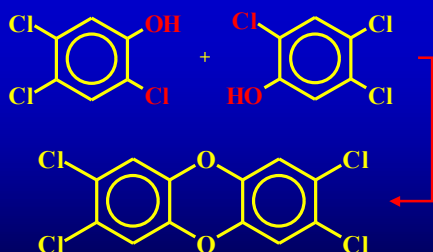
**Wyniki pomiarów emisji:
PCDD, PCDF, PCB i HCB
w gazach odlotowych
z wybranych procesów
metalurgicznych w Polsce
w roku 2004**

DIOKSYNY ?

Polichlorowane dibenzo-para-dioksyiny - PCDD
Polichlorowane dibenzofurany - PCDF
Polichlorowane bifenyle - PCB

PCDDs – 75 kongenerów
PCDFs – 135 kongenerów
PCB – 209 kongenerów

Oznaczane: 17 PCDD/PCDF, 12 PCB (7 PCB)



Reakcja powstawania 2,3,7,8-TCDD

Źródła dioksyn i PCBs

- 15 mln lat – KOPALNIA SOLI w WIELICZCE ślady dioksyn i PCBs w warstwach glebowych zawierających sól kamienną i zwęglone drewno
- wiek XIX - obserwowalny wzrost stężenia dioksyn i PCBs w glebie od 1840r
- 1930 - wprowadzenie do produkcji PCBs i chlorofenoli
- 1940 – oleje kondensatorowe i transformatorowe z PCBs
- 1968 - zatrucie 1800 osób olejem ryżowym w Japonii (YUSHO)
- 1976 - katastrofa ekologiczna w SEVESO we Włoszech
- 1960 + 2001 – wybuchy kondensatorów przemysłowych i pożary transformatorów
- 1999 – afera kurczakowa w Belgii

• NIEKONTROLOWANE SPALANIE ODPADÓW

Niekontrolowane spalanie odpadów



**jest obecnie podstawowym źródłem
PCDD/F, PCB i HCB do środowiska**

Praca jest poświęcona oznaczaniu stężenia oraz emisji:

**polichlorowanych dibenzodioksyn (PCDD),
dibenzofuranów (PCDF), bifenyli (PCB)
oraz heksachlorobenzenu (HCB)**
w gazach odlotowych z procesów zachodzących
w przemyśle metalowym w Polsce
w odniesieniu do metalurgii:

- żelaza i stali
- miedzi,
- aluminium
- cynku

Ponadto dodatkowo oznaczono zawartość

całkowitego węgla organicznego (TOC, Corg),
pyłu całkowitego (pm 0,2),

HCl, HF, SO₂, CO₂, CO, NO_x, O₂

Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn

Żelazo i stal

- Spiekanie rudy żelaza.
- Proces wielkopiecowy – produkcja surówki
- Proces konwertorowy – produkcja stali
- Przetapianie złomu żelaznego i stalowego
- Odlewanie żeliwa i staliwa

Miedź

- Spiekanie i wzbogacanie rudy miedzi
- Odzyskiwanie miedzi z żużla z procesów termicznych

Aluminium

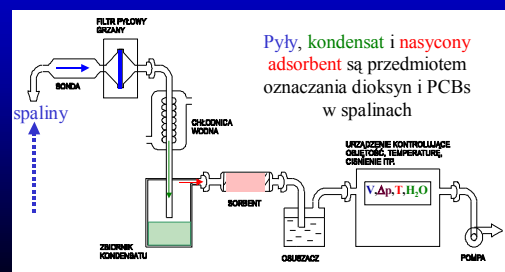
- Przetapiania złomu aluminiowego
- Przetapianie odpadu przemysłowego aluminium (odpad własny)

Cynk

- Wzbogacanie i spiekanie rudy cynku
- Topienie cynku powstałego jako odpad z produkcji elektrod cynkowych

- 01 Odlewnia żeliwa sferoidalnego
- 02 Spiekalnia rudy żelaza
- 03 Wzbogacanie rudy miedzi
- 04 Wytop miedzi pierwotnej (produkcja H₂SO₄)
- 05 Wytop miedzi (odmiedziowanie żużla)
- 06 Wytop miedzi pierwotnej (produkcja H₂SO₄)
- 07 Odlewnia żeliwa
- 08 Odlewnia staliwa - elektryczny piec łukowy
- 09 Przetapianie złomu aluminium - piec elektryczny
- 10 Przetapianie puszek Aluminiowych - piec obrotowy
- 11 Przetapianie złomu aluminium - piec gazowy
- 12 Przetapianie złomu aluminium piec elektryczny
- 13 Prażenie rudy Zn (blendy Zn) utylizacja gazów (produkcja H₂SO₄)
- 14 Przetapianie odpadów z produkcji katod Zn
- 15 Przetapianie złomu stalowego - produkcja stali w piecu łukowym
- 16 Produkcja surówki w Wielkim Piecu
- 17 Produkcja stali w tlenowym piecu konwertorowym
- 18 Wytapianie żeliwa szarego i sferoidalnego - gazowy piec obrotowy
- 19 Spiekalnia rudy żelaza
- 20 Przetapianie złomu stalowego - produkcja stali w piecu łukowym

Schemat aparatury do poboru próbek spalin do oznaczania dioksyn i PCBs wg normy UE EN-1948





Pomiary i pobieranie próby ze spalin z taśmy spiekalniczej – lipiec 2004



Pobieranie prób spalin do oznaczania PCDD/F, PCB

Report on dioxin emissions measurements
according to requirements set by the European Standard EN 1546.1.2

Method used: 1 part of this report

Reporting to: **19. Stopień Przemysłowego** Internal Sample Code: **001/002_2004** Date of survey: **August 09, 2004** C10207020040308

Name	Phone	Fax	E-mail
Client (company)	0201030131	0201030131	0201030131@poczta.onet.pl
Client (individual)			
Address of plant			
Address of laboratory			

Method used: **CIM DSD 20-2 e.o.s. Profile, Plotted**

Responsible institution: **Original University of Technology**

Name: **Original University of Technology**

Address: **Original University of Technology**

Phone: **Original University of Technology**

Fax: **Original University of Technology**

E-mail: **Original University of Technology**

Plant operation: **COKE** If confidential please write "conf."

Responsible institution: **Original University of Technology**

Name: **Original University of Technology**

Address: **Original University of Technology**

Phone: **Original University of Technology**

Fax: **Original University of Technology**

E-mail: **Original University of Technology**

The European Standard EN 1546.1.2 was followed strictly.

The European Standard EN 1546.1.2 could not be followed regarding:

Responsible institution: **Original University of Technology**

Name: **Original University of Technology**

Address: **Original University of Technology**

Phone: **Original University of Technology**

Fax: **Original University of Technology**

E-mail: **Original University of Technology**

Plant operation conditions during the assessment

Condition	Value
Plant was operated continuously (yes/no)	Yes
Plant was operated intermittently (yes/no)	No
In case of intermittent operation:	
Location of operation by class ranged between	Hours min and Hours max
Location of plant operation intervals ranged between	Hours min and Hours max
In case these conditions are untypical for the plant, please explain:	Plant operates continuously - inner area - 312 m ²

Final multiple sampling measurement(s)

Number	Date	Start/Stop hour	Composition	Remarks
1	08.08	12:00-14:00	residual steam flow	
2	08.08	14:00-16:00	residual steam flow	
3	08.08	16:00-18:00	residual steam flow	
4	08.08	18:00-20:00	residual steam flow	
5	08.08	20:00-22:00	residual steam flow	
6	08.08	22:00-24:00	residual steam flow	
7	08.08	00:00-02:00	residual steam flow	
8	08.08	02:00-04:00	residual steam flow	
9	08.08	04:00-06:00	residual steam flow	
10	08.08	06:00-08:00	residual steam flow	
11	08.08	08:00-10:00	residual steam flow	
12	08.08	10:00-12:00	residual steam flow	
13	08.08	12:00-14:00	residual steam flow	
14	08.08	14:00-16:00	residual steam flow	
15	08.08	16:00-18:00	residual steam flow	
16	08.08	18:00-20:00	residual steam flow	
17	08.08	20:00-22:00	residual steam flow	
18	08.08	22:00-24:00	residual steam flow	
19	08.08	00:00-02:00	residual steam flow	
20	08.08	02:00-04:00	residual steam flow	
21	08.08	04:00-06:00	residual steam flow	
22	08.08	06:00-08:00	residual steam flow	

Final report on gas analysis

Measurement of Flue gas composition

Parameter	Value	Units	Remarks
CO (dry gas)	21.00	% vol	
CO ₂ (dry gas)	12.50	% vol	
CO (wet gas)	2.50	% vol	
CO ₂ (wet gas)	1.80	% vol	
CO (dry gas, optional)	0.50	% vol	
CO ₂ (wet gas, optional)			
Water content - please fill in		% vol	insert checked density in table below!
Water content - please fill in		% vol	insert checked density in table below!
Heat (if known)	3000	kJ/m ³	only for wet gas in measuring conditions!
Relative humidity water content	85	%	
Static pressure in stack	-0.1	kPa	insert reference pressure in stack (atmosphere, a.e. -0.1)
Stack static pressure	98	kPa	
Flue gas temperature	120	°C	insert table used in temperature profile in table below!
Sampling conditions			insert in detailed description with number of samples measured at

Final report on gas analysis

Parameter	Value	Units
Flue gas composition	1.00	
Sampling conditions	1.00	
CO (dry gas)	21.00	% vol
CO ₂ (dry gas)	12.50	% vol
CO (wet gas)	2.50	% vol
CO ₂ (wet gas)	1.80	% vol
CO (dry gas, optional)	0.50	% vol
CO ₂ (wet gas, optional)		
Water content - please fill in		% vol
Water content - please fill in		% vol
Heat (if known)	3000	kJ/m ³
Relative humidity water content	85	%
Static pressure in stack	-0.1	kPa
Stack static pressure	98	kPa
Flue gas temperature	120	°C
Sampling conditions		

Final report on gas analysis

Number and location of sampling points should be determined according to EN 1546.1.2 Annex B.

Parameter	Value	Units	Remarks				
Stack height	20	m					
Long side of stack L ₁	4.0	m					
Short side of stack L ₂	4.0	m					
Stack volume V _s	32	m ³					
Number of sampling points	20						
Flue gas composition factor	1.00		OK for standard Flue gas = Flue gas (dry)				
Reference conditions (dry)	0°C		reference conditions = standard conditions				
Reference conditions (wet)	0°C		reference conditions = standard conditions				
Sampling point	Distance from bottom	Height factor	Flue gas composition	Gas velocity (m/s)	Directly measured	Temperature (°C)	Weighted
h ₁	h ₁	h ₁ /H	CO ₂ (dry)	calculated from p	directly measured	measured	weight (%)
1	20	1.00	20.0	12.5	120	120	100
2	18	0.90	20.0	12.5	120	120	100
3	16	0.80	20.0	12.5	120	120	100
4	14	0.70	20.0	12.5	120	120	100
5	12	0.60	20.0	12.5	120	120	100
6	10	0.50	20.0	12.5	120	120	100
7	8	0.40	20.0	12.5	120	120	100
8	6	0.30	20.0	12.5	120	120	100
9	4	0.20	20.0	12.5	120	120	100
10	2	0.10	20.0	12.5	120	120	100
Mean (operation conditions)			13.00		120		
Maximum (operation conditions)			14.0		120		
Mean (standard conditions, dry)			12.5				
Maximum (standard conditions, dry)			13.0				
DETMAS value used for nozzle selection			10.10				
Client	reproduction for client - velocity measurement						
Client	reproduction for client - velocity measurement						
Client	reproduction for client - velocity measurement						
Client	reproduction for client - velocity measurement						

Maximum Flue gas Error Data (m/s)

Parameter	Value	Units
Client	10.10	m/s
Volume flow, wet, standard cond.	10.10	m ³ /s
Volume flow, dry, standard cond.	10.10	m ³ /s
Volume flow, dry, standard cond.	10.10	m ³ /s

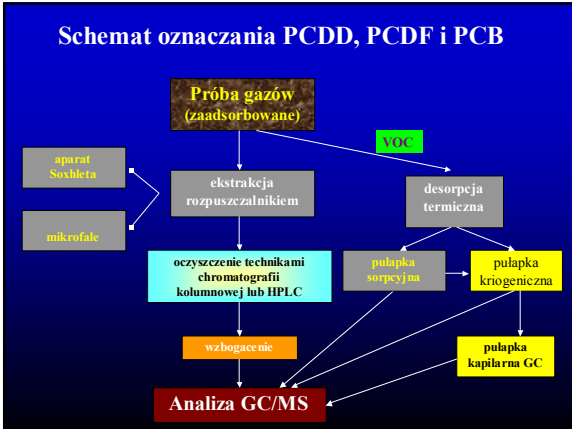
End of table "Rectangular Stack Profile"

Notes & Sampling Rate			
Rectangular Stack Profile			
stack gas velocity	12.2	m/s	standard condition, derived from measured maximum flow rate
stack gas sampling flow rate	7	m ³ /h	standard condition, as given by the equipment user
measured stack diameter	0.80	m	measured stack diameter
measured stack length	6.0	m	measured stack length
stack height	6.123	m	factor corrects for sampling flow rate at standard conditions
factor corrects for gas velocity at the sampling point in stack			
Flowing Gas Profile			
height/depth			height/depth
1	1.000	1.000	yes
2	1.000	1.000	yes
3	1.000	1.000	yes
4	1.000	1.000	yes
5	1.000	1.000	yes
6	1.000	1.000	yes
7	1.000	1.000	no
8	1.000	1.000	no
9	1.000	1.000	yes
10	1.000	1.000	yes
Second sampling line			
11	1.000	1.000	yes

Sampling Parameters			
stack gas velocity	12.2	m/s	standard condition, derived from measured maximum flow rate
stack gas sampling flow rate	7	m ³ /h	standard condition, as given by the equipment user
measured stack diameter	0.80	m	measured stack diameter
measured stack length	6.0	m	measured stack length
stack height	6.123	m	factor corrects for sampling flow rate at standard conditions
factor corrects for gas velocity at the sampling point in stack			
Flowing Gas Profile			
height/depth			height/depth
1	1.000	1.000	yes
2	1.000	1.000	yes
3	1.000	1.000	yes
4	1.000	1.000	yes
5	1.000	1.000	yes
6	1.000	1.000	yes
7	1.000	1.000	no
8	1.000	1.000	no
9	1.000	1.000	yes
10	1.000	1.000	yes
Second sampling line			
11	1.000	1.000	yes

Extraction/Clean-up			
Sample treatment after the measurement campaign			
sample storage location	Laboratory of Trace Organic Analysis, Cracow University of Technology (right protected)		
temperature at storage	18.0	°C	
start of storage (date, time)	09/08/2004	09:20	by sampling group
end of storage (date, time)	10/08/2004	09:45	after delivery by sampling company
addition of extraction standard	11/08/2004	09:15	after desorption of extraction/clean-up procedure
start of extraction procedure	11/08/2004	09:15	soxhlet-column, sulphuric acid, carbon column, alumina
addition of syringe standard	17/08/2004	09:15	
date of injection	17/08/2004	21:10	
Addition of Extraction Standards to Sample Compartments			
¹² C ₁₂ Congeners	Concentration [ppb]	condensate	total amount [ppb]
2,3,7,8-TCDF	4.8	50	240
2,3,7,8-TCDD	4.8	50	240
2,3,4,7,8-PeCDF	4.8	50	240
1,2,3,7,8-PeCDD	4.8	50	240
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.8	50	240
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4.8	50	240
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4.8	50	240
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.8	50	240
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.8	50	240
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9.6	50	480
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	9.6	50	480
OCDF	9.6	50	480
OCDD	9.6	50	480
Addition of syringe standard to concentrated sample extract			
¹² C ₁₂ Congeners	Concentration [ppb]	total amount [ppb]	amount [ppb]
1,2,3,4-TCDF	200	2	400
1,2,3,7,8-HxCDF	200	2	400

Extraction/Clean-up			
Sample treatment after the measurement campaign			
sample storage location	Laboratory of Trace Organic Analysis, Cracow University of Technology (right protected)		
temperature at storage	18.0	°C	
start of storage (date, time)	09/08/2004	09:20	by sampling group
end of storage (date, time)	10/08/2004	09:45	after delivery by sampling company
addition of extraction standard	11/08/2004	09:15	after desorption of extraction/clean-up procedure
start of extraction procedure	11/08/2004	09:15	soxhlet-column, sulphuric acid, carbon column, alumina
addition of syringe standard	17/08/2004	09:15	
date of injection	17/08/2004	21:10	
Addition of Extraction Standards to Sample Compartments			
¹² C ₁₂ Congeners	Concentration [ppb]	condensate	total amount [ppb]
2,3,7,8-TCDF	4.8	50	240
2,3,7,8-TCDD	4.8	50	240
2,3,4,7,8-PeCDF	4.8	50	240
1,2,3,7,8-PeCDD	4.8	50	240
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.8	50	240
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4.8	50	240
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4.8	50	240
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.8	50	240
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.8	50	240
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9.6	50	480
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	9.6	50	480
OCDF	9.6	50	480
OCDD	9.6	50	480
Addition of syringe standard to concentrated sample extract			
¹² C ₁₂ Congeners	Concentration [ppb]	total amount [ppb]	amount [ppb]
1,2,3,4-TCDF	200	2	400
1,2,3,7,8-HxCDF	200	2	400



Laboratorium Analiz Śladowych Politechniki Krakowskiej



Wartości współczynnika równoważnego toksyczności

TEF

Kongener PCDDs	TEF	Kongener PCDFs	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HxCDD	0,01	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
OCDD	0,0001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HxCDF	0,01
		OCDF	0,0001
Kongener PCBs			TEF
3,3',4,4' - T ₁ CB (PCB#77)			0,0001
3,3',4,4',5 - P ₁ CB (PCB#126)			0,1
3,3',4,4',5,5' - H ₁ CB (PCB#169)			0,01

Obliczenie poziomu toksyczności TEQ prowadzi się wg wzoru:

$$TEQ = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \times TEF_i) + \sum_{j=1}^{j=12} (m_j \times TEF_j)$$

Gdzie:

TEQ – Poziom toksyczności badanej próbki wyrażony w jednostkach masowych (pg, ng)

m_{i, j} – Masa kongeneru PCDD, PCDF i PCB w pg, ng

TEF_{ij} – Współczynnik równoważny toksyczności 2,3,7,8-TCDD dla kongeneru (wg tabeli WHO 1998)

Sposób obliczania wartości sumy PCB w gazach odlotowych

No:	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 PCBs ng/m ³	75,16
b	Całkowita masa PCB ng/m ³	Σ (153+138+180) x 1,7
		50,95

Stężenie w spalinach

Nr instalacji	PCDDs/Fs ng I-TEQ/m ³	PCB ng/m ³	HCB ng/m ³	O ₂ % vol.
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	3,891	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
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	0,0639	108,4	91,58	20,4

Wszystkie wyniki w odniesieniu do rzeczywistego O₂

Wartości emisji i współczynników emisji – PCDD/F

Instalacja nr	Emisja PCDD/F μg I-TEQ/h	Emisja PCDD/F g I-TEQ/rok	Wskaźnik emisji PCDD/F μg/Mg metalu
1	0,414	0,0015	0,059
2	197,8	1,474	1,099
3	1,966	0,0075	0,007
4	1,577	0,0130	0,005
5	0,358	0,0018	0,004
6	0,248	0,0016	0,002
7	14,38	0,0449	4,109
8	0,583	0,0018	0,030
9	12,97	0,0778	8,649
10	0,236	0,0016	0,337
11	4,218	0,0211	1,687
12	0,610	0,0040	3,052
13	0,239	0,0017	0,012
14	0,180	0,0012	0,018
15	2,740	0,0199	0,020
16	2,088	0,0147	0,014
17	2,409	0,0040	0,016
18	0,021	0,0001	0,017
19	542,4	4,123	1,466
20	93,55	0,6548	0,624

Wartości emisji i współczynników emisji – PCB i HCB

Instalacja nr	Emisja Sum of PCBs µg/h	Emisja Sum of PCBs g/trook	Wskaźnik emisji Sum of PCBs µg/Mg metalu	Emisja HCB µg/h	Emisja HCB g/trook	Wskaźnik emisji HCB µg/Mg metalu
1	50,7	0,178	7,239	207	0,729	29,60
2	11698	87,2	64,99	232119	1729	1290
3	71,2	0,271	0,237	35,3	0,134	0,118
4	42,4	0,349	0,141	2690	22,14	8,966
5	1824	9,122	22,81	629	2,644	6,609
6	18,69	0,121	0,187	139,3	0,906	1,393
7	11990	36,16	3312	1715	5,350	489,9
8	4691	14,06	297,6	617	1,976	33,37
9	9,31	0,056	6,210	391	2,346	260,7
10	31,3	0,219	44,70	81,6	0,571	116,5
11	338,2	1,691	135,3	410	2,051	164,1
12	577,5	3,754	2888	116,9	0,760	584,3
13	17,15	0,120	0,857	60,2	0,422	3,012
14	1085,3	7,055	108,5	235	1,525	23,46
15	94647	69,96	6755	6123	44,39	43,74
16	956,3	6,728	6,369	219	1,543	1,460
17	722,2	1,196	4,819	264	0,437	1,761
18	16,47	0,115	13,72	4,078	0,029	3,398
19	143519	1091	387,9	315537	2398	852,8
20	188129	1317	1254	89516	626,6	596,8

KONKLUZJE

Dioksyny, jak większość związków organicznych ulegają rozkładowi termicznemu powyżej 800°C. W szczególnych przypadkach, gdy gazy reakcyjne w procesie spalania zawierają pyły, na których dioksyny są zaadsorbowane rozkład może następować dopiero powyżej 1000°C.

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.

Nawet niewielka zawartość chloru w farbách, 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:

1. stworzyć niekorzystne warunki do powstawania dioksyn
2. skutecznie je usuwać z gazów odlotowych.

Całość prac pomiarowych i analitycznych była wykonana przez Politechnikę Krakowską a finansowana przez DANCEE z Danii i koordynowana przez dr. Carstena Lassena z COWI z Danii oraz prof. Macieja Sadowskiego z IOŚ w Warszawie