



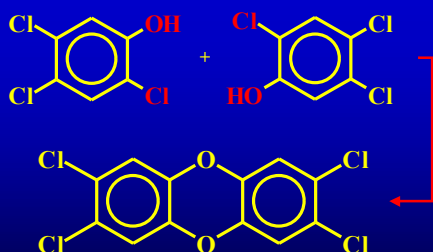
**Wyniki pomiarów emisji:
PCDD, PCDF, PCB i HCB
w gazach odlotowych
z wybranych procesów
metalurgicznych w Polsce
w roku 2004**

DIOKSYNY ?

Polichlorowane dibenzo-para-dioksyny - 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

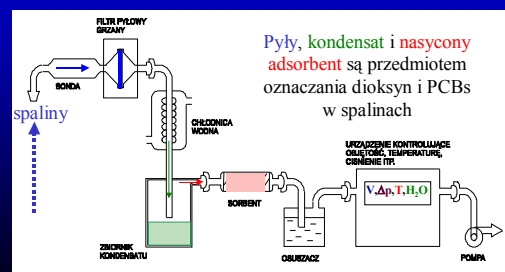
- Przetapiania złomu aluminiowego
- Przetapianie odpadu przemysłowego aluminium (odpad własny)

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



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 ₄ CB (PCB#77)			0,0001
3,3',4,4',5 - P ₅ CB (PCB#126)			0,1
3,3',4,4',5,5' - H ₆ 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	11890	36,16	3312	1715	5,350	489,9
8	4891	14,06	287,6	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 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:

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