

Ograniczanie trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) z procesów przemysłowych

Słowa kluczowe: trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO), Konwencja Sztokholmska, Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), scenariusze emisji

Key words: persistent organic pollutants (POPs), Stockholm Convention, Best Available Techniques (BAT), scenarios for emission

Trwałe zanieczyszczenia organiczne, znane jako TZO lub POPs (persistent organic pollutants), należą do grupy bardzo niebezpiecznych związków chemicznych. Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO) są ubocznymi produktami przemysłowej działalności człowieka. Konwencja Sztokholmska (w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych) podaje dwanaście najniebezpieczniejszych TZO: polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany (PCDD/PCDF), polichlorowane bifenyly (PCB), heksachlorobenzen (HCB) oraz dziewięć pestycydów: aldryna, chlordan, dieldryna, DDT, endryna, heptachlor, mirex i toksafen [1]. Do zanieczyszczeń tworzonych i uwalnianych w sposób niezamierzony ze źródeł antropogenicznych Konwencja zalicza: polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany (PCDD/PCDF), polichlorowane bifenyly (PCB) oraz heksachlorobenzen (HCB) [2,3]. W hutnictwie żelaza i stali problem TZO dotyczy przede wszystkim spiekalni i wymaga zarówno działań ograniczających ich powstawanie, jak i eliminację w gazach odlotowych [4].

Źródła i budowa trwałych zanieczyszczeń organicznych

Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny, polichlorowane dibenzofurany, heksachlorobenzen i polichlorowane bifenyly tworzą się w sposób niezamierzony z procesów termicznych z udziałem substancji organicznych i chloru w wyniku niepełnego spalania lub reakcji chemicznych. Do źródeł przemysłowych mogących powodować wysoki poziom powstawania i uwalniania tych substancji chemicznych do środowiska zalicza się [5]:

- spalarnie odpadów, w tym spalarnie współspalające odpady komunalne, niebezpieczne lub medyczne, albo osady ściekowe;
- piece cementowe spalające odpady niebezpieczne;
- produkcja masy papierniczej z zastosowaniem chloru pierwiastkowego lub substancji chemicznych wytwarzających chlor pierwiastkowy jako wybielacza;

- następujące procesy termiczne w hutnictwie:
 - wtórna produkcja miedzi;
 - spiekalnie w hutnictwie żelaza i stali;
 - wtórna produkcja aluminium;
 - wtórna produkcja cynku.

Polichlorowane bifenyly (PCB) oznaczają związki aromatyczne tworzące się w taki sposób, że atomy wodoru w cząstce bifenyly (dwa pierścienie benzenu związane jednym wiązaniem węgiel-węgiel) mogą być zastąpione przez do dziesięciu atomów chloru.

Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany (PCDD/PCDF) są to chloropochodne trójpierścieniowe aromatyczne związki organiczne. Składają się z dwóch pierścieni benzenowych połączonych przez jeden lub dwa atomy tlenu. Związki, w których występują dwa atomy tlenu, nazywa się polichlorowanymi dibenzodioksynami (PCDD), z jednym atomem tlenu – polichlorowanymi dibenzofuranami (PCDF). Toksyczność dioksyn ściśle zależy od ich budowy. Największą toksycznością charakteryzuje się 2, 3, 7, 8 tetrachlorodibenzodioksyna (2,3,7,8 TCDD) [6]. Polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD) oraz polichlorowane dibenzofurany (PCDF) należą do silnie toksycznych związków chemicznych, które zostały sztucznie wytworzone przez człowieka. Zarówno PCDD, jak i PCDF są substancjami, które nigdy nie były i nie są wytwarzane celowo, ponieważ nie znajdują żadnego zastosowania technicznego. Autor [7,8] podjął próbę określenia źródeł powstawania PCDD/PCDF w procesie spiekania rud żelaza w warunkach polskich hut.

Heksachlorobenzen (HCB) jest białym, krystalicznym ciałem stałym. HCB obserwowany jest na wszystkich obszarach ziemi, powietrzu, w wodzie, glebie, a także w organizmach roślinnych i zwierzęcych. Jego właściwości fizykochemiczne, rozpuszczalność i trwałość w środowisku ułatwiają transport na duże odległości i bioakumulację. Z powodu dużej trwałości i zdolności bioakumulacji oraz potencjalnej toksyczności, HCB znajduje się na liście trwałych związków organicznych. Heksachlorobenzen powstaje jako produkt uboczny przy produkcji chlorowanych węglowodorów, np. niektórych pestycydów. Stwierdzono

Dr inż. D. Burchart-Korol – Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Katedra Zarządzania Procesami Technologicznymi

także emisję HCB podczas spalania odpadów szpitalnych, węgla, w produkcji cementu, a także ze spiekalni rud żelaza [9].

Trwałe zanieczyszczenia organiczne TZO posiadają wspólne właściwości:

- długo utrzymują się w środowisku – opierają się rozkładowi przez procesy fizyczne, chemiczne czy biologiczne;
- są z reguły „półlotne” – wolno parują. Substancje trwałe, posiadające tę właściwość, przedostają się zwykle do atmosfery;
- cechują się niską rozpuszczalnością w wodzie oraz wysoką rozpuszczalnością w tłuszczach. Trwałe substancje o tych właściwościach bioakumulują się w tkankach tłuszczowych organizmów żywych;
- mogą szkodzić ludziom i innym organizmom nawet w bardzo niskich stężeniach.

Ograniczanie trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO)

Konwencja Sztokholmska (Konwencja w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych) podpisana 23 maja 2001 r., została wynegocjowana z inicjatywy UNEP (United Nations Environmental Programme) [1]. W Polsce weszła w życie dnia 17 maja 2004 r. Głównym celem Konwencji jest ochrona zdrowia ludzi i środowiska przed trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi oraz eliminacja z otoczenia najbardziej toksycznych związków chemicznych. Konwencja reguluje zagadnienia związane z produkcją i użytkowaniem trwałych zanieczyszczeń organicznych. Wprowadza ograniczenia w produkcji, użytkowaniu, eksporcie i imporcie oraz wprowadzaniu do środowiska grupy substancji niebezpiecznych, bardzo toksycznych, zagrażających życiu i zdrowiu człowieka. Konwencja zawiera następujące podstawowe zobowiązania:

- wprowadzenie zakazu produkcji i użytkowania następujących substancji: aldryna, chlordan, dieldryna, endryna, heptachlor, heksachlorobenzen, mireks, toksafen i polichlorowane bifenyly (PCB);
- ograniczenie produkcji i użytkowania DDT;
- ograniczenie importu substancji wyłącznie do przypadków mających na celu ich bezpieczne dla środowiska unieszkodliwienie;
- ograniczenie eksportu substancji wyłącznie do przypadków mających na celu ich bezpieczne dla środowiska unieszkodliwienie;
- wprowadzenie przepisów ograniczających produkcję i użytkowanie pestycydów mających charakter trwałych zanieczyszczeń organicznych;
- zobowiązanie do ciągłej minimalizacji lub ostatecznego wyeliminowania uwolnień do środowiska: polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów PCDD/PCDF, heksachlorobenzenu HCB i polichlorowanych bifenyli PCB. Ten wy-

móg dotyczy m.in. stosowania tzw. najlepszych dostępnych technik (best available techniques – BAT) w następujących dziedzinach: spalarnie odpadów, papiernie stosujące chlor do wybielania, huty żelaza i stali oraz huty miedzi, aluminium i cynku, rafinerie przetwarzające oleje odpadowe, krematoria, elektrownie, elektrociepłownie i paleniska domowe oraz niektóre inne rodzaje działalności;

- zagospodarowanie pozostałości i odpadów zawierających substancje kontrolowane przez konwencję w sposób bezpieczny, skuteczny i przyjazny dla środowiska;
- podjęcie następujących działań: sporządzenia planu implementacyjnego, wymiany informacji i utworzenia krajowego punktu kontaktowego, informowania społeczeństwa o sprawach związanych z realizacją konwencji, prowadzenia prac badawczych i monitoringu i składania okresowych raportów.

Ratyfikacja Konwencji Sztokholmskiej zmusza do wszczęcia czynności ograniczających przedostawanie się tych zanieczyszczeń do środowiska oraz ich kontrolę występowania w środowisku, a następnie ich usunięcie i zniszczenie. Pod względem proceduralnym nie są to problemy techniczne, ale głównie ekonomiczne.

W Polsce jest wymagana ciągła minimalizacja HCB, PCB oraz PCDD/PCDF. W Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych zostały określone ogólne zalecenia dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) i najlepszych praktyk ochrony środowiska (BEP). Do sposobów zapobiegania tworzeniu się i uwalniania PCDD/PCDF, PCB i HCB należą:

- zastosowanie nisko-odpadowej technologii;
- zastosowanie mniej niebezpiecznych substancji;
- promowanie odzysku i recyklingu odpadów i substancji wytworzonych i użytkowanych w czasie procesu;
- zastąpienie materiałów zasilających będących trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi lub tam, gdzie istnieje bezpośrednie powiązanie pomiędzy tymi materiałami a uwolnieniami trwałych zanieczyszczeń organicznych z danego źródła;
- najlepsze programy utrzymania porządku i zapobiegania;
- usprawnienie gospodarki odpadami w celu odejścia od praktyki otwartego i innego nie kontrolowanego spalania odpadów, w tym spalania na składowiskach odpadów;
- minimalizowanie występowania tych substancji chemicznych jako skażeń w produktach;
- unikanie stosowania chloru pierwiastkowego lub substancji chemicznych wytwarzających chlor pierwiastkowy jako wybielacza.

Problem TZO w hutnictwie żelaza i stali

Najistotniejszymi zanieczyszczeniami w hutnictwie żelaza i stali są emisje do atmosfery, których najwięcej pochodzi

ze spiekalni [10]. Pomimo, że podjęto szereg starań mających na celu obniżenie emisji, to wkład hutnictwa żelaza i stali w całość emisji do atmosfery jest znaczny w odniesieniu do wielu zanieczyszczeń. Najwięcej w procesach metalurgicznych występuje polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów PCDD/PCDF. Ich silne właściwości toksyczne, rakotwórcze i mutagenne spowodowały wprowadzenie bardzo rygorystycznej normy ich dopuszczalnej emisji w krajach Unii Europejskiej. Dokument Referencyjny BREF (BAT Reference Notes) Najlepszych Dostępnych Technik BAT dotyczący produkcji żelaza i stali określa aspekty środowiskowe w hutach żelaza i stali o pełnym cyklu produkcyjnym (spiekalnie, grudkownie, koksownie, wielkie piece oraz zasadowe konwertory tlenowe, w tym odlewanie ciągle lub odlewanie wlewków) [11]. Emisje TZO w krajowym hutnictwie żelaza i stali zostały zaprezentowane w tabeli 1.

Tab.1. Emisje TZO w krajowym hutnictwie żelaza i stali [12]

Wyszczególnienie	PCDD/F ng I-TEQ/m ³	PCB ng/m ³	HCB ng/m ³
Spiekalnia rud żelaza	1,2714	2,935	12
Wielki Piec	0,0029	1,328	0,304
Piec konwertorowy	0,0177	5,311	1,941

Zawartość TZO w gazach odlotowych w procesie spiekania rud żelaza przewyższa emisje w innych procesach metalurgicznych. Najwięcej spośród wszystkich TZO w procesach metalurgicznych występuje polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów PCDD/PCDF [4,12].

Ograniczanie trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w hutnictwie

W wysokotemperaturowych procesach technologicznych – jak to ma miejsce w hutnictwie – większy, niż warunki prowadzenia procesu, wpływ na emisję TZO ma jakość stosowanych surowców. Powszechnie są stosowane procesy odpylania spalin, w nieco mniejszym zakresie odsiarczania i odazotowania spalin, nierzadko spotykane są procesy dopalania spalin, w tym również katalitycznego.

Na ograniczanie emisji TZO, powstających w procesach prowadzonych w podwyższonych temperaturach i w środowiskach reakcji, w których znajduje się węgiel, tlen i chlor, mają pozytywny wpływ regulacje prawne, dotyczące ograniczenia emisji innych substancji do środowiska. W razie PCDD/PCDF, PCB i HCB dotyczy to szczególnie regulacji, dotyczących ograniczenia emisji zanieczyszczeń pyłowych i dwutlenku siarki.

W chwili obecnej nie została ustalona wartość graniczna emisji TZO w hutnictwie żelaza i stali w Polsce. Metody

ograniczania emisji PCDD/PCDF do wymaganego poziomu dla badanej instalacji zostały podzielone na pierwotne oraz wtórne [11]. Do metod pierwotnych należą techniki zapobiegające powstawaniu zanieczyszczeń, które obejmują redukcję lub eliminację generowania zanieczyszczeń z instalacji. Do sposobów tych można zaliczyć:

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

Metody pierwotne ograniczenia tworzenia się PCDD/PCDF w procesie spiekania rud żelaza na taśmie spiekalniczej obejmują stosowanie czystego wsadu (niezaolejonego) lub wstępne wypalanie olejów ze zgorzeliny powalcowniczej, co przyczynia się jednocześnie do zmniejszenia się emisja innych gazów.

Do pierwotnych metod zalicza się [7]:

- optymalizację warunków procesu spiekania w celu ograniczenia emisji PCDD/PCDF,
- ciągle monitorowanie procesu spiekania rud żelaza,
- recyrkulację gazów odlotowych,
- odpowiedni dobór składników mieszanki spiekalniczej – szkodliwe substancje zawierające związki organiczne (POPs) i inne substancje wpływające na powstawanie PCDD/PCDF PCB i HCB (m.in. chlor, węgiel, prekursory, olej i inne),
- przygotowanie mieszanki spiekalniczej – miazgi materiały wsadowe powinny zostać odpowiednio wymieszane i zgranulowane przed podaniem ich na taśmę spiekalniczą.

Metody wtórne obejmują techniki ograniczania emisji zanieczyszczeń. Nie są to metody zapobiegające powstawaniu zanieczyszczeń u źródła, lecz są to sposoby ograniczania ich emisji do powietrza.

Scenariusze emisji PCDD/PCDF i PCB z hutnictwa żelaza i stali

W ramach projektu Unii Europejskiej – DROPS (Development of macro and sectoral economic models aiming to evaluate the role of public health externalities on society), Norweski Instytut Badań Powietrza Oddział Polska (NILU Polska) [13] opracował scenariusze redukcji emisji metali ciężkich (Hg, Cd, Pb, As, Ni), PCDD/PCDF i PCB do roku 2020. Scenariusz BAU+Climate (Business as Usual with Climate Policie) zakłada wdrożenie wszystkich obecnie obowiązujących dyrektyw europejskich i konwencji międzynarodowych. Natomiast scenariusz MFTR (Maximum Feasible Technical Reduction), zakłada wdrożenie wszystkich rozwiązań do maksymalnej możliwej technicznie redukcji emisji zanieczyszczeń. Dla procesów produkcji żelaza i stali przedstawiono scenariusze BAU+Climate (tab. 2) i scenariusz MFTR (tab.3) [14].

Tab. 2. Scenariusze BAU+Climate dla emisji z hutnictwa żelaza i stali [14]

Scenariusz BAU do 2010	Scenariusz BAU do 2020
<ul style="list-style-type: none"> • w procesach spiekania: zastosowanie systemu mokrych płuczek oraz filtrów tkaninowych w połączeniu z wykorzystaniem sorbentów węglowych • w wielkich piecach: zastosowanie płuczek oraz systemów elektrofiltrów ESP • zasadowe konwertyory tlenowe będą wyposażone w płuczki i odpylacze elektrostatyczne we wstępnym etapie odpylania oraz filtry tkaninowe lub elektrofiltry w dalszych etapach procesu odpylania • piece łukowe zostaną zaopatrzone w odpowiednio przystosowane filtry tkaninowe oraz w celu ograniczenia dioksyn będzie stosowane dopalanie lub iniekcja sorbentu węglowego 	<ul style="list-style-type: none"> • w procesie spiekania rud żelaza: wprowadzenie techniki selektywnej redukcji katalitycznej. • Najlepsze dostępne techniki BAT będą wprowadzane do 2020 r.

Tab. 3. Scenariusz MFTR dla emisji z hutnictwa żelaza i stali [14]

MFTR do 2010	MFTR do 2020
<p>w spiekalniach, wielkich piecach i zasadowych konwertyorach tlenowych będą wprowadzone wszystkie techniki opisane w scenariuszu BAU+Climate w produkcji żelaza i stali</p>	<ul style="list-style-type: none"> • wzostaną częściowo wprowadzone nowe techniki produkcji żelaza • w procesie spiekania rud żelaza w celu redukcji emisji PCDD/PCDF i PCB będą wykorzystywane metody selektywnej redukcji katalitycznej • w piecach łukowych dopalanie lub iniekcja sorbentu węglowego do spalin przed odpylaniem w filtrach tkaninowych.

Dyrektywa 96/61/WE, dotycząca zintegrowanego zapo-
 ektywa IPPC), jest najważniejszym przepisem dotyczą-
 cym redukcji emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych.
 Dyrektywa IPPC nałożyła także obowiązki wprowadzenia
 BAT w produkcji żelaza i stali. Szczegółowe wytyczne do-
 dotyczące redukcji emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych
 dotyczą spiekalni, wielkich pieców oraz wytwarzania stali
 z wykorzystaniem konwertyorów tlenowych i elektrycz-
 nych pieców łukowych. Od listopada 2007 r. stosowane
 technologie muszą wykorzystywać najlepsze dostępne
 techniki (BAT). Wytyczne, opisujące najlepsze dostępne
 techniki dla poszczególnych gałęzi przemysłu, są zawarte
 w dokumentach referencyjnych (BREF – BAT Reference
 Document) [11].

Podsumowanie

Istnieje niewiele danych na temat źródeł i wielkości emisji
 trwałych zanieczyszczeń organicznych ze źródeł antropo-
 genicznych objętych Konwencją Sztokholmską do których
 należą polichlorowane dibenzo-p-dioksyny, polichloro-
 wane dibenzofurany, polichlorowane bifenyle oraz heksa-
 chlorobenzen. Dlatego konieczne jest opracowanie pro-
 gramu działań na rzecz ograniczania TZO oraz strategii
 prowadzenia pomiarów kontrolnych w przemyśle, a także
 ciągła aktualizacja i uzupełnianie danych na temat źródeł
 emisji. Strategia ta powinna być powiązana z analizą wpro-
 wadzanych zmian technologicznych oraz eko-innowacji.
 Problem trwałych zanieczyszczeń organicznych TZO wy-

maga współpracy środowisk naukowych z przemysłem
 w celu opracowania jak najlepszych metod ich zapobie-
 gania, eliminowania i ograniczania. W obowiązujących
 w Polsce przepisach prawnych brak jest regulacji dotyczą-
 cych dopuszczalnych limitów emisji trwałych zanieczysz-
 czeń organicznych w hutnictwie żelaza i stali.

LITERATURA

- [1] Przegląd realizacji przez Polskę Konwencji Międzynarodowych oraz umów i porozumień wielostronnych i dwustronnych w zakresie ochrony środowiska. Ministerstwo Środowiska. Departament Współpracy z Zagranicą, kwiecień 2002
- [2] Olendrzyński K., Kargulewicz I.: Krajowa inwentaryzacja emisji do powietrza trwałych zanieczyszczeń organicznych. Implementacja Konwencji Sztokholmskiej. Seminarium inicjujące realizację projektu GEF w Polsce 2002
- [3] Guidelines on Best Available Techniques (BAT) and Provisional Guidance on Best Environmental Practices (BEP) Relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. December 2004
- [4] Burchart-Korol D.: Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO) w hutnictwie żelaza i stali. *Hutnik-Wiadomości Hutnicze*, nr 7-8, 2005
- [5] Żurek J.: Konwencja Sztokholmską w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych. Instytut Ochrony Środowiska. Warszawa 2002
- [6] Makles Z., Świątkowski A., Grzybowska S.: Niebezpieczne dioksyny, wyd. Arkady, Warszawa 2001
- [7] Burchart-Korol D.: Źródła dioksyn i furanów w procesie spiekania rud żelaza, pod red. A. Grochowalskiego, Dioksyny w przemyśle i środowisku, Politechnika Krakowska, Kraków 2008
- [8] Burchart D.: Ocena emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych z procesu spiekania rud żelaza. Rozprawa doktorska. Politechnika Śląska, Katowice 2004
- [9] Maślanka A., Grochowalski A.: Metody przygotowania próbek do oznaczania HCB w różnorodnych matrycach, VII Międzynarodowa Konferencja „Dioksyny w przemyśle i środowisku”, Politechnika Krakowska, Kraków 2004
- [10] Burchart D., Sosnowski R.: Analiza emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych z procesu spiekania rud żelaza, *Hutnik-Wiadomości Hutnicze*, nr 5, 2005
- [11] Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), European Commission, December 2001
- [12] Grochowalski A., Lassen C., Holtzer M., Sadowiski M., Hudyma T.: Determination of PCDDs, PCDFs, PCBs and HCB Emissions from the Metallurgical Sector in Poland, *Environmental Science and Pollution Research* nr 5, 2007
- [13] Pacyna J. i in.: Scenarios for heavy metals, dioxins/furans and PCBs emissions to air in Europe for years 2010 and 2020. DROPS D1.2 Report, Katowice 2006
- [14] Panasiuk D., Głodek A., Piątek R., Pacyna E.: Scenariusze emisji metali ciężkich, dioksyn i PCB w Europie do 2020 roku, *Ecological Chemistry and Engineering*, T. 14, nr S4, 2007

Uwaga: W uzupełnieniu reklamy filmu o Karolu Darwinie zamieszczonej na III okł. w nrze 3/2009 podajemy mail do kontaktu z Pracownią Dydaktyki Biologii UW: pdb@biol.uw.edu.pl (Red.)