

dr inż. Krzysztof Zajac, Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny, Clausthal University of Technology, Institute of Energy Process Engineering and Fuel Technology
dr inż. Karolina Madera-Bielawska, Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny

Termiczna utyliczacja odpadów

– EMISJA DIOKSYN I FURANÓW

Fot. ZUSOK

Problemy współczesnej energetyki sprowadzić można do dwóch głównych zagadnień: zanieczyszczenia środowiska naturalnego w wyniku procesów spalania oraz sukcesywnego kurczenia się zasobów paliw kopalnych. Drugi z wymienionych problemów dotyczy przede wszystkim państw (w tym Polski), których przemysł energetyczny oparty jest głównie na spalaniu paliw konwencjonalnych. Jednym z proponowanych i z powodzeniem stosowanych rozwiązań jest wykorzystanie do celów energetycznych odpadów komunalnych. W obliczu ciągle istniejącego problemu wzrastającej ilości wytwarzanych odpadów oraz wysokich kosztów wydobycia paliw pierwotnych, koncepcja ta wydaje się konkurencyjna i ekonomicznie uzasadniona.

■ Odpady jako paliwo energetyczne

Odpady komunalne można potraktować jako paliwo, którego źródło jest odnawialne, gdyż ich ilość ciągle jest uzupełniana przez działalność człowieka. W niektórych krajach wytwarzane odpady mogłyby pokryć nawet do 5% zapotrzebowania na energię. Biorąc pod uwagę, że w niektórych przypadkach ponad 50% zawartości energetycznej odpadów jest pochodzenia organicznego, oznacza to, że część energii wytworzonej z odpadów jest tzw. energią zieloną, nie obciążającą środowiska naturalnego dodatkowym CO₂.

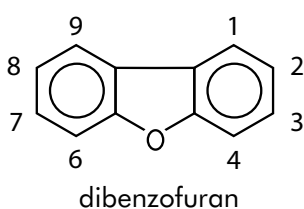
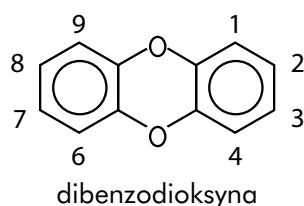
Ze względu na złożoność procesów termicznej obróbki odpadów oraz zmienny i niehomogeniczny skład odpadów, ich utylizacja wymaga dużej rozważliwej i stosowania coraz to nowocześniejszych rozwiązań technologicznych. Wśród metod termicznej obróbki odpadów z powodzeniem stosowane są: spalanie, gazyfikacja, piroliza. Obecnie najbardziej rozpowszechnione jest spalanie, najczęściej realizowane w kotłach rusztowych. Spalać można odpady nie sortowane, oszczędza to czas i pieniądze, ale proces spalania przebiega mało stabilnie i ciężko jest utrzymać jego parametry. Pojawia się także problem pozostałego niedopału. Alternatywą jest wstępna obróbka odpadów, w celu uzyskania paliwa o bardziej przewidywalnych właściwościach np. paliwo RDF (Refuse Derived Fuel). Prowadzi się także tzw. homogenizację mającą na celu ujednoczenie właściwości strumienia odpadów, co ułatwia kontrolę nad procesem.

Termiczna utylizacja odpadów jest odpowiedzią na dwa podstawowe problemy dzisiejszego, konsumpcyjnego społeczeństwa – ciągle narastającą ilość odpadów komunalnych oraz ograniczone zasoby paliw pierwotnych. Dlaczego więc spalarnie odpadów nie są powszechnym zjawiskiem? Jedną z najważniejszych kwestii, która towarzyszy projektom budowy instalacji spalania odpadów i jednocześnie zawsze

wzbudza najwięcej kontrowersji wśród opinii społecznej, jest emisja szkodliwych dla organizmów żywych i środowiska substancji. Szczególnie złą stawą cieszą się związki zwane powszechnie dioksynami i furanami.

■ Co kryje się pod nazwą „dioksyny” i „furan”?

Dioksyny i furany to uproszczona nazwa związków organicznych z grupy polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD) i dibenzofuranów (PCDF) (rys. 1). Są to związki aromatyczne o podobnych właściwościach chemicznych, składające się z dwóch pierścieni benzenowych połączonych atomami tlenu. W przypadku dioksyn pierścienie benzenowe połączone są dwoma „mostami” tlenowymi, pierścienie furanów spina jeden atom tlenu i wiązanie atomów węgla. Pozostałe osiem możliwych wiązań obsadzonych jest kombinacjami atomów chloru i wodoru. Poszczególne rodzaje dioksyn i furanów nazywa się kongenerami, grupy kongenerów o jednakowej ilości atomów chloru tworzą homologię. Ze względu na to, że atomy chloru mogą przyjmować różne konfiguracje rozróżnia się 75 kongenerów PCDD i 135 kongenerów PCDF [1].



Rys. 1. Dioksyny i furany to uproszczona nazwa związków organicznych z grupy polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD) i dibenzofuranów (PCDF)

Wszystkie PCDD/F są substancjami stałymi, charakteryzującymi się wysokimi temperaturami topnienia i niskimi prężnościami par. Ponadto związki te odznaczają się bardzo niską rozpuszczalnością w wodzie oraz posiadają dużą tendencję do adsorbowania się na powierzchni cząstek stałych. Rozpuszczalność PCDD/F w środowisku wodnym spada, a w przypadku rozpuszczalników organicznych i tłuszczów rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce.

Dioksyny i furany to jedne z najbardziej toksycznych ze znanych związków, nigdy nie były wytwarzane celowo, ponieważ nie znajdują żadnego zastosowania w jakimkolwiek procesie technologicznym. Związki te stanowią często produkty uboczne wielu chemicznych procesów przemysłowych oraz praktycznie w każdym przypadku procesów termicznej obróbki np. spalania czy pirolizy. Znane są także biologiczne procesy będące źródłem tych związków (emisja wulkaniczna, pożary lasów), ale w porównaniu z wyżej wymienionymi źródłami są one pomijalnie małe.

Na stopień toksyczności danego związku PCDD/F wpływa umiejscowienie i ilość atomów chloru w danym kongenerze. Za szczególnie toksyczne dla człowieka uważa się kongenery, które posiadają obsadzone chlorem miejsca 2,3,7,8. Obowiązkiem monitorowania objęto 17 takich kongenerów (7 dioksyn i 10 furanów), wśród których za najbardziej toksyczną uznaje się dioksynę oznaczaną 2,3,7,8 TCDD. W celu stworzenia możliwości porównywania stopnia toksyczności poszczególnych próbek wprowadzono pojęcie wskaźnika toksyczności I-TEQ (International Toxic Equivalent). Dioksyna 2,3,7,8 TCDD posiada wartość I-TEQ = 1 i stanowi poziom odniesienia dla pozostałych 17 oznaczanych kongenerów. Toksyczność próbki zawierającej mieszankę kongenerów PCDD/F określa się sumując iloczyny zawartości danego kongeneru wyrażonej w jednostce masy (najczęściej ng) i przyporządko-

wanej im wartości I-TEQ. W ten sposób końcowy wynik wyrażony jest w ngl-TEQ.

Prowadzone przez amerykańską organizację US EPA badania wykazały, że nie istnieje coś takiego jak „bezpieczna dawka” lub „bezpieczny poziom” dioksyn, furanów. W badaniach tych określono negatywny wpływ PCDD/F na system immunologiczny, gospodarkę hormonalną organizmu i jego prawidłowy rozwój, uznano PCDD/F za potencjalne związki kancerogenne. Podobnie jak rtęć związki z grupy PCDD/F mają tendencje do kumulowania się w tkankach organizmów żywych. Badania nad oddziaływaniem dioksyn i furanów na człowieka i środowisko naturalne są bardzo trudne, ponieważ działanie tych związków jest powolne, w przypadku nowotworów może objawiać się dopiero po kilkunastu lub kilkudziesięciu latach lub jedynie w pewnych, określonych warunkach.

■ Emisja PCDD/F z procesów termicznej utylizacji odpadów

Analizując przyczyny emisji dioksyn i furanów z procesów termicznej utylizacji odpadów zaproponowano trzy możliwe rozwiązania [2,3]:

1. dioksyny i furany znajdują się w paliwie odpadowym (w przybliżeniu stałe odpady komunalne zawierają od 6-50 ngl-TEQ/kg) i zakłada się, że część z nich nie ulegnie rozpadowi lub przekształceniu,
2. dioksyny i furany powstają z zawartych w odpadach, podobnych strukturą, chlorowanych prekursorów takich jak: chlorowane -bifenyle, -fenole czy -benzeny,
3. dioksyny i furany powstają w syntezie de-novo z niepodobnych co do struktury chemicznej związków, w strefie popłomiennej.

Podczas procesu termicznego przekształcania odpadów, mogą wystąpić wszystkie wymienione powyżej zjawiska, jednak prowadzone ba-

dania wykazały, że źródła (2) i (3) dominują nad (1). Jest to związane z tym, że dzisiejsze technologie termicznego przekształcania odpadów zapewniają warunki, w których zawarte w paliwie PCDD/F ulegają destrukcji.

Należy zaznaczyć, że pomimo ponad dwudziestoletnich już badań nad dioksynami i furanami, dokładny mechanizm rządzący powstawaniem i rozkładem tych związków pozostaje ciągle nierozpoznany, a proponowane rozwiązania mają raczej charakter hipotez naukowych. Przeprowadzone prace eksperymentalne pozwoliły jednak na określenie zależności pomiędzy wybranymi parametrami czy związkami, a zjawiskiem formowania się PCDD/F.

■ Wybrane rezultaty badań opisane w literaturze

1. Stwierdzono, że dioksyny powstają z prekursorów uwalnianych ze struktur węglowych, a furany tworzą się bezpośrednio ze struktur zawartych w węglu. Różne mechanizmy tworzenia się PCDD i PCDF mogą być wytłumaczeniem dysproporcji pomiędzy zawartością tych związków w produktach procesu termicznej utylizacji [4].
2. Jednym z najważniejszych czynników promujących powstawanie PCDD/F jest dostęp do pierwiastkowego węgla [4]. Z badań wynika, że im bardziej uporządkowana jest struktura węgla tym mniejszy jest jej potencjał do formowania dioksyn i furanów. Związane jest to z mniejszą ilością miejsc aktywnych w przypadku struktury bardziej uporządkowanej. Dla przykładu grafit ze swoją uporządkowaną strukturą pozwala na atak atomów O_2 czy Cl_2 tylko na krawędziach, podczas gdy struktura z większą ilością defektów siatki krystalicznej narażona jest na atak prawie na całej powierzchni.
3. Istnieje hipoteza, że na ilość powstających PCDD/F w procesie

spalania ma bezpośredni wpływ stosunek zawartości S/Cl w paliwie. Uważa się, że cząsteczkowy chlor jest odpowiedzialny za formowanie dioksyn i furanów w syntezie de-novo, natomiast siarka ma hamujący wpływ na ten proces. Taką zależność może tłumaczyć fakt, że w procesie spalania węgla generuje się dużo mniej PCDD/F niż w procesie spalania stałych odpadów komunalnych, ponieważ w tradycyjnych paliwach kopalnych stosunek S/Cl jest jak 5/1, natomiast w odpadach wynosi on około 1/3. Funkcja siarki jest dwojaka, wychwytywanie pierwiastkowego chloru do mniej aktywnego HCl oraz zatrzymywanie katalizatorów biorących udział w generowaniu dioksyn i furanów. Wpływ siarki na proces powstawania PCDD/F był badany przez wielu naukowców, a wszystkie przeprowadzone eksperymenty potwierdziły jednoznacznie efekt redukcji emisji dioksyn i furanów poprzez dodanie do układu tego pierwiastka [5, 6].

” (...) w procesie spalania węgla generuje się dużo mniej PCDD/F niż w procesie spalania stałych odpadów komunalnych, ponieważ w tradycyjnych paliwach kopalnych stosunek S/Cl jest jak 5/1, natomiast w odpadach wynosi on około 1/3

4. Uważa się, że obecność metalicznych katalizatorów, w szczególności

ści Cu i Fe, jest niezbędna przy formowaniu się dioksyn i furanów. Jednakże, badania nad tym zjawiskiem nie doprowadziły do określenia jednoznacznej zależności. W doświadczeniach prowadzonych przy braku dostępu do metalicznych katalizatorów zaobserwowano znikome ilości generowanych PCDD/F. Zwiększenie ilości Cu w układzie powodowało nieproporcjonalny wzrost formowania się tych związków. Z badań przeprowadzonych w innym ośrodku naukowym wynika natomiast, że w dobrze prowadzonym procesie spalania odpadów poziom katalizatora w postaci miedzi nie ma poważnego wpływu na ilość PCDD/F [7].

■ Redukcja emisji PCDD/F

□ Metody pierwotne

Do pierwotnych metod ograniczania emisji PCDD/F ze spalarni odpadów zaliczyć można wprowadzenie do układu dodatkowych związków chemicznych (inhibitorów). Dotychczas prowadzone badania pokazały, że skutecznymi dodatkami są związki azotowe i siarkowe. Dobre rezultaty osiągnięto poprzez wprowadzenie do układu mocznika - dodatek mocznika sięgający 1% materiału wejściowego spowodował 74% redukcji koncentracji PCDD/F, przy czym największy spadek zaobserwowano dla wysoko chlorowanych kongenerów z grupy „okta”. Zmniejszenie emisji osiągnięto również poprzez dodanie związków blokujących katalizatory niezbędne dla procesu formowania dioksyn i furanów (np. miedź). Najefektywniejszymi związkami okazały się amidy kwasu siarkowego, wprowadzenie niewielkiej ich ilości wraz z paliwem dało 98% redukcję emitowanych PCDD/F. Właściwości wygaszania reakcji formowania się PCDD/F wykazują także związki alkaiczne. Dodatek wapienia lub tlenków wapnia do strefy popłomiennej (< 650 °C) eliminuje prekursorzy PCDD/F (takie jak chlorofenole i chlo-

rowane benzeny) oraz zapobiega rozkładowi HCl na bardziej aktywny Cl₂.

Należy podkreślić, że na redukcję emisji PCDD/F ma wpływ nie tylko rodzaj wprowadzanych dodatków, ale również ilość, czas przebywania i miejsce podawania tych związków. Badania wykazały, że zwiększenie ilości dozowanego inhibitora skutkuje poprawą redukcji PCDD/F. Podobny efekt wywołuje zwiększenie czasu przebywania. Wynika z tego, że krótkie czasy przebywania można rekompensować zwiększoną ilością inhibitora. Kolejnym ważnym czynnikiem mającym wpływ na skuteczność redukcji PCDD/F jest temperatura spalin w miejscu wprowadzania inhibitora. Niższe temperatury skutkowały mniejszą redukcją lub jej brakiem. Rodzaj i sposób podawania inhibitorów ma też różny wpływ na PCDD/F emitowane w fazie stałej i gazowej, niektóre związki lub sposoby ich wprowadzania lepiej redukowały zanieczyszczenia przenoszone na cząsteczkach, a inne w fazie gazowej [8].

□ Metody wtórne

Wśród wtórnych metod redukcji emisji dioksyn i furanów wymienić można katalityczne utlenianie, które rozkłada PCDD/F do CO₂, H₂O i HCl. W ostatnich latach prowadzono badania nad wykorzystaniem do tego celu katalizatorów V₂O₅-WO₃/TiO₂, które oryginalnie zostały zaprojektowane do redukcji NO_x metodą SCR. Katalizatory zostały zmodyfikowane pod kątem jednoczesnej redukcji PCDD/F i NO_x, poprzez zwiększenie potencjału utleniającego, a dokładniej poprzez zwiększenie udziału wanadu. Badania wykazały, że oba katalizatory skutecznie i znacząco zmniejszają emisję PCDD/F, jednak dopiero w temperaturach powyżej 200°C [9].

Prowadzone są także badania nad fotokatalitycznym rozkładem PCDD/F przy udziale tlenków metali, tj. Ti, Zn, Sn. Czynnikiem dostarczającym energii do przebiegu reakcji jest promieniowanie z zakresu ultrafioletu. Proces fo-

torozkładu może prowadzić do dechlorowania PCDD/F oraz rozpadu wchodzących w ich skład pierścieni benzenowych.

” Wśród wtórnych metod redukcji emisji dioksyn i furanów wymienić można katalityczne utlenianie, które rozkłada PCDD/F do CO₂, H₂O i HCl

Badania nad mechanizmami formowania się dioksyn i furanów w procesie spalania pozwoliły zaobserwować tendencję zwiększania się ilości tych zanieczyszczeń w gazach spalinowych po ich przejściu przez układ skrubera. Zjawisko to związane jest ze zdolnością do magazynowania związków PCDD/F przez niektóre elementy instalacji wykonane z tworzyw sztucznych (polietylen, polipropylen). Rezultatem dalszych eksperymentów było opracowanie opatentowanego materiału pod nazwą Adiox [10]. Polipropylen wzbogacony o cząstki węgla nie tylko absorbuje PCDD/F, ale również permanentnie wiąże je w swojej strukturze. Technologia z zastosowaniem Adiox'u jest jeszcze w fazie testów, jednak istnieje już kilka przemysłowych instalacji wykorzystujących ten materiał. Czas pracy Adiox'u nie jest jeszcze dokładnie znany. Szacuje się, że wymiana będzie potrzebna co 2-4 lata. Skuteczność oczyszczania układów z Adiox'em wynosi około 70%.

Prawidłowe prowadzenie procesu spalania pozwala na utrzymanie emisji PCDD/F na poziomach niższych niż dopuszczalne, mimo zwiększania ilości chloru czy katalizatorów w strumieniu wejściowym odpadów. Pozytywnie nastrojają wyniki badań nad poziomem PCDD/F u osób mieszkających w pobliżu spalarni odpadów, ponieważ nie

wykazały one odchytek od średniego poziomu PCDD/F oznaczonego dla osób mieszkających na terenach, przy których spalarni nie ma.

■ Literatura

- [1] Stanmore B. R., *The formation of dioxins in combustion systems*, *Combustion and Flame* 136, 398-427, 2004.
- [2] Hutzinger O., Blumich M.J., van den Berg M., Olie K., *Sources and fate of PCDDs and PCDFs: An overview*, *Chemosphere* 14, 581-600, 1985.
- [3] Pająk T., *Mechanizmy powstawania dioksyn w procesach spalania odpadów komunalnych zagadnienia bilansowe*, VI Konferencja Naukowa „Dioksyny w przemyśle i w środowisku”, Kraków-Tomaszowice, 26-27 Wrzesień 2002.

wice, 26-27 Wrzesień 2002.

- [4] Stieglitz L., Bautz H., Roth W., Zwick G., *Investigation of precursors reactions in de-novo synthesis of PCDD/F on fly ash.*, *Chemosphere* 34, 1083-1090, 1997.
- [5] Aurell J., Marklund S., *Effects of varying combustion conditions on PCDD/F emissions and formation during MSW incineration*, *Chemosphere* 75, 2009.
- [6] Ruth L. A., *Energy from municipal solid waste: a comparison with coal combustion technology.*, *Progress in Energy and Combustion Science* 24, 545-564, 1998.
- [7] Olie K., Addink R., Schoonenboom M., *Metals as catalysts during formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes.*, *Air and Waste Management Association* 48, 1001-1005, 1997.

[8] Addink R., Paulus R.H.W.L., Olie K., *Prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxin/ dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds.*, *Environment Science and Technology* 30, 2350-2354, 1996.

- [9] Yang C. C., Chang S. H., Hong B. Z., Chi K. H., Chang M. B., *Innovative PCDD/F-containing gas stream generating system applied in catalytic decomposition of gaseous dioxins over V2O5-WO3/TiO2-based catalysts*, *Chemosphere* 73, 2008.
- [10] Anderson S., Kreis S., Hunsinger H., *Adiox for wet scrubbers and dry absorbers.*, *Filtration and Separation* Vol. 42, 22-25, 2005. □

WYRÓŻNIENIE

DLA
TTM Elektronika i Automatyka Sp. z o.o.

Za analizator tlenu

W KONKURSE
NA NAJLEPSZY PRODUKT

X WYBRANE SPECJALNE CENY I WYKONANIE
Zacznik 2003



ul. Zagadki 3B, 02-227 Warszawa
Tel. (0 22) 425 22 09, tel/fax (0 22) 868 39 43
e-mail: ttm@ttm.com.pl; www.ttm.com.pl

CYRKONOWE ANALIZATORY TLENU

- CAT-4** (z wyliczaniem współczynnika λ i CO₂)
- CAT-4S** wersja dla zakładów utylizacji odpadów (spalarni śmieci)
- CAT-3** wersja iskrobezpieczna (w klasie EXS IIAT3)
- CAT-5** z analizą CO₂, wyznaczaniem λ i sprawności paleniskowej.
- CAT-6** obsługujący 2 sondy pomiarowe z wyznaczaniem λ oraz CO₂
- CAT-7** z modułem elektroniki na sondzie pomiarowej

Panel wyświetlacza do wszystkich typów analizatorów, dla elektrociepłowni, kotłowni, cukrowni, spalarni odpadów

Ponad 1200 instalacji na terenie Polski, Litwy, Czech i Ukrainy. Wyrób całkowicie polski.

DYPLOM

DLA
TTM Elektronika i Automatyka Sp. z o.o.

za
„Cykonowy Analizator Tlenu”

w konkursie
na najlepszy produkt

III
MIEJSCIE
W KONKURSE
NA NAJLEPSZY PRODUKT

2003