

Duńska Agencja Ochrony Środowiska

**Ministerstwo Środowiska
Instytut Ochrony Środowiska**

MOŻLIWOŚCI OGRANICZANIA EMISJI DIOKSYN W SEKTORZE METALURGICZNYM W POLSCE

Warszawa, 2005 r.

Niniejszy raport na temat „Możliwości ograniczania emisji dioksyn w sektorze metalurgicznym w Polsce” stanowi wynik prac objętych polsko-duńskim projektem sfinansowanym przez Duńską Agencję Ochrony Środowiska ze środków programu DANCEE.

Realizację projektu nadzorował Zespół Sterujący w składzie: Stanisław Kamiński, przewodniczący (MŚ/DPE), Roman Głaz (MŚ/DIOŚ), Adam Grochowalski (PK), Mariusz Holtzer (AGH), Wanda Kacprzyk (IOŚ), Mikala Klint (DEPA/DANCEE), Maria Kłokocka (MŚ/DPE), Carsten Lassen (COWI), Krzysztof Olendrzyński (KCIE/IOŚ), Jarosław Ostrowski (WIOŚ/GIOŚ), Maciej Sadowski (IOŚ), Jerzy Wolski (NFOŚiGW), Weronika Wziątek (MŚ/DPE).

Duńska firma – Consulting Engineers and Planners A/S (COWI) koordynowała cały projekt. Dr Carsten Lassen pełnił funkcję kierownika projektu. Instytutowi Ochrony Środowiska powierzono rolę krajowego koordynatora. Funkcję krajowego koordynatora projektu pełnił prof. dr hab. Maciej Sadowski.

Konsultanci zagraniczni: dr Jens Apfel – Badische Stahl-Engineering GMBH, dr Hans J. Keller – ProVis GmbH i dr Carsten Lassen – COWI.

Polscy uczestnicy projektu:

- dr Mieczysław Borysiewicz, mgr Wanda Kacprzyk, mgr Ewa Lisowska-Mieszkowska i mgr inż. Katarzyna Rymwid-Mickiewicz – IOŚ,
- dr hab. Adam Grochowalski, prof. – PK,
- inż. Bogusław Dębski, mgr inż. Jacek Skośkiewicz, dr inż. Iwona Kargulewicz i mgr inż. Krzysztof Olendrzyński – KCIE/IOŚ,
- prof. dr hab. inż. Józef Dańko, mgr inż. Rafał Dańko i prof. dr hab. Mariusz Holtzer – AGH.

Podziękowania

Składamy szczególne podziękowania Kierownictwom Zakładów sektora metalurgicznego za wyrażenie zgody na udział w projekcie i na przeprowadzenie pomiarów emisji na badanych instalacjach, a także na udostępnienie informacji o badanych procesach. Dziękujemy również Pracownikom tych Zakładów za ich życzliwość i bezpośrednie zaangażowanie w realizację polsko-duńskiego projektu.

Dziękujemy dr. Tinusowi Pulle – TNO-MEP (Holandia) i dr. Ulrichowi Quass – Müller-BBM GmbH (Niemcy) za wyrażenie zgody na wykorzystanie przy realizacji polsko-duńskiego projektu formularzy do raportowania analiz i badań PCDD/PCDF opracowanych w ramach projektu "*Dioxin emission in Candidate Countries*".

Spis treści

	Str.
PRZEDMOWA	B
ŁĄD! NIE ZDEFINIOWANO ZAKŁADKI.	
1. STRESZCZENIE	7
2. WPROWADZENIE	10
2.1. Geneza współpracy i podstawa formalna projektu	10
2.2. Charakterystyka dioksyn i furanów	11
2.3. Uwarunkowania krajowe	12
2.4. Charakterystyka sektora metalurgicznego	15
2.4.1. Produkcja żelaza i stali	16
2.4.2. Produkcja metali nieżelaznych	18
2.5. Emisja dioksyn i furanów	19
2.6. Cele i zakres projektu	24
3. ANALIZA EMISJI DIOKSYN Z SEKTORA METALURGICZNEGO	25
3.1. Wybór zakładów i instalacji	25
3.1.1. Hutnictwo żelaza i stali	25
3.1.2. Hutnictwo miedzi	26
3.1.3. Hutnictwo aluminium	26
3.1.4. Hutnictwo cynku	26
3.1.5. Badane instalacje	27
3.2. Metodologia poboru próbek i analiz	28
3.2.1. Opis metodyki oznaczania PCDD i PCDF	28
3.2.2. Obliczanie stężenia HCB oraz kongenerów PCDD/PCDF i PCB	28
3.2.3. Obliczanie sumarycznej wartości równoważnika toksyczności dla PCDD/PCDF	31
3.2.4. Obliczanie sumarycznej wartości równoważnika toksyczności dla PCB	33
3.2.5. Obliczanie łącznego równoważnika toksyczności	34
3.2.6. Walidacja metod	35
3.3. Uzyskane wyniki	36
3.4. Podsumowanie	40
4. INWENTARYZACJA EMISJI I UWOLNIEŃ PCDD/PCDF Z SEKTORA METALURGICZNEGO	41
4.1. Wskaźniki emisji specyficzne dla sektorów i procesów technologicznych	41
4.2. Inwentaryzacja emisji dioksyn i furanów za rok 2002	43
4.2.1. Wiadomości wprowadzające	43
4.2.2. Wyniki inwentaryzacji emisji z produkcji żelaza i stali	44

4.2.3.	Wyniki inwentaryzacji emisji z produkcji metali nieżelaznych.....	45
4.2.4.	Wyniki inwentaryzacji w odniesieniu do pozostałych kategorii źródeł i komponentów środowiska	46
4.3.	Podsumowanie	49
5.	WYBRANE METODY REDUKCJI EMISJI.....	50
5.1.	Metodologia	50
5.2.	Przegląd ekologiczny zakładów	51
5.2.1.	Spiekalnia rudy żelaza.....	51
5.2.1.1.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	52
5.2.1.2.	Pierwotne metody	53
5.2.1.3.	Wtórne metody.....	53
5.2.1.3.1.	<i>Ogólne wtórne metody dla spiekalni</i>	53
5.2.1.3.2.	<i>Wtórne metody dla badanej spiekalni</i>	54
5.2.1.4.	Analiza kosztów.....	54
5.2.2.	Instalacja do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym	55
5.2.2.1.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	56
5.2.2.1.1.	<i>Emisja PCDD/PCDF z instalacji elektrycznego pieca łukowego.....</i>	57
5.2.2.2.	Pierwotne metody	58
5.2.2.3.	Wtórne metody.....	58
5.2.2.3.1.	<i>Ogólne wtórne metody.....</i>	58
5.2.2.3.2.	<i>Wtórne metody dla badanej instalacji.....</i>	59
5.2.2.4.	Analiza kosztów	60
5.2.3.	Odlewnia z żeliwiakiem z gorącym dmuchem.....	61
5.2.3.1.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	62
5.2.3.2.	Pierwotne metody	63
5.2.3.3.	Wtórne metody.....	63
5.2.3.3.1.	<i>Wtórne metody dla żeliwiaka z gorącym dmuchem.....</i>	63
5.2.3.3.2.	<i>Wtórne metody dla odlewni.....</i>	64
5.2.3.4.	Analiza kosztów	64
5.2.4.	Instalacja do wtórnego wytapiania aluminium w piecu indukcyjnym.....	65
5.2.4.1.	Podstawy emisji PCDD/PCDF w instalacjach do wtórnego wytapiania aluminium	65
5.2.4.1.1.	<i>Uwagi ogólne</i>	65
5.2.4.1.2.	<i>Charakter emisji.....</i>	65
5.2.4.1.3.	<i>Metody redukcji emisji PCDD/PCDF</i>	66
5.2.4.2.	Instalacja do wtórnego wytopu aluminium w piecu indukcyjnym	67
5.2.4.3.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	68
5.2.4.4.	Pierwotne metody	68
5.2.4.5.	Wtórne metody.....	68
5.2.4.6.	Analiza kosztów.....	70
5.2.5.	Instalacja do pierwotnej produkcji cynku z katod cynkowych.....	71

5.2.5.1.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	71
5.2.5.2.	Proponowane metody	72
5.2.6.	Instalacja do wtórnej produkcji aluminium	72
5.2.6.1.	Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji.....	72
5.2.6.2.	Pierwotne metody	73
5.2.6.3.	Wtórne metody.....	73
5.2.6.4.	Analiza kosztów.....	75
6.	WNIOSKI I ZALECENIA.....	76
6.1.	Kierunki dalszych działań.....	78
LITERATURA		79
OBJAŚNIENIA WYBRANYCH SKRÓTÓW STOSOWANYCH W RAPORCIE.....		83

Załącznik 1.	PRZYKŁAD RAPORTU Z POMIARU EMISJI DIOKSYN <i>(w języku angielskim)</i>
Załącznik 2.	UZUPEŁNIAJĄCE DANE DOTYCZĄCE BADANYCH PROCESÓW I UZYSKANYCH WYNIKÓW ORAZ WYNIKÓW WCZEŚNIEJSZYCH BADAŃ
Załącznik 3.	PRZYKŁAD WYPEŁNIONEGO FORMULARZA ANKIETY Z PRZEGLĄDU EKOLOGICZNEGO INSTALACJI DO PRODUKCJI STALI W ELEKTRYCZNYM PIECU ŁUKOWYM

PRZEDMOWA

Polska, w ramach zobowiązań międzynarodowych wynikających z członkostwa w Unii Europejskiej, Konwencji Genewskiej w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości i Protokołu do niej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), a także Konwencji Sztokholmskiej w sprawie TZO, zobowiązana jest do przeprowadzenia inwentaryzacji emisji substancji objętych tymi porozumieniami. W roku 2004 w ramach projektu „Redukcja emisji dioksyn z sektora metalurgii w Polsce” wykonano pomiary w sektorze metalurgicznym, w tym oznaczenia w spalinach steżeń m.in. dioksyn, polichlorowanych bifenyli, heksachlorobenzenu i 13 metali.

Projekt ten zrealizowany został na podstawie porozumienia pomiędzy Duńską Agencją Ochrony Środowiska DEPA (Danish Environmental Protection Agency) a polskim Ministerstwem Środowiska, przez duńską firmę COWI (Consulting Engineers and Planners A/S) oraz – ze strony polskiej – Instytut Ochrony Środowiska, Akademię Górniczo-Hutniczą, Politechnikę Krakowską.

Celem projektu była ocena ilościowa emisji dioksyn i furanów z sektora metalurgii, opracowanie podstaw dla planów działania zmierzających do ograniczenia tej emisji oraz zademonstrowanie różnych efektywnych ekonomicznie działań i inwestycji służących redukcji wielkości emisji dioksyn i furanów w konkretnych zakładach, jak również weryfikacja wskaźników emisji na potrzeby inwentaryzacji krajowej.

Dania posiada znaczny potencjał naukowo-techniczny w zakresie redukcji emisji dioksyn do powietrza, a współpraca z DEPA przy realizacji tego, jak i poprzednich projektów (na przykład „Survey of anthropogenic sources of dioxins in the Baltic Region”, który to projekt stanowił część przygotowań do opracowania „Krajowego Programu Wdrażania Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych”) była bardzo udana. Należy dążyć do upowszechniania wypracowanych w ramach polsko-duńskiego projektu zaleceń i zaproponowanych działań ukierunkowanych na dalszą redukcję emisji dioksyn i furanów.

Ze swej strony pragnę wyrazić podziękowanie Duńskiej Agencji Ochrony Środowiska za przyznanie w ramach programu DANCEE (Danish Cooperation for Environment in Eastern Europe) środków na realizację tego rodzaju projektu w Polsce, firmie COWI i ekspertom zagranicznym za okazaną pomoc merytoryczną w jego realizacji oraz kierownictwom poszczególnych zakładów sektora metalurgii, którzy wyrazili chęć uczestniczenia w projekcie i udzielili zgody na przeprowadzenie pomiarów. Oczywiście wyrazy uznania należą się także zespołowi realizującemu projekt, który był koordynowany ze strony polskiej przez Instytut Ochrony Środowiska, członkom Zespołu Sterującego oraz wszystkim, którzy przyczynili się do realizacji projektu i powstania raportu „Możliwości ograniczania emisji dioksyn w sektorze metalurgicznym w Polsce”.

T. Podgajniak

*Tomasz Podgajniak
Minister Środowiska*

1. STRESZCZENIE

Polsko-duński projekt pt. „Redukcja emisji dioksyn z sektora metalurgii w Polsce”, został sfinansowany przez Duńską Agencję Ochrony Środowiska. Prace objęte projektem były koordynowane przez duńską firmę konsultingową Consulting Engineers and Planners A/S (COWI). Realizatorami projektu były następujące instytucje: Instytut Ochrony Środowiska (IOŚ) z Warszawy, Politechnika Krakowska (PK) i Akademia Górniczo-Hutnicza (AGH) z Krakowa oraz Badische Stahl-Engineering GmbH (Niemcy) i ProVis GmbH (Niemcy). Rolę krajowego koordynatora projektu pełnił IOŚ.

Generalnym celem projektu było opracowanie podstaw do dalszych działań zmierzających do ograniczania emisji dioksyn i furanów z sektora metalurgicznego w Polsce. Do najważniejszych celów cząstkowych należy zaliczyć:

- przeprowadzenie pomiarów emisji przede wszystkim PCDD/PCDF w celu identyfikacji instalacji i branż mających zasadniczy udział w emisji dioksyn i furanów z przemysłu metalurgicznego w Polsce,
- zweryfikowanie wskaźników emisji na potrzeby krajowej inwentaryzacji emisji i przeprowadzanie na ich bazie inwentaryzacji emisji PCDD/PCDF,
- przeprowadzenie przeglądów ekologicznych wybranych instalacji w celu zaproponowania różnych opcji ograniczania emisji dioksyn i furanów z tego sektora,
- wypracowanie zaleceń odnośnie kierunków dalszych działań.

Zespół badawczy wytypował 20 instalacji z sektora metalurgicznego w Polsce spośród zakładów, których kierownictwo pozytywnie odpowiedziało na zaproszenie do udziału w projekcie. Dokonano pomiarów emisji wybranych zanieczyszczeń z tych instalacji. Następnie wybrano kilka zakładów, którym zaproponowano przeprowadzenie przeglądów ekologicznych w zakresie emisji dioksyn i furanów w kontekście możliwości jej ograniczenia. Udział wszystkich zakładów był dobrowolny a wyniki pomiarów, nazwy zakładów i ich adresy objęte są tajemnicą.

Niniejszy raport, przygotowany w Instytucie Ochrony Środowiska na podstawie raportów cząstkowych opracowanych przez autorów poszczególnych zadań, prezentuje uzyskane w ramach projektu wyniki w zakresie:

- wykonania pomiarów faktycznych emisji PCDD/PCDF, PCB i HCB oraz wybranych metali dla 20 instalacji w zakładach produkujących: aluminium, cynk, miedź, stal, odlewy ze staliwa i żeliwa, spieki rud żelaza;
- dokonania krajowej inwentaryzacji emisji PCDD/PCDF za 2002 r. z przemysłu metali żelaznych i nieżelaznych z wykorzystaniem zweryfikowanych wskaźników emisji, zgodnie z zaleceniami UNEP Chemicals;
- sformułowania zaleceń w zakresie efektywnych ekonomicznie działań i inwestycji redukujących wielkość emisji w zakładach tego sektora w Polsce.

Uzyskane wyniki pomiarowe wskazują, że najwyższe stężenie dioksyn i PCB wystąpiło w przypadku spiekania rudy żelaza oraz przy przetapianiu złomu aluminium.

W większości przypadków uzyskane z pomiarów wyniki potwierdzają wskaźniki emisji dotychczas stosowane do celów inwentaryzacji. W ramach projektu zweryfikowano 7 wskaźników emisji.

Wyniki inwentaryzacji emisji PCDD/PCDF, w tym dotyczące sektora metalurgicznego, różnią między sobą i to znacznie, ponieważ stosowana w Polsce dla potrzeb Konwencji Genewskiej metodyka szacowania emisji i klasyfikacji źródeł w ramach programu EMEP różni się od metodyki zalecanej przez UNEP Chemicals. Różnice w uzyskanych wynikach wskazują także na zakres niepewności szacowania emisji i uwolnień PCDD/PCDF, który może sięgać od kilkudziesięciu do kilkuset procent.

Na obserwowany w Polsce w latach 1995-2002 spadek emisji dioksyn i furanów z sektora metalurgicznego miało wpływ z jednej strony ograniczenie produkcji niektórych wyrobów metalurgicznych a z drugiej stopniowa modernizacja procesów technologicznych, realizacja inwestycji proekologicznych oraz sukcesywne wdrażanie programu restrukturyzacji hutnictwa żelaza i stali jak również doskonalenie metodyki szacowania wielkości emisji. Pomimo znacznej poprawy w tym zakresie udział tego sektora w całkowitej emisji PCDD/PCDF jest nadal znaczący. Według inwentaryzacji emisji za rok 2002, przeprowadzonej zgodnie z zaleceniami UNEP Chemicals, udział sektora metalurgicznego w całkowitej emisji krajowej dioksyn i furanów wynosi 9%.

Uzyskane z pomiarów wskaźniki i emisje wskazują, że w Polsce wśród podsektorów przemysłu metalurgicznego największy problem stanowią emisje ze spiekalni rud żelaza, z produkcji stali w piecach elektrycznych oraz z wtórnej produkcji miedzi. Jednak trzeba brać pod uwagę, że pomierzone wartości emisji z pieców elektrycznych łukowych odnoszą się do pojedynczych instalacji i uzyskane wyniki nie mogą być traktowane jako reprezentatywne dla całkowitej emisji z tego podsektora. Stąd konieczność kontynuowania wysiłków na rzecz doskonalenia metodyki pomiarów, aby uzyskać oszacowanie wielkości emisji odpowiadające rzeczywistości, zwłaszcza przy minimalnych systemach ograniczania emisji zanieczyszczeń lub ich braku.

Wyniki uzyskane z pomiarów dla instalacji wtórnej przeróbki aluminium wykazujące znaczący spadek emisji zanieczyszczeń do powietrza potwierdzają, że w zakładach tych są stosowane najlepsze dostępne techniki i technologie. Wobec braku pomiarów w zakładach stosujących słabsze systemy przy starszych technologiach produkcji wyniki te nie mogą być uznane za reprezentatywne dla całego podsektora.

Z uwagi na fragmentaryczny zakres pomiarów nie można wykorzystywać uzyskanych wyników do aktualizacji lub opracowania nowych dopuszczalnych norm emisji z sektora metalurgicznego.

Uzyskane wskaźniki emisji będą wykorzystane na potrzeby krajowej inwentaryzacji emisji jako uaktualnienie wskaźników proponowanych przez Toolkit. Jednakże dalsze prace nad rozwojem krajowych wskaźników dla tego sektora są pożądane.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i wyników przeglądów ekologiczne wytypowanych instalacji przedstawiono zalecenia dotyczące ograniczenia tworzenia się lub redukcji emisji tych związków z instalacji do spiekania rud żelaza, do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym, żeliwiaka z gorącym dmuchem, do wtórnego wytapiania aluminium w piecu indukcyjnym oraz do pierwotnej produkcji cynku z katod cynkowych.

Z uwagi na fakt, że wyniki uzyskane w ramach projektu pozwoliły jedynie na wstępne rozpoznanie zagadnienia niezbędne jest kontynuowanie działań na rzecz ograniczania emisji

dioksyn i furanów z sektora metalurgicznego, w tym prowadzenie kosztowych pomiarów emisji. Do tych działań należy zaliczyć:

- dokonanie oceny możliwości ograniczenia emisji PCDD/PCDF z przemysłu odlewniczego (obejmującego produkcję żeliwa, staliwa, stopów miedzi, aluminium, stopów magnezu) przez prowadzenie systematycznych pomiarów emisji PCDD/PCDF w tym przemyśle w celu dokonania oceny możliwości i sposobów jej redukcji, w przypadku wystąpienia przekroczeń;
- dalsze weryfikowanie wskaźników emisji PCDD/PCDF w sektorze metalurgicznym, w tym przede wszystkim w hutnictwie aluminium, na podstawie pomiarów dokonanych na większej grupie instalacji;
- utworzenie systemu zbierania informacji o technologiach stosowanych w sektorze metalurgicznym (w tym szczególnie w małych i średnich zakładach).

Założone w projekcie cele zostały osiągnięte a jego wyniki upowszechnione w trakcie seminarium (Warszawa, 21.03.2005 r.) i przez Internet.

2. WPROWADZENIE

2.1. Geneza współpracy i podstawa formalna projektu

Współpraca Danii z państwami Europy Wschodniej w sferze szeroko rozumianej ochrony środowiska ma już kilkuletnią tradycję. Realizowane projekty ekologiczne w Europie Środkowej, w tym Polsce, są finansowane przez Duńską Agencję Ochrony Środowiska (*Danish Environmental Protection Agency*) ze środków DANCEE (*Danish Cooperation for Environment in Eastern Europe*). Jako przykład tej współpracy można tu podać międzynarodowy projekt nt. przeglądu antropogenicznych źródeł dioksyn w regionie Morza Bałtyckiego (*“Survey of anthropogenic sources of dioxins in the Baltic Region”*) realizowany w latach 2000-2001. Celem projektu była inwentaryzacja uwolnień dioksyn i furanów z obszaru Estonii, Litwy, Łotwy i Polski. Ze strony polskiej projekt realizowało Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji w Instytucie Ochrony Środowiska pod nadzorem Komitetu Sterującego. Wyniki projektu wykazały, że jednym z głównych emitorów dioksyn w Polsce jest sektor metalurgiczny, dlatego uznano potrzebę lepszego zbadania źródeł i kategorii emisji dioksyn z tego sektora [50].

W związku z wprowadzaniem przez Komisję Europejską „Strategii Wspólnoty Europejskiej w zakresie dioksyn, furanów i polichlorowanych bifenyli”¹ oraz biorąc pod uwagę wyniki ww. projektu strona duńska zaproponowała Polsce w 2003 r. dalszą współpracę w obszarze emisji w sektorze metalurgicznym i wypracowanie zaleceń w zakresie możliwości i sposobów ograniczenia emisji dioksyn przez wspólną realizację projektu „Redukcja emisji dioksyn z sektora metalurgii w Polsce”. Oferta została zaakceptowana przez Ministerstwo Środowiska ze względu na fakt, że Dania posiada znaczny potencjał naukowo-techniczny w zakresie redukcji emisji dioksyn do powietrza, jak również ze względu na dotychczasową owocną współpracę z Duńską Agencją Ochrony Środowiska.

Ministerstwo Środowiska pełniło nadzór merytoryczny nad realizacją polsko-duńskiego projektu pt. „Redukcja emisji dioksyn z sektora metalurgii w Polsce”. Jednostką wiodącą w tym zakresie jest Departament Polityki Ekologicznej, który prowadzi nadzór merytoryczny nad Konwencją Sztokholmską w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych oraz nad Konwencją Genewską w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości i jej Protokołem z Aarhus w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych. Generalnie departament ten sprawuje nadzór nad zagadnieniami dotyczącymi emisji dioksyn oraz inwentaryzacji emisji tych zanieczyszczeń.

Decyzją Pana Marka Sobieckiego – Dyrektora Departamentu Polityki Ekologicznej MŚ powołany został Zespół Sterujący, który prowadził nadzór nad przygotowaniem podstaw merytorycznych projektu „Redukcja emisji dioksyn z sektora metalurgii w Polsce” oraz monitorował postęp prac nad realizacją projektu. W skład tego zespołu weszli przedstawiciele Departamentu Polityki Ekologicznej MŚ, Departamentu Instrumentów Ochrony Środowiska MŚ, DEPA, COWI, Instytutu Ochrony Środowiska, Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie i Politechniki Krakowskiej (imienny skład zespołu zamieszczono na stronie redakcyjnej).

Polsko-duński projekt pt. „Redukcja emisji dioksyn z sektora metalurgii w Polsce”, w ramach którego opracowano niniejszy raport, został sfinansowany przez Duńską Agencję Ochrony

¹ Community Strategy for dioxins, furans and polychlorinated biphenyls, COM(2001)579 final (strategia nie została opublikowana w Official Journal) [9].

Środowiska (ze środków programu DANCEE). Prace objęte projektem były koordynowane przez duńską firmę konsultingową Consulting Engineers and Planners A/S (COWI). Podstawą realizacji projektu były umowy częściowe zawarte między COWI a Instytutem Ochrony Środowiska (IOŚ) z Warszawy, Politechniką Krakowską (PK) i Akademią Górniczo-Hutniczą (AGH) z Krakowa oraz Badische Stahl-Engineering GmbH (Niemcy) i ProVis GmbH (Niemcy). Rolę krajowego koordynatora projektu pełnił Instytut Ochrony Środowiska.

Celem projektu było opracowanie podstaw do dalszych działań zmierzających do ograniczania emisji dioksyn i furanów z sektora hutniczego w Polsce oraz zaproponowanie różnych opcji redukcji na przykładzie konkretnych zakładów. Ponadto dodatkowym celem projektu było zweryfikowanie wskaźników emisji na potrzeby krajowej inwentaryzacji emisji i dokonanie korekty krajowej inwentaryzacji emisji na bazie zweryfikowanych wskaźników.

Zespół badawczy wytypował 20 instalacji z sektora metalurgicznego w Polsce spośród zakładów, których kierownictwo pozytywnie odpowiedziało na zaproszenie do udziału w projekcie. Dokonano pomiarów emisji wybranych zanieczyszczeń z tych instalacji. Następnie wytypowano 6 zakładów, którym zaproponowano przeprowadzenie przeglądów ekologicznych w zakresie emisji dioksyn i furanów w kontekście możliwości jej ograniczenia. Udział wszystkich zakładów był dobrowolny a wyniki pomiarów, nazwy zakładów i ich adresy objęte są tajemnicą.

Założone w projekcie cele zostały osiągnięte a jego wyniki upowszechnione w trakcie seminarium (Warszawa, 21.03.2005 r.). Niniejszy raport, przygotowany w Instytucie Ochrony Środowiska na podstawie raportów częściowych opracowanych przez autorów poszczególnych zadań, prezentuje uzyskane w ramach projektu wyniki w zakresie:

- wykonania pomiarów faktycznych emisji w wybranych zakładach (pomiar emisji PCDD/PCDF i innych zanieczyszczeń, m.in. PCB i HCB, dla 20 instalacji, w zakładach produkujących: aluminium, cynk, miedź, stal, odlewy ze staliwa i żeliwa, spieki rud żelaza);
- dokonania aktualizacji krajowej inwentaryzacji emisji dioksyn z przemysłu metali żelaznych i nieżelaznych z wykorzystaniem zweryfikowanych wskaźników emisji;
- sformułowania zaleceń w zakresie efektywnych ekonomicznie działań i inwestycji redukujących wielkość emisji w zakładach tego sektora w Polsce.

2.2. Charakterystyka dioksyn i furanów

Dioksyny, a właściwie polichlorowane dioksyny i furany (PCDD/PCDF), to ogólna nazwa całej grupy związków chemicznych zaliczanych do chlorowanych węglowodorów aromatycznych. Związki te zbudowane są z dwóch pierścieni benzenowych połączonych ze sobą jednym (dibenzofurany – PCDF) lub dwoma (dibenzodioksyny – PCDD) atomami tlenu, przy czym w każdym z pierścieni benzenowych od 1 do 4 atomów wodoru może być podstawionych chlorem. Wszystkie związki z tej grupy charakteryzuje duża stabilność termiczna i odporność na działanie czynników fizykochemicznych. Dioksyny i furany należą do substancji bardzo trwałych i odpornych na biodegradację, a jednocześnie – ze względu na niską rozpuszczalność w wodzie i bardzo dobrą rozpuszczalność w tłuszczach – ulegających biokumulacji, tj. gromadzą się w tkance tłuszczowej organizmów. Ze względu na powyższe właściwości dioksyny i furany zaliczane są do tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO).

PCDD/PCDF uważane są za jedne z najsilniejszych trucizn spośród znanych w tej chwili związków chemicznych. Do grupy tej należy 210 związków (75 dibenzodioksyn i 135

dibenzofuranów) o bardzo zróżnicowanej toksyczności. Najbardziej toksyczne są związki zawierające 4 atomy chloru podstawione w pozycjach 2,3,7 i 8, takie jak np. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioskyna (TCDD) i 2,3,7,8-tetradibenzofuran. Dioksyny zawierające od 1 do 3 atomów chloru są stosunkowo mało toksyczne i uważane za względnie nieszkodliwe. Ze względu na zróżnicowaną toksyczność oraz fakt, że zazwyczaj mamy do czynienia z mieszaninami różnych dioksyn i furanów, opracowano metodę wyrażania sumarycznej toksyczności PCDD/PCDF zawartych w danej próbce przez przyjęcie koncepcji tzw. międzynarodowego równoważnika toksyczności (*International Toxic Equivalent* – I-TEQ). Dla poszczególnych substancji należących do tej grupy wyznaczono międzynarodowe współczynniki równoważnikowe toksyczności (*International Toxicity Equivalency Factor* – I-TEF). Wartość I-TEF dla 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyny uważanej za najbardziej toksyczną dioksynę wynosi 1, a wartości I-TEF dla wszystkich pozostałych związków z grupy PCDD/PCDF mieszczą się w przedziale od 0 do 1 (tab. 3.3). Łączną toksyczność dioksyn i furanów oznaczonych w badanej próbce, np. żywności, oblicza się w oparciu o ilość i toksyczność poszczególnych związków w niej wykrytych.

Pomimo bardzo wysokiej toksyczności niektórych dioksyn i furanów, trudno porównywać je z innymi silnymi truciznami występującymi w środowisku, ponieważ ich działanie nie jest natychmiastowe w stężeniach z jakimi spotykamy się na co dzień. Szkodliwe działanie PCDD/PCDF polega na zakłócaniu endokrynych funkcji organizmu, skutkujące zaburzeniami płodności, problemami z utrzymaniem ciąży lub nawet bezpłodnością (budowa chemiczna dioksyn podobna jest do budowy hormonów steroidowych, do których należą także hormony płciowe). Chodzi tu przede wszystkim o zakłócenia w wydzielaniu progesteronu, hormonu niezbędnego dla utrzymania i prawidłowego przebiegu ciąży. Udowodniono działanie rakotwórcze, teratogenne (uszkadzające płód) oraz alergeniczne dioksyn i furanów. Do organizmu ludzkiego związki te dostają się przede wszystkim wraz z pożywieniem. Kumulują się w tkance tłuszczowej zarówno zwierząt (np. ryb), jak i ludzi. Dochodzi więc zarówno do kumulacji dioksyn w tkankach danego organizmu, jak i na kolejnych poziomach łańcucha troficznego, a trzeba pamiętać, że człowiek jest ostatnim ogniwem tego łańcucha. Niekorzystne skutki działania dioksyn i furanów występują dopiero po latach ekspozycji i kumulacji tych związków w tkankach.

Badania nad szkodliwością, jak również nad mechanizmami powstawania oraz oddziaływania dioksyn i furanów prowadzone są od wielu lat. W tym czasie rozwinęły się znacznie możliwości analityczne i diagnostyczne pozwalające na ocenę stężenia PCDD/PCDF zarówno w środowisku, jak i w tkankach organizmów. Dostrzeżono też konieczność ograniczenia ich powstawania i emisji do środowiska, jako substancji zagrażających całej populacji ludzkiej.

2.3. Uwarunkowania krajowe

Ochrona środowiska jest w Polsce realizowana zgodnie z przyjętą w 2001 roku „II Polityką ekologiczną państwa” [1]. Dokument ten zawiera podstawowe zasady, którymi należy kierować się przy podejmowaniu decyzji dotyczących ochrony środowiska oraz ustala priorytety działania na lata 2002–2010. Ponadto w 2002 r. Rada Ministrów przyjęła krótkookresową „Politykę ekologiczną państwa na lata 2003–2006 z uwzględnieniem perspektywy na lata 2007–2010” [5].

Zasadą wiodącą jest zasada zrównoważonego rozwoju, której istota polega na równorzędnym traktowaniu racji społecznych, ekonomicznych i ekologicznych. W zakresie ochrony jakości powietrza przewiduje się rozszerzanie zakresu normowania emisji zanieczyszczeń,

wprowadzanie norm produktowych uwzględniających cały cykl życia produktów, a przede wszystkim dążenie do likwidacji powstawania zanieczyszczeń u źródeł, co obejmuje także stosowanie najlepszych dostępnych technik (BAT).

Opracowany w 2002 roku „Program wykonawczy do II polityki ekologicznej państwa” [6] przewiduje realizację całego spektrum działań o charakterze inwestycyjnym i pozainwestycyjnym. Ujęte w programie działania inwestycyjne w zakresie ograniczania emisji zanieczyszczeń do powietrza obejmują modernizację lub instalację urządzeń ochronnych oraz przede wszystkim daleko idącą modernizację wytwarzania w wielu kluczowych dziedzinach przemysłu. Wśród działań pozainwestycyjnych program wykonawczy przewiduje wdrożenie wymagań Dyrektywy Rady 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania emisji zanieczyszczeń (tzw. dyrektywa IPPC), która ostatecznie ukształtowała problematykę stosowania najlepszych dostępnych technik (BAT) w obiektach przemysłowych.

Jednostkami odpowiedzialnymi za realizację działań przewidzianych w programie wykonawczym są w przypadku działań pozainwestycyjnych przede wszystkim Ministerstwo Środowiska, a w przypadku działań inwestycyjnych Ministerstwo Gospodarki i Pracy jako jednostka nadzorująca przedsiębiorstwa bezpośrednio odpowiedzialne za wprowadzanie koniecznych zmian i modernizacji.

Do zakresu działania Ministra Środowiska należy m.in. kształtowanie polityki ekologicznej oraz podstaw prawno-finansowo-organizacyjnych w sferze ochrony środowiska. Minister sprawuje merytoryczny nadzór nad wdrażaniem w Polsce postanowień międzynarodowych porozumień ekologicznych. Inicjuje m.in. działania związane z opracowaniem mechanizmów stymulujących przyspieszenie usuwania PCB z urządzeń elektrotechnicznych i z określeniem dopuszczalnego poziomu ryzyka środowiskowego. Ponadto w gestii Ministra Środowiska znajduje się koordynacja wdrażania najlepszych dostępnych technik (BAT), a także zadań związanych z unieszkodliwianiem odpadów i zasobów TZO oraz z ograniczaniem emisji TZO, w tym z instalacji wytwarzania energii małej mocy.

Minister Gospodarki i Pracy odpowiada za stwarzanie coraz lepszych warunków i podstaw prawnych rozwoju gospodarki, w tym funkcjonowania przedsiębiorstw oraz za poprawę warunków pracy i eliminowanie negatywnego oddziaływania niebezpiecznych substancji, w tym TZO, na pracowników w środowisku pracy.

W kompetencjach wojewodów, na szczeblu regionalnym, jest nadzorowanie działalności kontrolnej prowadzonej przez wojewódzkie inspektoraty ochrony środowiska także w zakresie kontroli przestrzegania przez zakłady przemysłowe wymagań zawartych w pozwoleniach zintegrowanych dotyczących m.in. uwolnień zanieczyszczeń do środowiska.

Jednym z celów krótkookresowych dotyczących ochrony powietrza wymienionych w II Polityce ekologicznej państwa było opracowanie i realizacja programu ograniczania emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych, do których należą także dioksyny i furany. Program taki pod nazwą „Krajowa strategia ochrony środowiska przed trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi” [7] został opracowany i przyjęty przez Radę Ministrów w roku 2002. W strategii określono między innymi główne kierunki działań, jakie należy podjąć w najbliższych latach w celu ograniczenia emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), dioksyn i furanów (PCDD/PCDF), heksachlorobenzenu (HCB) oraz polichlorowanych bifenyli (PCB). Do działań tych należy przeprowadzenie analizy możliwości i celowości wprowadzania najlepszych dostępnych technik w przemyśle żelaza i stali, wyeliminowanie z użytku pieców martenowskich oraz opracowanie krajowych norm emisji zanieczyszczeń z procesów produkcji żelaza i stali oraz metali nieżelaznych jak również dokonanie szczegółowej inwentaryzacji tej

emisji. W strategii zwrócono także uwagę na przygotowanie Polski do ratyfikacji międzynarodowych porozumień dotyczących ograniczania emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Podstawowe międzynarodowe regulacje dotyczące ograniczania emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych to:

- przepisy Wspólnoty Europejskiej, bezpośrednio lub pośrednio, odnoszące się do ograniczania emisji PCDD/PCDF i substancji dioksynopodobnych,
- postanowienia Protokołu w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (tzw. Protokołu z Aarhus) do Konwencji Genewskiej w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości,
- postanowienia Konwencji w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (tzw. Konwencji Sztokholmskiej) [4].

Wszystkie wymienione wyżej dokumenty mają podobne cele, jednak ich zakresy merytoryczne nieco się różnią. Konwencja Sztokholmska odnosi się do 12 trwałych zanieczyszczeń organicznych (tj. aldryny, chlordanu, dieldryny, endryny, heptachloru, heksachlorobenzenu, mireksu, toksafenu, PCB, DDT, PCDD i PCDF). Wprowadza ona zakaz produkcji i stosowania pierwszych dziewięciu związków, oraz zobowiązuje do ograniczenia produkcji i użytkowania DDT, jednocześnie zobowiązując do ograniczenia ich eksportu i importu. Ponadto przepisy konwencji zobowiązują do ograniczania uwolnień do środowiska PCB, PCDD i PCDF. Generalnym celem konwencji, która weszła w życie w dniu 17 maja 2004 r., jest przeciwdziałanie negatywnym oddziaływaniom trwałych zanieczyszczeń organicznych na środowisko i zdrowie człowieka przez skoordynowanie działań podejmowanych w skali światowej na rzecz unieszkodliwiania pozostałości po okresie powszechnego stosowania tych substancji w gospodarce.

Podstawowym celem Protokołu z Aarhus, którego postanowienia weszły w życie w dniu 23 października 2003 r., jest w skali regionalnej eliminacja bądź czasowe ograniczenie produkcji, emisji i użytkowania kontrolowanych 16 TZO (tj. aldryny, chlordanu, chlordekonu, DDT, dieldryny, dioksyn/furanów, endryny, heptachloru, heksabromobifenylu, heksachlorobenzenu, heksachlorocykloheksanu, mireksu, polichlorowanych bifenyli, toksafenu, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych). W protokole określono wymagania dotyczące postępowania z odpadami produktów aktualnie podlegających zakazowi produkcji i użytkowania. Postanowienia protokołu zobowiązują Polskę do ograniczenia emisji dioksyn/furanów, WWA oraz HCB poniżej poziomu z roku 1988. W odniesieniu do spalania odpadów komunalnych, niebezpiecznych i medycznych wprowadzono określone normy emisji i zalecono najlepsze dostępne techniki (BAT) ograniczania emisji TZO wraz z harmonogramem stosowania norm emisji i BAT dla nowych i istniejących źródeł stacjonarnych. Ponadto zalecono środki ograniczania emisji TZO ze źródeł ruchomych, a także wskazano główne kategorie stacjonarnych źródeł emisji.

Z kolei regulacje wspólnotowe wykraczają daleko poza zakres objęty Konwencją Sztokholmską oraz Protokołem z Aarhus i obejmują przepisy dotyczące wielu zagadnień, takich jak: produkcja, użytkowanie i uwalnianie do środowiska wielu substancji chemicznych, pozwolenia zintegrowane, postępowanie z odpadami niebezpiecznymi, funkcjonowanie tzw. dużych obiektów energetycznego spalania, oddziaływania obiektów przemysłowych na środowisko, zapobiegania wielkim awariom przemysłowym. Duże znaczenia ma zwłaszcza wspomniana już wcześniej Dyrektywa IPPC. W krajach Unii Europejskiej dopuszczalna wartość graniczna dioksyn i furanów wynosząca 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (dla zawartości tlenu 11%) obowiązuje jedynie dla spalarni odpadów [31].

Polska jest sygnatariuszem zarówno Konwencji Sztokholmskiej, jak i Protokołu z Aarhus, a procesy ratyfikacji obu tych dokumentów są w toku. Od 1 maja 2004 roku Polska jest również krajem członkowskim Unii Europejskiej. Proces dostosowywania prawa polskiego do wymagań wspólnotowych trwa już od kilku lat. W związku z tym przepisy prawa krajowego dotyczącego ochrony środowiska są generalnie zgodne z wymaganiami wspólnotowymi, poza obszarami, gdzie obowiązują okresy przejściowe. W roku 2001 został przyjęty podstawowy akt prawny: ustawa – Prawo ochrony środowiska (Dz. U. 2001, Nr 62, poz. 627, z późniejszymi zmianami), regulujący między innymi kwestie ochrony jakości powietrza i ograniczania emisji zanieczyszczeń. Ustawa ta wprowadziła stosowanie rozwiązań takich jak pozwolenia zintegrowane, co było nowością w prawie polskim. Dotychczas zakłady przemysłowe uzyskiwały oddzielne pozwolenia na odprowadzanie zanieczyszczeń do poszczególnych komponentów środowiska. Obecnie funkcjonowanie instalacji, która znacząco wpływa na zanieczyszczenie środowiska jako całości, wymaga uzyskania pozwolenia zintegrowanego, obejmującego całość uwolnień do środowiska. Obowiązek ten dotyczy także zakładów z sektora metalurgicznego. Szczegółowe zasady ochrony powietrza zawarto w rozporządzeniach wykonawczych do Prawa ochrony środowiska, między innymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 4 sierpnia 2003 r w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz. U. Nr 163, poz. 1584), w którym ustalono także normy emisji dioksyn i furanów ze spalarni odpadów. Brak jednak jak dotąd standardów emisji w odniesieniu do istotnych źródeł przemysłowych.

2.4. Charakterystyka sektora metalurgicznego

Hutnictwo metali, zarówno żelaznych jak i nieżelaznych, ma w Polsce długą tradycję. Ponieważ zasoby rud żelaza w Polsce nie są zbyt duże i nie mają wysokiej jakości, hutnictwo żelaza i stali już od połowy XIX wieku oparte było na rudach pochodzących z importu. Wydobycie rud krajowych skoncentrowane jest na południu kraju, w rejonie Częstochowy i Kłobucka.

Rozwój hutnictwa miedzi w Polsce związany był z odkryciem dużych złóż tego metalu w rejonie Lubina i Głogowa, do których wykorzystywania przystąpiono w latach 60-tych dwudziestego wieku. Pokłady miedzi w Polsce są duże, ale trudnodostępne. Mimo to powstały cztery duże kopalnie miedzi (Lubin, Polkowice, Rudna i Sieroszowice), a co za tym idzie także huty zajmujące się przetwarzaniem wydobywanej rudy. W Polsce prowadzi się zarówno pierwotną jak i wtórną produkcję miedzi.

Hutnictwo cynku i ołowiu rozwinęło się w Polsce w oparciu o złoża krajowe, eksploatowane już od XIII wieku. Wydobycie cynku koncentruje się głównie w rejonie Olkusza.

W okresie po II wojnie światowej aż do roku 1989 zgodnie z założeniami ówczesnej polityki duży nacisk kładziono na rozwój przemysłu ciężkiego, w tym hutnictwa stali oraz górnictwa i hutnictwa miedzi. Przemysł hutniczy należał w Polsce do sektorów wiodących. Podobnie jak w przypadku wielu innych branż, charakteryzowały go przerost zatrudnienia, wysoka energochłonność, niska wydajność i niska jakość wyrobów. Cechą charakterystyczną polskiego hutnictwa przed 1989 rokiem była koncentracja na Górnym Śląsku. Wiele hut eksploatowało pełny ciąg procesowy od przygotowania surowca (w tym koksu) po produkcję gotowych wyrobów walcowanych. W związku z tym huty te powodowały bardzo wysokie obciążenia środowiska.

Dane w zakresie wielkości rocznej produkcji ważniejszych wyrobów w sektorze metalurgicznym w Polsce w wybranych latach w okresie 1980–2003 zestawiono w tab. 2.1.

2.4.1. Produkcja żelaza i stali

Po transformacji ustrojowej znaczenie hutnictwa metali żelaznych zmalało i ten sektor przemysłu zaczął się borykać z licznymi trudnościami. W związku z tym przygotowany został program restrukturyzacji, do którego kluczowych elementów należy zaliczyć konsolidację hut w holding Polskie Huty Stali S.A. oraz przyspieszenie prywatyzacji i wykorzystanie środków z emisji obligacji w celu restrukturyzacji finansowej nowoutworzonej spółki Polskie Huty Stali S.A. i hut objętych rządowym programem restrukturyzacji. Zgodnie z założeniami realizacja programu restrukturyzacji powinna do roku 2006 doprowadzić do pełnej efektywności podmiotów. W wyniku prowadzonych działań nastąpiła redukcja zatrudnienia oraz zdecydowane podniesienie jakości oferowanych towarów, które dziś nie odbiegają już od światowych standardów. W warstwie technologicznej restrukturyzacja hutnictwa polegała na likwidacji części wielkich pieców oraz na całkowitej eliminacji w 2003 r. pieców martenowskich jako podstawowego procesu otrzymywania stali (tab. 2.1).

Obecnie większość hut stali zlokalizowana jest na południu kraju (na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, w Ostrowcu Świętokrzyskim i w Stalowej Woli). Wyjątkiem jest Huta Lucchini zlokalizowana w Warszawie. Największe znaczenie mają huty należące do Mittal Steel Poland S.A. - wcześniej ISPAT Polska Stal S.A., firmy która była następcą prawnym spółki Polskie Huty Stali S.A. - wchodzącej w skład koncernu Mittal Steel Co. Firma ta grupuje cztery największe polskie huty stali zlokalizowane: w Krakowie (była Huta im. T. Sendzimira), Dąbrowie Górniczej (była Huta Katowice), Sosnowcu (była Huta Cedler) i Świętochłowicach (była Huta Florian). Dysponując pełnym ciągiem technologicznym huty te skupiają ok. 70% potencjału produkcyjnego polskiego przemysłu hutniczego. Zdolności produkcyjne w skali roku sięgają 7,6 mln Mg stali surowej oraz ok. 6,6 mln Mg wyrobów walcowanych.

Huty żelaza i stali mają istotny wpływ na poziom krajowej emisji dioksyn i furanów, a także emisji pyłów i metali ciężkich. Wpływają również na wielkość emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wyniku produkcji koksu zużywanego w procesach wielkopicowych. Restrukturyzacja hutnictwa żelaza i stali, jaka nastąpiła w Polsce w ostatnich latach, polegała na wyłączeniu z ruchu części wielkich pieców wytwarzających surowkę oraz żelazostopy chromu i manganu. Dzięki temu znacznie zmniejszyło się obciążenie środowiska gazami i pyłami z tych pieców, zawierającymi przede wszystkim metale ciężkie. Wyłączenie z ruchu części wielkich pieców umożliwiło restrukturyzację procesów produkcji stali, opartą przede wszystkim na eliminacji z eksploatacji pieców martenowskich. Ich zdolności produkcyjne stopniowo się zmniejszały z 6,9 mln Mg stali w 1985 r. do 0,007 mln Mg w 2002 r. (tab. 2.1). Piece martenowskie były opalane olejem opałowym i w zasadzie nie wymagały wstępnego przygotowania złomu. Były trudne do hermetyzacji, a ich konstrukcja pozwalała na wtórne tworzenie się dioksyn i furanów w przewodach odprowadzających gazy. Proces martenowski został wyparty przez tlenowy proces konwertorowy, głównie ze względu na większą wydajność procesu konwertorowego i sprawność energetyczną. Likwidacja pieców martenowskich była spowodowana również względami ochrony środowiska.

Drugim czynnikiem zmniejszającym emisję PCDD/PCDF jest zmniejszona produkcja stali. Spadła ona w latach 1980–2003 z 19,5 mln Mg do 9,1 mln Mg (tab. 2.1).

Tabela 2.1. Roczna produkcja ważniejszych wyrobów w sektorze metalurgicznym w Polsce w wybranych latach w okresie 1980–2003

Rok	Produkcja									
	stali surowej [mln Mg]		surówki żelaza [mln Mg]	wyrobów walcowanych na gorąco ^b [mln Mg]	rur stalowych [mln Mg]	miedzi rafinowanej nieobrobionej [mln Mg]	cynku technicznego czystego [tys. Mg]	aluminium nieobrobionego czystego hutniczego [tys. Mg]	ołowiu rafinowanego [tys. Mg]	srebra technicznego czystego [tys. Mg]
	ogółem	w tym w piecach martenowskich								
1980	19,5	9,1	12,0	13,6	1,1	0,4 ^c	217	95,1	82,0	0,8
1985	16,1	6,9	9,8	11,8	1,0	0,4 ^c	180	47,0	87,3	0,8
1990	13,6	4,0	8,7	9,8	0,6	0,3 ^c	132	46,0	64,8	0,8
1991	10,4	2,6	6,5	8,0	0,5	0,4 ^c	126	45,8	50,8	0,9
1992	9,9	1,8	6,5	7,6	0,5	0,4 ^c	135	43,6	53,7	0,8
1993	9,9	1,7	6,3	7,6	0,5	0,4 ^c	149	46,9	62,3	0,8
1994	11,1	1,6	7,1	8,6	0,5	0,4 ^c	158	49,5	61,2	1,1
1995	11,9	1,5	7,5	9,0	0,6	0,4 ^c	166	55,7	66,4	1,0
1996	10,4	1,1	6,8	8,5	0,5	0,4 ^d	165	51,9	66,0	0,9
1997	11,6	1,1	7,5	9,3	0,5	0,4 ^c	173	53,6	64,7	1,0
1998	9,9	0,5	6,3	8,0	0,5	0,4 ^c	178	54,2	64,3	1,1
1999	8,9	0,4	5,3	7,0	0,5	0,5	178	51,0	64,0	1,1
2000	10,5 ^a	0,4 ^a	6,5 ^a	7,5 ^a	0,5 ^a	0,5	162	46,9	45,4	1,1
2001	8,8 ^a	0,2 ^a	5,4 ^a	6,4 ^a	0,4 ^a	0,5	160	44,7	44,7	1,2
2002	8,4 ^a	0,007 ^a	5,3 ^a	6,3 ^a	0,3 ^a	0,5	146	49,1	34,0	1,2
2003	9,1 ^a	0 ^a	5,6 ^a	6,8 ^a	0,3 ^a	0,5	132	45,4	55,6	1,2

Źródło: GUS

^a dane ze specjalistycznych badań Ministerstwa Gospodarki i Pracy

^b bez półwyrobów

^c miedź elektrolityczna

2.4.2. Produkcja metali nieżelaznych

Hutnictwo metali nieżelaznych reprezentowane jest w Polsce przez hutnictwo miedzi, cynku, ołowiu, aluminium i srebra. W przemyśle metali nieżelaznych szczególnie intensywnie odzyskuje się metale z różnych źródeł, co w konsekwencji prowadzi do wykorzystywania szerokiego asortymentu surowców wtórnych. Jako źródła metali nieżelaznych wykorzystuje się: złom metalowy, zgary, pyły spalinowe i pofiltracyjne oraz szumowiny-materiały te zawierają duże ilości metali lub związków metali. Surowce wtórne stosowane są również w niektórych procesach pierwotnych. Z powyższych względów przemysł metali nieżelaznych stanowi poważne źródło emisji zanieczyszczeń, w tym dioksyn i furanów. W celu zmniejszenia zawartości substancji organicznych w materiale wsadowym wykonuje się usuwanie powłok i odolejanie, z zastosowaniem procesów mywania i pirolizy. Do odzyskiwania oleju i zmniejszania obciążania układu cieplnego można stosować odwirowywanie. Znajomość źródła pochodzenia surowca wtórnego może stanowić informację o potencjalnych emisjach związanych z jego wykorzystaniem.

Hutnictwo miedzi ma charakterystyczne technologie, od których zależy rodzaj i poziom emisji zanieczyszczeń. W przypadku produkcji wtórnej podstawową przyczyną emisji dioksyn i furanów są zanieczyszczenia złomu miedzianego tworzywami sztucznymi - zawierającymi chlor - olejami smarowymi, farbami, lakierami itp. Najistotniejsze źródła emisji znajdują się na etapach przetwarzania złomu, wytapiania i rafinacji. W przypadku dodawania do konwertora złomu zanieczyszczonego materiałem organicznym i nie osiagania pełnego spalania, potencjalnym źródłem jest również etap przetapiania miedzi wtórnej.

Produkcja i przetwórstwo miedzi prowadzone jest w przez spółkę KGHM Polska Miedź S.A., którą organizacyjnie stanowią dwie huty surowcowe o pełnym cyklu produkcyjnym. Są to Huta Miedzi "Głogów" i Huta Miedzi "Legnica" oraz Huta "Cedynia", będąca producentem walcówki. Zdolność produkcyjna polskich obiektów hutniczych sięga 540 tys. Mg miedzi elektrolitycznej, 220 tys. Mg walcówki i 1200 Mg srebra rocznie, co stawia potencjał hutniczy KGHM Polska Miedź S.A. w rzędzie największych producentów w tej branży na świecie. Złom miedziany przerabiają między innymi Zakłady Hutmen S.A. we Wrocławiu. Pierwotnie zakład ten posiadał 7 agregatów piecowych do przerobu złomu o łącznej mocy produkcyjnej 10 tysięcy Mg miedzi. Na skutek znacznych emisji zanieczyszczeń z tych pieców przeprowadzono głęboką modernizację przeróbki złomu, zastępując uciążliwe dla środowiska agregaty jednym konwertorem obrotowym z górnym dmuchem, w którym proces przebiega hermetycznie. Zlikwidowano w ten sposób uciążliwą emisję. Można przypuszczać, że znacznemu ograniczeniu uległa również emisja PCDD/PCDF. Potencjalnym źródłem emisji dioksyn i furanów są również fabryki kabli elektroenergetycznych, w których odzyskuje się miedź z zużytych kabli. Fabryki takie dysponują urządzeniami do oddzielania izolacji od metalu stanowiącego właściwy element przewodzący. Zapobiega to w sposób zdecydowany powstawaniu dioksyn i furanów w piecach do przetwórstwa miedzi.

W przypadku produkcji aluminium wtórnego istnieje duży potencjał emisji dioksyn i furanów. Powstawanie PCDD i PCDF spowodowane jest dwoma głównymi przyczynami: pierwsza z nich to stosowanie heksachloroetanu do usuwania magnezu i innych niepożądanych składników z aluminium, a druga to niedokładne oddzielenie lub brak oddzielania izolacji, olejów smarowych i smarów zawierających chlor, z powierzchni topionego w piecach złomu aluminiowego. Mimo to w przemyśle tym osiągnięty został znaczny postęp w zakresie zmniejszenia tego typu emisji. Ponadto parametry skupowanego do dalszego przerobu złomu aluminiowego są bardzo

precyzyjnie określone przez jego przetwórców. W wyniku normowania jakości złomu do przerobu trafia stosunkowo czysty surowiec.

W Polsce istniały w latach osiemdziesiątych dwie huty aluminium. Były to zakłady w Skawinie i zakłady w Koninie. Przed 1985 rokiem produkcja aluminium w Skawinie została zaniechana. Obecnie zakłady te po zmianie nazwy na Zakłady Metalurgiczne Skawina S.A. zajmują się wtórną produkcją aluminium i jego przetwórstwem. Zakład w Koninie noszący obecnie nazwę Aluminium Konin-Impexmetal S.A. produkuje przede wszystkim wyroby walcowane (blachy i taśmy), których rocznie sprzedaje ok. 70 tys. Mg. Jest też jedynym w kraju producentem aluminium hutniczego, a jego zdolność produkcyjna wynosi 53 tys. Mg rocznie. Zakład spełnia wymagania dyrektyw Wspólnot Europejskich w zakresie metali ciężkich i substancji niebezpiecznych. Dokonane w ostatnich latach głębokie zmiany technologiczne umożliwiły zmniejszenie emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i pozwoliły osiągnąć normatywny poziom emisji benzo-a-pirenu. Wtórna produkcja aluminium, oprócz zakładów w Skawinie i Koninie prowadzona jest również w Alumetalu Grupy „Kęty” S.A. Zarówno huta aluminium, jak i zakłady wtórnej przeróbki nie stosują w procesach wytopu heksachloroetanu a obróbka produktów wytopu, jeśli ma miejsce, prowadzona jest z zastosowaniem odpowiednich mieszanek gazów obojętnych i chloru z płukaniem wstępnym i końcowym produktu w piecu przy pomocy azotu. Wydaje się, że wprowadzenie najlepszych dostępnych technik w przemyśle wtórnej produkcji aluminium zostało w znacznym stopniu dokonane.

Pewien potencjał emisji dioksyn i furanów związany jest również z przemysłem produkcji cynku, a zwłaszcza z produkcją wtórną. W procesach wtórnej produkcji cynku dioksyny i furany mogą powstawać przede wszystkim na etapach prażenia, spiekania i wytapiania, a w mniejszych ilościach także podczas odlewania. W niektórych procesach możliwe jest tworzenie PCDD/PCDF w strefie spalania i w sekcji chłodzenia systemu oczyszczania gazów odlotowych (synteza *de-novo*), zwłaszcza, jeśli w materiałach wtórnych użytych do procesu znalazły się składniki plastikowe.

Największym producentem cynku i ołowiu jest Huta Cynku „Miasteczko Śląskie”, wytwarzająca rocznie 80 tys. Mg cynku i 28 tys. Mg ołowiu. Jest to nowoczesny zakład metalurgiczny, w którym proces przerobu prowadzony jest metodą pieca szybowego, umożliwiającą uzyskanie cynku i ołowiu w jednym ciągu technologicznym. Huta Cynku "Miasteczko Śląskie" była w latach 70-tych i 80-tych dwudziestego wieku jednym z poważniejszych źródeł emisji zanieczyszczeń do powietrza w północnej części województwa katowickiego. Sukcesywne wdrażanie od początku lat dziewięćdziesiątych programu proekologicznego, zakładającego likwidację najbardziej wyeksploatowanych wydziałów, budowę nowych urządzeń odpylających i modernizację starych, doprowadziło do obniżenia emisji metali ciężkich przy jednoczesnym wzroście produkcji.

2.5. Emisja dioksyn i furanów

Dioksyny i furany powstają jako niepożądany produkt uboczny w procesach spalania i niektórych produkcyjnych procesach przemysłowych, takich jak spalanie odpadów przemysłowych i komunalnych, produkcja pestycydów, produkcja papieru i celulozy, a także w hutnictwie żelaza i stali oraz przy produkcji metali nieżelaznych. Jeszcze w latach 70-tych i 80-tych dwudziestego wieku głównym źródłem emisji PCDD/PCDF były spalarnie odpadów komunalnych. Obecnie, w wyniku zaostżenia norm emisji oraz dzięki rozwojowi nowych technologii spalania, sytuacja uległa zmianie, a współczesne spalarnie emitują spaliny zawierające dioksyny i furany w takim

stężeniu, jakie występuje w zanieczyszczonym powietrzu miejskim [59]. Wycofanie z produkcji chloroorganicznych środków ochrony roślin i zaprzestanie bielenia papieru chlorem spowodowało znaczne zmniejszenie emisji dioksyn i furanów również z tych procesów. Poważnym problemem pozostaje jednak nadal niekontrolowane spalanie odpadów gospodarczych w piecach domowych. Jest to w tej chwili główne źródło emisji dioksyn do powietrza w Polsce.

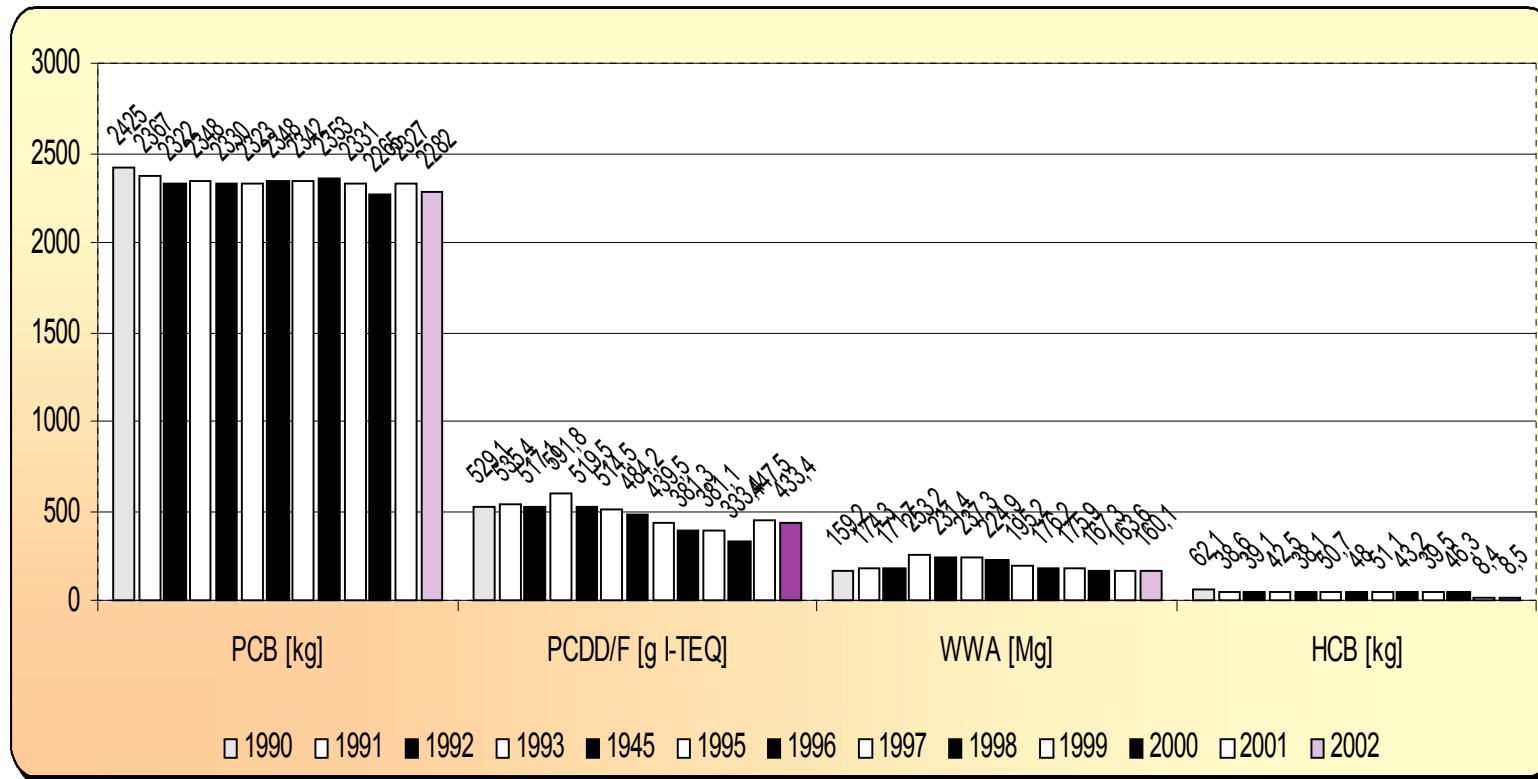
Dane o emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych (dioksyn i furanów, WWA, PCB, HCB) z terenu Polski są corocznie raportowane do EKG ONZ i wykorzystywane w programie EMEP [11]. Jest to europejski program współpracy, realizujący zobowiązania wynikające z Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości. Raporty opracowywane są w Krajowym Centrum Inwentaryzacji Emisji (KCIE) zlokalizowanym w IOŚ. Do roku 1999 stosowano w nich klasyfikację SNAP97, ujmującą źródła emisji w 11 głównych kategoriach. Obecnie są dodatkowo przedstawiane w nowym układzie kategorii źródeł wg klasyfikacji NFR, obejmującej 7 głównych działów z licznymi kategoriami głównymi źródeł. Emisję trwałych zanieczyszczeń organicznych z obszaru Polski, w tym dioksyn i furanów, w latach 1990–2002 ilustruje rys. 2.1.

Emisja PCDD/PCDF z obszaru Polski do powietrza za rok 2002 oszacowana została na 433,4 g I-TEQ. Dominującym źródłem emisji są procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (rys. 2.2). Emisja z tego sektora wyniosła 200,6 g I-TEQ, co stanowi 46,3% emisji całkowitej. Jest to ponad dwukrotnie więcej niż łączna emisja z procesów produkcyjnych (31,8 g I-TEQ) i procesów spalania w przemyśle (45,7 g I-TEQ). W emisji tej znaczący udział mają procesy niekontrolowanego spalania odpadów z gospodarstw domowych. Zapobieganie takim praktykom nie jest jednak proste ze względu na brak uregulowań prawnych i możliwości kontroli, a także niską świadomość ludności co do zagrożeń, jakie niosą ze sobą tego rodzaju działania. Dlatego też konieczne jest podejmowanie działań ukierunkowanych na kontrolę i ograniczanie emisji przede wszystkim z tego sektora.

Emisję dioksyn i furanów z procesów metalurgicznych w 2002 r. oszacowano na 62,76 g I-TEQ (tab. 2.2), co stanowi ok. 14,5 % całkowitej emisji krajowej.

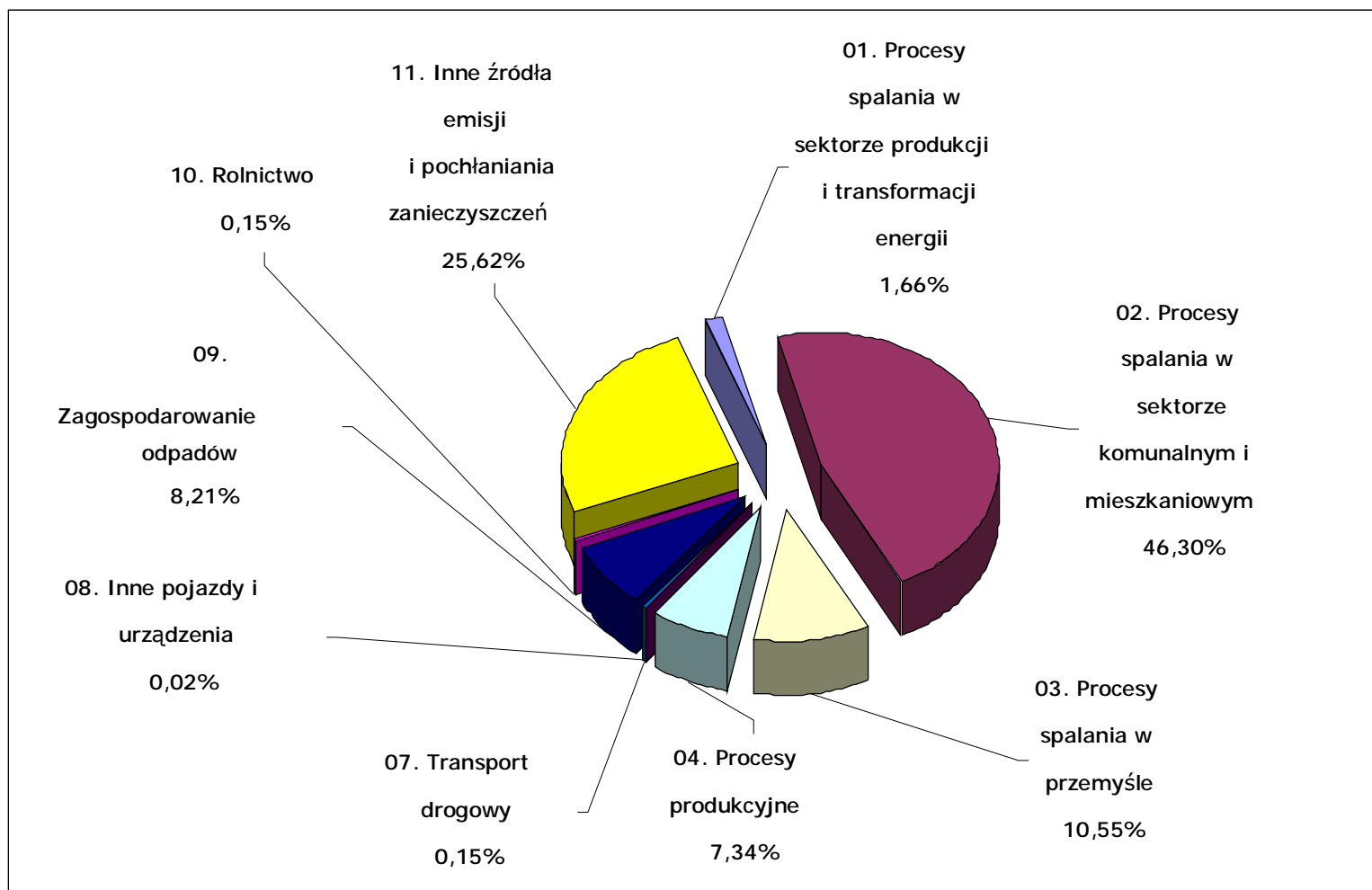
Trzeba jednak podkreślić, że w ciągu ostatniego dziesięciolecia w wyniku zmian gospodarczych, restrukturyzacji przemysłu i wprowadzania nowych technologii, emisja dioksyn i furanów z produkcji metali żelaznych i nieżelaznych została wyraźnie obniżona. Wysokość emisji z sektora metalurgicznego (oszacowanej zgodnie z klasyfikacjami SNAP97 i NFR) w latach 1995–2002 przedstawiono na rys. 2.3. Widoczny na tym wykresie wzrost emisji w 2000 roku wynika przede wszystkim ze wspomnianej już wcześniej zmiany stosowanej klasyfikacji źródeł ze SNAP97 na NFR. Do roku 1999 do sektora metalurgicznego wliczane były: spust surówki, stalownie martenowskie, stalownie konwertorowo-tlenowe, stalownie elektryczne, spiekalnie i produkcja aluminium. Od roku 2000 doliczane są również: wtórna produkcja ołowiu, cynku, miedzi i aluminium. Mimo tej zmiany emisja z roku 2002 oszacowana została na poziomie zbliżonym do roku 1999, a znacznie niższym niż w latach poprzedzających.

Jeżeli chodzi o strukturę emisji z sektora metalurgicznego to największy jest tutaj udział emisji pochodzącej z wtórnej produkcji aluminium. Wiąże się to w znacznym stopniu z użytkowaniem w tym procesie źle oczyszczonego złomu aluminiowego. Duży udział w emisji mają także spiekalnie, spust surówki i stalownie konwertorowo-tlenowe. Emisję dioksyn i furanów w roku 2002 w przemyśle metalurgicznym i przy produkcji koksu (zinwentaryzowaną według kategorii SNAP97) przedstawiono w tabeli 2.2.



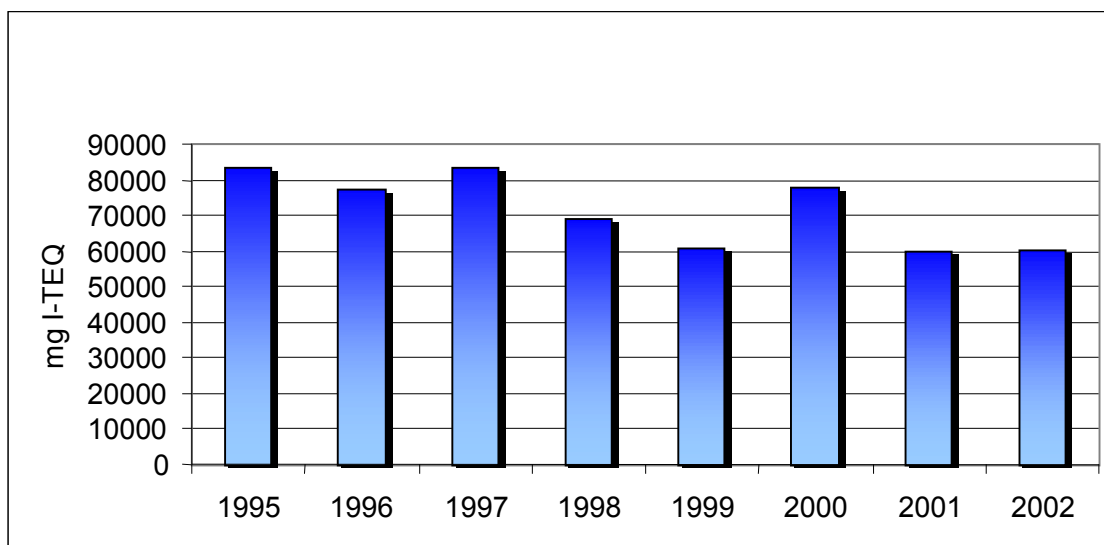
Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 2.1. Roczne emisje TZO do powietrza w latach 1990–2002 z obszaru Polski



Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 2.2. Udział poszczególnych sektorów w całkowitej emisji dioksyn i furanów z obszaru Polski w 2002 r. (według klasyfikacji SNAP97)



Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 2.3. Emisja dioksyn i furanów z sektora metalurgicznego w latach 1995–2002

Tabela 2.2. Emisja dioksyn i furanów z przemysłu metalurgicznego wraz z produkcją koksu w 2002 r.

Źródło emisji	Aktywność [Mg]	Emisja [mg I-TEQ]
Produkcja żelaza i stali		
Spiekalnie	6591,3	9557,4
Produkcja surówki	5296,4	10592,8
Produkcja koksu (systemy ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza /urządzenia dopalające)	8787,9	2636,4
Stalownie martenowskie	7,2	14,4
Stalownie konwertorowo-tlenowe	5799	11598
Stalownie z piecami elektrycznymi	2561,2	5122,4
Produkcja metali nieżelaznych		
Produkcja aluminium (elektroliza)	58,8	117,6
Wtórna produkcja ołowiu	66,5	532
Wtórna produkcja cynku (proste systemy ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza)	12,7	1270
Wtórna produkcja miedzi (miedź konwertorowa)	29,4	0,3
Wtórna produkcja miedzi (pozostałe piece)	69	3450
Wtórna produkcja aluminium (w tym obróbka złomu)	119,1	17865

Źródło: KCIE/IOŚ

2.6. Cele i zakres projektu

Do najważniejszych celów polsko-duńskiego projektu pt. „Redukcja emisji dioksyn z sektora metalurgii w Polsce” należy zaliczyć:

- przeprowadzenie pomiarów emisji przede wszystkim PCDD/PCDF w celu identyfikacji instalacji i branż mających zasadniczy udział w emisji dioksyn i furanów z przemysłu metalurgicznego w Polsce,
- zaktualizowanie wskaźników emisji i na ich podstawie przeprowadzenie szczegółowej inwentaryzacji emisji dioksyn i furanów do powietrza z produkcji metali żelaznych i nieżelaznych,
- przeprowadzenie przeglądów ekologicznych wybranych instalacji w celu opracowania zaleceń odnośnie możliwości ograniczania emisji dioksyn i furanów z sektora metalurgicznego w Polsce,
- wypracowanie zaleceń odnośnie kierunków dalszych działań.

Pierwszym etapem projektu było przeprowadzenie pomiarów rzeczywistych emisji dioksyn i furanów z wybranych instalacji reprezentujących różne procesy stosowane w przemyśle metalurgicznym. Pomiary przeprowadzono w okresie czerwiec – sierpień 2004 r. na dwudziestu instalacjach. Oprócz emisji PCDD/PCDF mierzono także emisję polichlorowanych bifenyli, heksachlorobenzenu, całkowitego węgla organicznego, pyłu (PM_{0,2}), chlorowodoru, fluorowodoru, dwutlenku siarki, dwutlenku węgla, tlenku węgla, tlenków azotu, tlenu oraz 13 metali: Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn.

Następnie w oparciu o zebrane dane pomiarowe przyjęto zaktualizowane wskaźniki emisji dioksyn i furanów z poszczególnych procesów, które wykorzystano przy przeprowadzeniu inwentaryzacji emisji dioksyn i furanów za 2002 r. z sektora metalurgicznego w Polsce, zgodnie z zaleceniami UNEP Chemicals [40].

Jednocześnie dokonano przeglądów ekologicznych na 6 wybranych instalacjach: spiekalni rudy żelaza, instalacji do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym, instalacji do wtórnego wytopienia aluminium w piecu indukcyjnym, instalacji do wtórnego wytopu aluminium w piecu indukcyjnym, instalacji do pierwotnej produkcji cynku z katod cynkowych i instalacji do wtórnej produkcji aluminium. Na ich podstawie, po konsultacjach ekspertów krajowych i zagranicznych z kadrą kierowniczą zakładów, objętych projektem, zaproponowano sposoby redukcji emisji PCDD/PCDF dla poszczególnych instalacji oraz ogólnie dla danego działu sektora metalurgicznego z wykorzystaniem doświadczeń krajów Unii Europejskiej z uwzględnieniem zaleceń zawartych w BREF-ach (dokumentach referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik, opracowanych na potrzeby uzyskania pozwolenia zintegrowanego, w których zawarte informacje nie stanowią zalegalizowanego prawem standardu).

3. ANALIZA EMISJI DIOKSYN Z SEKTORA METALURGICZNEGO

W ramach projektu² przeprowadzono badania, w trakcie których oznaczono stężenia polichlorowanych dibenzodioskyn, dibenzofuranów, bifenyli oraz heksachlorobenzenu w gazach odlotowych z procesów zachodzących w przemyśle metalowym w Polsce w odniesieniu do metalurgii: żelaza i stali, miedzi, aluminium oraz cynku. Pomiary przeprowadzono w okresie od 15.06.2004 r. do 11.08.2004 r. w dwudziestu wybranych instalacjach³. Wyniki analiz chemicznych zamieszczono w tabelach 3.6 i 3.8 jak również w tabeli B w aneksie 2.

Przedmiotem badania było:

- 17 indywidualnych kongenerów PCDD i PCDF wyrażonych jako sumaryczny rezultat w postaci wartości I-TEQ, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN-1948,
- polichlorowane bifenyly (PCB) – jako suma 7 kongenerów wskaźnikowych,
- heksachlorobenzen (HCB),
- dodatkowo oznaczono zawartość całkowitego węgla organicznego, pyłu (PM 0,2), HCl, HF, SO₂, CO₂, CO, NO_x, O₂ oraz 13 metali: Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn.

3.1. Wybór zakładów i instalacji

Przy wyborze zakładów i instalacji starano się, aby w badaniach reprezentowany był każdy proces produkcyjny a badana instalacja stanowiła typowy dla danego procesu przemysłowego standard emisyjny. Proces technologiczny w dniu pomiaru miał być realizowany przy zachowaniu typowych, nominalnych obciążeń i norm produkcyjnych. Poniżej przybliżono te procesy, a w tabeli A w załączniku 2 zestawiono ich krótką charakterystykę.

3.1.1. Hutnictwo żelaza i stali

Są cztery podstawowe procesy realizowane w hutnictwie żelaza i stali.

Spiekanie rud żelaza. Ten proces jest powszechnie znany jako powodujący powstawanie dużych stężeń dioksyn i PCB. Wg danych literaturowych do powietrza w krajach europejskich uwalniane jest 2–4 g I-TEQ/rok.

Produkcja surówki (w wielkich piecach) i produkcja stali (w konwertorach tlenowych). W obu przypadkach stwierdzono względnie niskie stężenie dioksyn, co może być przyczyną obecności większego stężenia SO₂ powodującego zablokowanie reakcji chlorowania związków aromatycznych. Wy tłumaczenie tego zjawiska (jakkolwiek kontrowersyjne) wynika z

² Praca, której wyniki są prezentowane w tym rozdziale, jest również przedmiotem publikacji naukowej skierowanej do: *Environmental Science and Technology*.

³ Wszelkie badania, oznaczenia, obliczenia oraz sprawozdanie końcowe [53] wykonał zespół pracowników Laboratorium Analiz Śladowych Politechniki Krakowskiej (LAŚ/PK), pod kierunkiem dr hab. inż. Adama Grochowalskiego, prof. PK. Pobranie próbek na instalacjach dokonała firma EMIPRO Sp. z o.o z Krakowa stale współpracująca w tym zakresie z Politechniką Krakowską.

mechanizmu tzw. syntezy *de-novo*, w której dioksyny powstają podczas reakcji atomowego chloru z cząsteczkami węgla pierwiastkowego. W większości przypadków dla tych procesów stężenie dioksyn w emisji nie przekracza $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$.

Przetapianie złomu żelaznego i stalowego. Ze względu na obecność dużej zawartości tworzyw sztucznych, farb i powłok, uszczelnień z innych niemetalicznych tworzyw podczas wstępnych operacji termicznych związanych z rozgrzewaniem żelaza i stali następuje silna emisja zanieczyszczeń, wśród których są również dioksyny oraz PCB.

3.1.2. Hutnictwo miedzi

Rozważane są dwa podstawowe procesy realizowane w polskim hutnictwie miedzi omówione poniżej.

Spiekanie i wzbogacanie rudy miedzi – związane jest z poważną emisją SO_2 , który wykorzystywany jest bezpośrednio do produkcji kwasu siarkowego (instalacja SOLINOX). Ze względu na duże stężenie SO_2 – nawet do 250 g/m^3 , powstawanie dioksyn jest nieistotnym ilościowo procesem. Poza tym proces produkcji H_2SO_4 wymaga wielostopniowego wymywania gazów procesowych, stąd usunięcie ewentualnych śladów dioksyn oraz PCB jest bardzo skuteczne. Badania miały na celu potwierdzenie tej teorii.

Odzyskiwanie miedzi z żużla z procesów termicznych wymaga zastosowania różnych dodatków oraz jest procesem wysokotemperaturowym. Tlenek miedzi jest znanym katalizatorem powstawania dioksyn w procesach termicznych.

W obu przypadkach nieznane są wartości stężenia dioksyn, PCB i HCB z tych procesów. Reakcje powstawania dioksyn w tych warunkach są nierozpoznane i tylko pomiary mogą wykazać rzeczywiste wartości ich stężeń.

3.1.3. Hutnictwo aluminium

We wszystkich przypadkach (cztery instalacje) proces termiczny dotyczył przetapiania złomu aluminiowego, a realizowany był w oparciu o różne technologie przetapiania, tj. w piecu indukcyjnym, w piecu gazowym, piecu obrotowym z ogrzewaniem gazowo-olejowym oraz w piecu indukcyjnym ze wstępnym wygrzaniem w celu usunięcia tworzyw sztucznych i powłok dekoracyjnych (puszki aluminiowe do napojów).

3.1.4. Hutnictwo cynku

Badano procesy zachodzące podczas dwóch operacji technologicznych w hutnictwie cynku.

Prażenie rud cynku związane z powstawaniem dużego stężenia SO_2 . Podobnie jak w wypadku rudy miedzi w tym przypadku gazy procesowe zawierają duże stężenie SO_2 co powoduje, że są wykorzystywane do produkcji kwasu siarkowego. Niskie stężenie dioksyn oraz PCB potwierdza teorię o blokowaniu mechanizmu powstawania dioksyn podczas obecności dużego stężenia SO_2 oraz że proces produkcji kwasu siarkowego eliminuje dioksyny z gazów procesowych do wartości śladowych, poniżej $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$.

Przetapianie katod cynkowych w instalacji z piecami indukcyjnymi. W tym procesie stosuje się dodatek chlorku amonowego (NH₄Cl), który jako zawierający chlor może stanowić potencjalne źródło powstawania dioksyn.

3.1.5. *Badane instalacje*

W badaniach wykorzystano 20 instalacji, co do których uzyskano zgodę na wykonanie pomiarów w strumieniu gazów odlotowych. W niniejszym raporcie w odniesieniu do tych instalacji – ze względu na konieczność zachowania poufności – nie zamieszczono zarówno nazwy urządzenia jak i nazwy firmy. W tabeli 3.1 zestawiono instalacje objęte badaniami wraz z nadanym im numerem identyfikacyjnym w celu ułatwienia korzystania z uzyskanych wyników pomiarów prezentowanych w tabelach 3.6–3.9 jak również w aneksie 2.

Tabela 3.1. Zestawienie badanych instalacji

Badana instalacja i przypisany jej numer identyfikacyjny	
1. Odlewnia żeliwa – żeliwiak z zimnym dmuchem wzbogaconym w tlen	11. Przetapianie złomu aluminium – piec gazowy
2. Spiekalnia rud żelaza	12. Przetapianie złomu aluminium – piec indukcyjny
3. Wzbogacanie rudy miedzi	13. Prażenie rudy cynku (produkcja blendy Zn) utylizacja gazów w produkcji H ₂ SO ₄
4. Wytop miedzi (produkcja H ₂ SO ₄)	14. Przetapianie katod cynkowych – piece indukcyjne
5. Wytop miedzi (odmiedziowanie żuźla)	15. Przetapianie złomu stalowego – produkcja stali w piecu łukowym**
6. Wytop miedzi (produkcja H ₂ SO ₄)	16. Produkcja surówki w wielkim piecu
7. Odlewnia żeliwa – żeliwiak z gorącym dmuchem*	17. Produkcja stali w konwertorze tlenowym
8. Odlewnia staliwa – elektryczny piec łukowy	18. Odlewnia żeliwa – gazowy piec obrotowy
9. Przetapianie złomu aluminium – piec indukcyjny	19. Spiekalnia rud żelaza
10. Przetapianie puszek aluminiowych – piec obrotowy	20. Przetapianie złomu stalowego – produkcja stali w piecu łukowym**

Źródło: LAŚ/PK

* Pomiary wykonane za systemem ograniczania emisji zanieczyszczeń do powietrza; wykonanie pomiarów przed tym systemem było niemożliwe.

** Pomiary zostały wykonane na wtórnych gazach odlotowych, gdyż z powodów technicznych nie było możliwości wykonania pomiarów na głównym strumieniu gazów odlotowych z pieca łukowego.

3.2. Metodologia poboru próbek i analiz

3.2.1. Opis metodyki oznaczania PCDD i PCDF

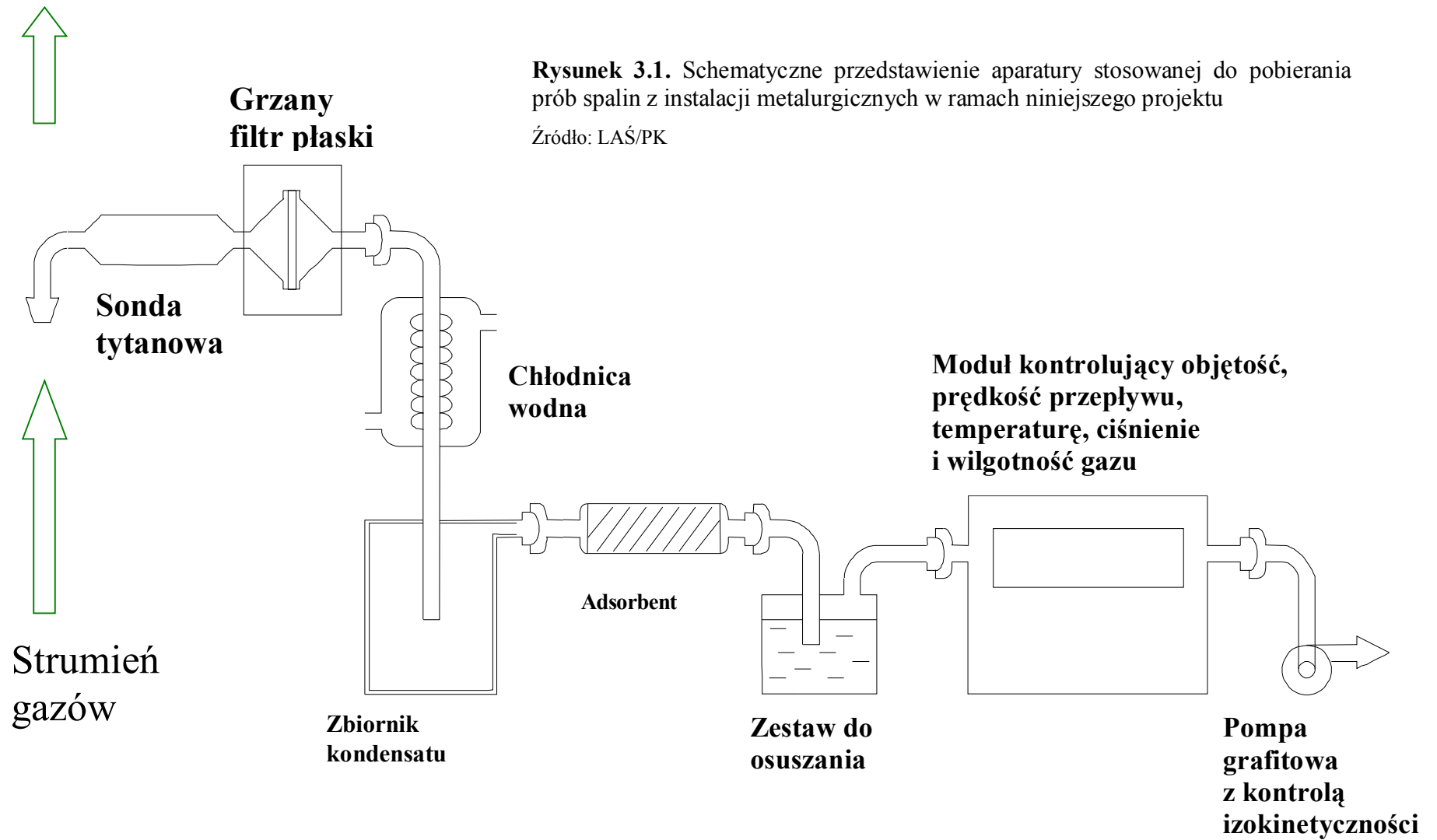
Polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD) i polichlorowane dibenzofurany (PCDF) pobierano na filtr z włókien kwarcowych (frakcja pyłowa) osadzonych na spiekach szklanych oraz po odfiltrowaniu frakcji stałej, na sorbencie stałym – pianka poliuretanowa (frakcja gazowa) w sposób izokinetyczny za pomocą EMIOTEST 2594 z podgrzewaniem komory filtracyjnej. Ponadto pobierano kondensat wodny wykroplony po wychłodzeniu strumienia spalin. Schemat aparatury przedstawiono na rys. 3.1.

Przygotowanie próbek wykonano według procedur⁴ opartych na technikach ekstrakcji w układzie ciecz-ciało stałe oraz technikami wielostopniowej chromatografii cieczowej. Do próbek popiołów osadzonych na uprzednio spreparowanym filtrze z włókien kwarcowych, oraz sorbentów i kondensatu wodnego wprowadzono substancje wzorcowe zgodne z normą EN-1948 [25], będące mieszaninami znaczonych stabilnymi izotopami ¹³C, 2,3,7,8-PCDD i PCDF oraz ³⁷Cl–2,3,7,8-TCDD. Substancje te wprowadzono jako wzorce wewnętrzne celem obliczenia odzysku analitu po długotrwałym, ponad 6-godzinnym poborze próby oraz złożonym i czasochłonnym procesie przygotowania próbek do analiz ilościowych. Do badań analitycznych zastosowano opracowaną i sprawdzoną procedurę analityczną, będącą modyfikacją standardowych procedur stosowanych w oznaczaniu próbek gazów, pyłów, popiołów i innych substancji pochodzących z procesów spalania odpadów i innych procesów termicznych. Próbkę umieszczano w aparatach Soxhleta i ekstrahowane toluenem. Ekstrakty oczyszczano technikami preparatywnej chromatografii cieczowej. Przed analizą instrumentalną próbkę doprowadzano do właściwej objętości (50–500 µl) stosując nonan jako rozpuszczalnik. Analizy wykonywano techniką chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrią masową z podwójną fragmentacją badanej cząsteczki przy wykorzystaniu urządzeń typu Finnigan MAT GCQplus GC-MS/MS. Odzysk analitu obliczano w oparciu o wprowadzone do próbek przed ekstrakcją wzorce znaczone izotopowo ¹³C-PCDD, ¹³C-PCDF.

3.2.2. Obliczanie stężenia HCB oraz kongenerów PCDD/PCDF i PCB

Obliczanie stężeń kongenerów PCDD i PCDF, kongenerów wskaźnikowych PCB oraz HCB w badanych próbkach prowadzono w oparciu o pomiar sygnałów analitycznych (wysokości lub pól powierzchni integrowanych pików), których czas retencji odpowiadał substancjom wzorcowym, w tym również ¹³C-PCDD/PCDF/PCB/HCB. Wybór pomiaru pola powierzchni pików lub jego wysokości był zależny od jakości uzyskanego sygnału analitycznego. W oznaczaniu dioksyn i PCB techniką GC-HRMS lub GC-MS/MS zaleca się wykonywanie obliczeń z wykorzystaniem pomiaru wysokości pików. W przeprowadzonych międzynarodowych porównaniach

⁴ Opracowanych przez dr hab. inż. Adama Grochowalskiego, prof. PK, z Laboratorium Analiz Śladowych Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej i opublikowanych w Zeszytach Naukowych Politechniki Krakowskiej.



Rysunek 3.1. Schematyczne przedstawienie aparatury stosowanej do pobierania prób spalin z instalacji metalurgicznych w ramach niniejszego projektu

Źródło: LAŚ/PK

międzylaboratoryjnych (1996–2004) wykazano, że pomiar pól powierzchni integrowanych pików obarczony jest większym błędem przypadkowym niż pomiar ich wysokości. Obliczenia stężeń dioksyn i PCB prowadzono w oparciu o pomiar wysokości pików substancji oznaczanej.

Masy oznaczanego kongeneru m_i w próbce badanej określano na podstawie następującego algorytmu: objętość końcową ekstraktu próbki badanej, nastrzykiwanego na kolumnę chromatograficzną obliczano w oparciu o wprowadzony wzorzec strzykawkowy, którym był roztwór ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD. Ściśle odmierzoną objętość tego roztworu wprowadzano do oczyszczonego ekstraktu próbki przed jego odparowaniem do 20 μl . Dokładną objętość ekstraktu końcowego V_{EK} obliczano ze wzoru (3.1):

$$V_{EK} = \frac{H_{37-WZ} \times V_{EK}^{IN} \times V_{37-WZ}}{H_{37-EK} \times V_{37-WZ}^{IN}} \quad (3.1)$$

gdzie:

V_{EK} - objętość końcowa ekstraktu próbki badanej [μl],

V_{EK}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę końcowego ekstraktu próbki badanej [μl],

V_{37-WZ}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę roztworu wzorca strzykawkowego,
 ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD (μl),

V_{37-WZ} - objętość roztworu wzorca strzykawkowego ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD wprowadzonego do ekstraktu próbki badanej przed odparowaniem do objętości końcowej [μl],

H_{37-WZ} - wysokość pików ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD w roztworze wzorca strzykawkowego,

H_{37-EK} - wysokość pików ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD w końcowym ekstrakcie próbki badanej.

Wartość odzysku analitu obliczano w odniesieniu do sygnałów otrzymanych od wzorca wewnętrznego. Obliczenia prowadzono w oparciu o pomiar wysokości pików substancji znaczonej izotopami ^{13}C , wprowadzonych do próbek przed rozpoczęciem procedur analitycznych w odniesieniu do wartości otrzymanych dla substancji wzorcowych ^{13}C -PCDD, ^{13}C -PCDF i ^{13}C -PCB. Substancje te stosowano również do kalibrowania urządzeń chromatograficznych oraz oceny sprawności kolumn, a także sprawdzenia liniowości odpowiedzi detektora. Obliczenie poziomu odzysku R_{Vi} prowadzono w oparciu o wzór (3.2):

$$R_{Vi} = \frac{H_{13-i} \times C_{13-WZi} \times V_{EK} \times V_{13-WZ}^{IN}}{H_{13-WZi} \times m_i^{13} \times V_{EK}^{IN}} \times 100\% \quad (3.2)$$

gdzie:

R_{Vi} - poziom odzysku analitu [%],

H_{13-i} - wysokość pików poszczególnych kongenerów wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB w próbce,

H_{13-WZi} - wysokość pików poszczególnych kongenerów wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB w roztworze wzorcowym mieszaniny kalibracyjnej,

- C_{13-WZi} - stężenie poszczególnych kongenerów wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB, w roztworze wzorcowym mieszaniny kalibracyjnej [pg/ μl],
- V_{EK} - objętość końcowa ekstraktu próbki badanej [μl] obliczona wg wzoru (3.1),
- V_{EK}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę końcowego ekstraktu próbki badanej [μl],
- V_{13-WZ}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę roztworu mieszaniny kalibracyjnej wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB [μl],
- m_i^{13} - masa poszczególnych kongenerów wzorca wewnętrznego ^{13}C -PCDD/PCDF/PCB wprowadzonego do badanej próbki [pg].

Masy m_i poszczególnych kongenerów obliczono ze wzoru (3.3), korzystając z pomiaru wysokości pików.

$$m_i = \frac{H_{ANi} \times C_{AN-WZi} \times V_{EK} \times V_{AN-WZ}^{IN}}{H_{AN-WZi} \times m_{PR} \times R_{Vi} \times V_{EK}^{IN}} \times 100\% \quad (3.3)$$

gdzie:

- m_i - masa i-tego kongeneru [w pg/g lub odpowiednio w ng/kg] próbki,
- m_{PR} - masa próbki w [g],
- H_{ANi} - wysokość pików oznaczanego kongeneru w końcowym ekstrakcie próbki,
- H_{AN-WZi} - wysokość pików odpowiedniego kongeneru w mieszaninie wzorcowej naturalnych PCDD/PCDF/PCB,
- C_{AN-WZi} - stężenie oznaczanego kongeneru w mieszaninie wzorcowej naturalnych PCDD/PCDF/PCB [pg/ μl],
- V_{EK} - objętość końcowa ekstraktu próbki badanej [μl], obliczona wg wzoru (3.1),
- V_{EK}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę końcowego ekstraktu próbki badanej [μl],
- V_{AN-WZ}^{IN} - objętość nastrzyku na kolumnę roztworu mieszaniny wzorca naturalnych PCDD/PCDF/PCB [μl],
- R_{Vi} - poziom odzysku i-tego kongeneru [%], obliczony wg wzoru (3.2).

W ten sposób obliczono masę każdego spośród 17 kongenerów PCDD/PCDF i 12 kongenerów PCB (tab. 3.2) w badanej próbce. We wszystkich przypadkach wynik analizy podawany jest w odniesieniu do sumarycznego, masowego poziomu toksyczności próbki (wyrażony w I-TEQ) w odniesieniu do 1 m³ spalin w warunkach umownych i dla rzeczywistej zawartości O₂.

3.2.3. Obliczanie sumarycznej wartości równoważnika toksyczności dla PCDD/PCDF

Obliczenie poziomu toksyczności analizowanej próbki, wyrażonego jako wartość międzynarodowego równoważnika toksyczności (I-TEQ), prowadzi się wykorzystując międzynarodowy współczynnik równoważnikowy toksyczności 2,3,7,8-TCDD, tzw. I-TEF. I-TEQ oblicza się na podstawie wyników

analiz chemicznych stężeń masowych wszystkich kongenerów PCDD i PCDF posiadających atomy chloru w położeniach 2,3,7 i 8. Wartość liczbową I-TEQ jest sumą wartości cząstkowych, otrzymanych z pomnożenia wyniku analitycznego stężenia pojedynczego kongeneru przez odpowiednią wartość I-TEF. Wartości liczbowe tych współczynników zestawiono w tabeli 3.3. Z wartości tej można określić potencjalną toksyczność spalin w odniesieniu do dioksyn. We wszystkich aktualnie obowiązujących regulacjach prawnych odnośnie zawartości dioksyn ich masę wyraża się sumarycznie w ng I-TEQ/m³. W tym zakresie obowiązuje norma UE EN-1948 [25] oraz odpowiednie przepisy i rozporządzenia wspólnotowe.

Tabela 3.2. Wykaz badanych kongenerów*

Kongenery PCDD I	Kongenery PCDF II	Kongenery WHO-PCB III	Wskaźnikowe kongenery PCB IV
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDF	PCB 77	PCB 28
1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF	PCB 81	PCB 52
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	PCB 105	PCB 101
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	PCB 114	PCB 118**
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	PCB 118**	PCB 138
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF	PCB 123	PCB 153
OCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDF	PCB 126	PCB 180
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	PCB 156	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	PCB 157	
	OCDF	PCB 167	
		PCB 169	
		PCB 189	

* Kongenery dioksyn (PCDD/PCDF), czyli polichlorowanych dibenzodioksyn – kolumna I i polichlorowanych dibenzofuranów – kolumna II oraz non-ortokoplanarnych i mono-ortokoplanarnych PCB (tzw. WHO-PCB) – kolumna III i wskaźnikowych PCB – kolumna IV.

** Na przykład, kongener PCB oznaczony numerem IUPAC 118 jest jednym ze 209 kongenerów PCB (od monochlorobifenylu do dekachlorobifenylu) o nazwie 2,3',4,5,5'-pentachlorobiphenyl.

Obliczenie wartości masowej I-TEQ prowadzi się wg wzoru 3.4:

$$I - TEQ = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \times I - TEF_i) \quad (3.4)$$

gdzie:

I-TEQ – międzynarodowy równoważnik toksyczności badanej próbki wyrażony w jednostkach masowych [zwykle w ng lub pg], wyliczany tylko dla PCDD/PCDF

m_i – masa i-kongeneru PCDD i PCDF (patrz tabela 3.2) [w ng lub pg],

$I-TEF_i$ – międzynarodowy współczynnik równoważnikowy toksyczności 2,3,7,8-TCDD dla i-kongeneru PCDD i PCDF (wg tabeli 3.3).

Tabela 3.3. Zestawienie poszczególnych kongenerów PCDD/PCDF i odpowiadające im wartości międzynarodowego współczynnika równoważnikowego toksyczności I-TEFi (wg NATO CCMS i UE-EN-1948) – ustalone i stosowane głównie dla procesów termicznych

PCDD i-kongener	Wartość współczynnika I-TEFi	PCDF i-kongener	Wartość współczynnika I-TEFi
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0,5	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0,5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0,05
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0,1	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0,1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0,1	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0,01	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0,1
OCDD	0,001	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01
		1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01
		OCDF	0,001

3.2.4. Obliczanie sumarycznej wartości równoważnika toksyczności dla PCB

Wszystkie kongenery PCB oznaczano w tej samej próbce co PCDD/PCDF. Zastosowana metoda pomiaru była dokładnie taka sama jak podano w podrozdziale 3.2.1. Jednak istnieją pewne różnice w procedurach oczyszczania próbek w celu wydzielenia grup kongenerów PCB. Kongenery PCB dzielą się na dwie grupy jak pokazano w tab. 3.2. Pierwszą grupę – tak zwane „WHO-PCB”, nazywane także „non-ortokoplanarnymi i mono-ortokoplanarnymi kongenerami” – tworzy 12 wybranych kongenerów PCB. Druga grupa to tak zwane „wskaźnikowe PCB” wyznaczone przez 7 wybranych kongenerów PCB.

Tabela 3.4. Stężenie sumy PCB obliczone w próbce pobranej z instalacji nr 2 w odniesieniu do spalin w warunkach umownych i rzeczywistej zawartości O₂

Nr	Kongener wskaźnikowy PCB	stężenie masy i-kongeneru PCB [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
Stężenie Σ PCB [ng/m ³]		75,16

Źródło: LAŚ/PK

W celu wyznaczenia stężenia sumy PCB stosuje się „wskaźnikowe PCB”. Obliczone stężenia sumy PCB w gazach odlotowych z 20 badanych instalacji zestawiono w kolumnie 5 tabeli 3.6. W tabeli 3.4 zamieszczono jako przykład sposób obliczania stężenia sumy PCB wyrażonego jako suma stężeń masy 7 wybranych kongenerów wskaźnikowych PCB – podanymi w tab. 3.2. – oznaczonych w próbce pobranej z instalacji nr 2 w odniesieniu do spalin w warunkach umownych i w rzeczywistej zawartości O₂.

Obliczanie wartości masowej WHO-TEQ prowadzi się wg wzoru 3.5:

$$WHO - TEQ = \sum_{i=12}^{i=1} (m_j \times TEF_j) \quad (3.5)$$

gdzie:

WHO-TEQ - równoważnik toksyczności badanej próbki wyrażony w jednostkach masowych [ng], według WHO, wyliczany tylko dla kongenerów WHO-PCB,

m_j - masa j-kongeneru WHO-PCB (patrz tabela 3.2) [ng],

TEF_j - współczynnik równoważnikowy toksyczności 2,3,7,8-TCDD dla j-kongeneru WHO-PCB (wg tabeli 3.5).

Tabela 3.5. Zestawienie kongenerów WHO-PCB i odpowiadające im wartości współczynnika równoważnikowego toksyczności TEF_j – ustalony i stosowany głównie w celu analizy żywności.

WHO-PCB j-kongener	Wartość współczynnika TEF _j	WHO-PCB j-kongener	Wartość współczynnika TEF _j
PCB77	0,0001	PCB126	0,1
PCB81	0,00001	PCB156	0,0005
PCB105	0,0001	PCB157	0,0005
PCB114	0,0005	PCB167	0,00001
PCB118	0,0001	PCB169	0,01
PCB123	0,0001	PCB189	0,001

3.2.5. Obliczanie łącznego równoważnika toksyczności

Łączna wartość masowa PCDD/PCDF i PCB stanowi sumę I-TEQ, obliczonego ze wzoru (3.4), i WHO-TEQ, obliczonego ze wzoru (3.5),:

$$\sum TEQ = I - TEQ + WHO - TEQ \quad (3.6)$$

Łączne wartości Σ TEQ [wyrażone w ng/m³] zestawiono w tabeli 3.6.

3.2.6. Walidacja metod

Walidację metod oznaczania dioksyn w próbkach spalin i gazów odlotowych wykonano w oparciu o specjalnie przygotowane, wzorcowe próbki popiołu. Precyzję oznaczenia uznawano za zadowalającą, jeżeli wartość względnego odchylenia standardowego dla pojedynczego pomiaru nie była większa niż 10% dla 2,3,7,8-TCDD i TCDF. Dla OCDD i OCDF wartość ta być musi mniejsza od 20%.

Dla metody oznaczania popiołów względne odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru dla 2,3,7,8-TCDD wynosiło 6% a dla 2,3,7,8-TCDF 10%. Dla OCDD wartość odchylenia standardowego pojedynczego pomiaru nie przekraczała 15% a dla OCDF 20%. Wartości średnie obliczono z ośmiu niezależnie przeprowadzonych oznaczeń wzorcowej próbki popiołu.

Oznaczenia próbek popiołu prowadzono w ściśle tych samych warunkach przy stosowaniu tych samych partii produkcyjnych odczynników i rozpuszczalników. Wszystkie analizy wykonywano techniką GC-MS/MS przy zastosowaniu automatycznego podajnika próbek (tzw. autosamplera). Precyzję dozowania przy użyciu tego urządzenia obliczono na $\pm 2\%$ w oparciu o serię 20 analiz, wstrzykując porcje 2 μl substancji wzorcowej 2,3,7,8-TCDD o stężeniu 10 $\text{pg}/\mu\text{l}$, przy otrzymanej wartości sygnału do szumu $S/N \geq 65$.

Czułość metody była akceptowana, jeżeli granica wykrywalności jest na poziomie umożliwiającym wykrycie każdego spośród siedemnastu 2,3,7,8-chloropodstawionych PCDD i PCDF oraz dwunastu koplanarnych i mono-orto PCB. W przypadku badanej próbki popiołu poziom wykrywalności dla 2,3,7,8-TCDD wynosił 1 ng/kg . Dla OCDD i OCDF poziom wykrywalności wynosił 5 ng/kg . W tym celu zastosowano sztucznie przygotowane próbki piasku pozbawione śladów dioksyn i PCB.

Granice oznaczalności metody L_{ODi} obliczano dla przypadku, gdy stosunek sygnału do szumu $S/N = 3$. W przypadku, gdy w badanej próbce wystąpił sygnał poniżej tej wartości lub nie stwierdzano obecności piku oznaczanego kongeneru, poziom wykrywalności obliczano w oparciu o wzór (3.7).

$$L_{ODi} = \frac{H_N \times C_{AN-WZ_i} \times V_{EK}}{H_{AN-WZ_i} \times m_{PR} \times R_{Vi}} \times 300 \quad (3.7)$$

gdzie:

L_{ODi} - poziom wykrywalności i-tego kongeneru PCDD, PCDF lub PCB [pg/g],

H_N - średnia wartość sygnałowa szumu, mierzona jako stosunek pik-dolina międzyszczytowa w obszarze czasu retencji analitu,

C_{AN-WZi} - stężenie i-tego kongeneru w roztworze wzorcowym mieszaniny kalibracyjnej [$\text{pg}/\mu\text{l}$],

V_{EK} - objętość końcowa ekstraktu próbki badanej [μl],

H_{AN-WZi} - wysokość piku analitu w roztworze wzorcowym mieszaniny kalibracyjnej,

m_{PR} - masa próbki [g],

R_{Vi} - poziom odzysku analitu [%], obliczony wg wzoru (3.2).

Dla próbek gazowych wynik analizy odnoszono do 1 m^3 gazu w odniesieniu do warunków umownych (tzn. skorygowanych do temperatury 273K i ciśnienia 0,1 MPa).

3.3. Uzyskane wyniki

Wyniki oznaczania stężeń PCDD/PCDF, PCB i HCB oraz odpowiadające im wartości emisji oraz współczynniki emisji zestawiono odpowiednio w tab. 3.6 i tab. 3.7. Dodatkowe dane na temat emisji PCDD/PCDF i PCB z badanych instalacji zamieszczono w tabeli B w aneksie 2. Wartości stężeń metali oraz odpowiadające im wartości emisji jak również współczynniki emisji zestawiono w tabelach 3.8 i 3.9.

Tabela 3.6. Stężenia PCDD/PCDF, PCB i HCB w gazach odlotowych z 20 instalacji przemysłu metalurgicznego badanych w Polsce w okresie czerwiec-sierpień 2004. Wartości podano w ng/m³ dla spalin w warunkach umownych i rzeczywistej zawartości O₂

Nr instalacji	Stężenie w gazach odlotowych					
	PCDD/PCDF [ng I-TEQ/m ³]	PCB [ng WHO-PCB TEQ/m ³]	łącznie [ng TEQ /m ³]*	ΣPCB [ng/m ³]**	HCB [ng/m ³]	O ₂ [% objętości]
1	2	3	4	5	6	7
1	0,0240	0,0004	0,0244	2,935	12	19,5
2	1,2714	0,0481	1,3195	75,16	1491	13,1
3	0,0774	0,0043	0,0817	2,806	1,391	18,2
4	0,0101	0,0009	0,011	0,269	17,05	9
5	0,0025	0,0004	0,0029	12,74	3,691	19,2
6	0,0028	0,0035	0,0063	0,211	1,57	10,3
7	1,1757	0,1614	1,3371	947,8	140,2	18,8
8	0,0042	0,0025	0,0067	34,19	4,608	20,9
9	0,5809	0,0546	0,6355	0,417	17,51	20,7
10	0,0314	0,0034	0,0348	4,169	10,87	17,4
11	0,1259	0,0115	0,1374	10,09	12,25	20
12	0,1185	0,0086	0,1271	112,1	22,69	20,3
13	0,0175	0,0002	0,0177	1,257	4,415	8,8
14	0,006	0,0003	0,0063	36,15	7,814	20,9
15***	0,0035	0,0019	0,0054	1208	7,822	19,8
16	0,0029	0,0002	0,0031	1,328	0,304	18
17	0,0177	0,0008	0,0185	5,311	1,941	17,9
18	0,0024	0,0011	0,0035	1,904	0,472	13,6
19	1,0539	0,0464	1,1003	278,8	613,1	17,4
20***	0,0539	0,0272	0,0811	108,4	51,58	20,4

Źródło: LAŚ/PK

* Wartość łączna (Σ TEQ) stanowi sumę wartości podanych w kolumnie 2 i 3 wyliczona zgodnie ze wzorem 3.6 i jest wyrażona jako suma: PCDD/PCDF [ng I-TEQ/m³] wyliczonych ze wzoru 3.4 i PCB [ng WHO-TEQ/m³] wyliczonych ze wzoru 3.5.

** ΣPCB liczono jako sumę stężeń masowych wszystkich 7 „wskaźnikowych kongenerów” PCB podanych w tab. 3.2.

*** Pomiary zostały wykonane na wtórnych gazach odlotowych, gdyż z powodów technicznych nie było możliwości wykonania pomiarów na głównym strumieniu gazów odlotowych z pieca łukowego.

Tabela 3.7. Wartości emisji i współczynników emisji dla PCDD/PCDF, sumy PCB i HCB z 20 instalacji metalurgicznych w Polsce

Nr instalacji	Emisja PCDD/PCDF [µg I-TEQ/h]	Emisja PCDD/PCDF [g I-TEQ/rok]	Wskaźnik emisji PCDD/PCDF [µg I-TEQ/Mg produktu]	Emisja ΣPCB [µg/h]	Emisja ΣPCB [g/rok]	Wskaźnik emisji ΣPCB [µg/Mg produktu]	Emisja HCB [µg/h]	Emisja HCB [g/rok]	Wskaźnik emisji HCB [µg/Mg produktu]
1	0,414	0,0015	0,059	50,7	0,178	7,239	207	0,729	29,60
2	197,8	1,474	1,099	11698	87,2	64,99	232119	1729	1290
3	1,966	0,0075	0,007	71,2	0,271	0,237	35,3	0,134	0,118
4	1,577	0,0130	0,005	42,4	0,349	0,141	2690	22,14	8,966
5	0,358	0,0018	0,004	1824	9,122	22,81	529	2,644	6,609
6	0,248	0,0016	0,002	18,69	0,121	0,187	139,3	0,906	1,393
7	14,38	0,0449	4,109	11590	36,16	3312	1715	5,350	489,9
8	0,563	0,0018	0,030	4581	14,66	247,6	617	1,976	33,37
9	12,97	0,0778	8,649	9,31	0,056	6,210	391	2,346	260,7
10	0,236	0,0016	0,337	31,3	0,219	44,70	81,6	0,571	116,5
11	4,218	0,0211	1,687	338,2	1,691	135,3	410	2,051	164,1
12	0,610	0,0040	3,052	577,5	3,754	2888	116,9	0,760	584,3
13	0,239	0,0017	0,012	17,15	0,120	0,857	60,2	0,422	3,012
14	0,180	0,0012	0,018	1085,3	7,055	108,5	235	1,525	23,46
15*	2,740	0,0199	0,020	945647	6856	6755	6123	44,39	43,74
16	2,086	0,0147	0,014	955,3	6,728	6,369	219	1,543	1,460
17	2,409	0,0040	0,016	722,8	1,196	4,819	264	0,437	1,761
18	0,021	0,0001	0,017	16,47	0,115	13,72	4,078	0,029	3,398
19	542,4	4,123	1,466	143519	1091	387,9	315537	2398	852,8
20*	93,55	0,6548	0,624	188129	1317	1254	89516	626,6	596,8

Źródło: LAŚ/PK

* pomiarami objęto tylko wtórne gazy odlotowe

Tabela 3.8. Stężenie metali w gazach odlotowych z 20 badanych instalacji [wartości podano w mg/m³ dla spalin w warunkach umownych i rzeczywistej zawartości O₂]

Numer instalacji	Stężenie poszczególnych substancji w gazach odlotowych w badanych instalacjach												
	Hg	Cd	Tl	Sb	As	Pb	Cr	Co	Cu	Mn	Ni	V	Sn
1	0,000347	0,000680	0,000094	0,002819	0,000954	0,023928	0,014313	0,000549	0,060289	0,860241	0,007229	0,003108	0,009976
2	0,012647	0,008090	0,004953	0,000991	0,000405	0,868459	0,004045	0,000908	0,052669	0,041772	0,002477	0,000883	0,000173
3	0,001326	0,002246	0,004926	0,001666	0,003093	3,458914	0,014705	0,010359	7,924717	0,121189	0,010648	0,071931	0,000551
4	0,000397	0,000073	0,000436	0,000823	0,003247	0,085128	0,000261	0,000223	0,009728	0,000581	0,000426	0,000082	0,000431
5	0,000055	0,000297	0,000426	0,000520	0,000624	0,041174	0,000362	0,000426	0,005500	0,002230	0,000332	0,000015	0,000198
6	0,000011	0,000106	0,000366	0,000509	0,000037	0,000175	0,000377	0,001485	0,001485	0,001114	0,000743	0,000034	0,000217
7	0,026904	0,011883	0,012417	0,176779	0,002443	1,608903	0,035383	0,003872	0,080111	4,551660	0,011349	0,008946	0,118031
8	0,000061	0,000061	0,000121	0,000594	0,000938	0,001417	0,000405	0,000108	0,002361	0,001889	0,000209	0,000061	0,000067
9	0,000404	0,000063	0,000005	0,000231	0,000086	0,003854	0,000349	0,000008	0,000998	0,000907	0,000172	0,000077	0,000091
10	0,000584	0,000079	0,000009	0,000262	0,000084	0,004394	0,000393	0,000013	0,001122	0,001215	0,000795	0,000037	0,000196
11	0,000560	0,000348	0,000010	0,000280	0,000137	0,004913	0,000373	0,000010	0,000572	0,000442	0,000205	0,000031	0,000081
12	0,000974	0,000276	0,000012	0,000515	0,000207	0,005527	0,000879	0,000088	0,011117	0,004585	0,000113	0,000170	0,001256
13	0,001767	0,000242	0,000047	0,001351	0,001351	0,002251	0,000520	0,000045	0,002598	0,001299	0,000416	0,000009	0,000260
14	0,000011	0,000179	0,003324	0,000464	0,000090	0,001055	0,000417	0,000026	0,000396	0,011607	0,000528	0,000016	0,000164
15*	0,000541	0,004795	0,000024	0,000752	0,001133	0,030556	0,000799	0,000033	0,001786	0,004842	0,000259	0,000033	0,000799
16	0,000556	0,000240	0,000064	0,001054	0,001827	0,001932	0,000761	0,000059	0,001288	0,000345	0,000644	0,000088	0,000170
17	0,000056	0,004501	0,000098	0,001829	0,001013	0,143046	0,002954	0,000464	0,014487	0,159081	0,001969	0,000450	0,002110
18	0,001020	0,000189	0,000077	0,004287	0,002624	0,031555	0,011662	0,000266	0,006860	0,126050	0,001372	0,000943	0,005145
19	0,001469	0,036179	0,001535	0,001052	0,000592	0,628197	0,000482	0,000132	0,019624	0,004824	0,000395	0,000241	0,000175
20*	0,001879	0,004352	0,000119	0,002571	0,002037	0,105426	0,003363	0,000119	0,007121	0,039757	0,000870	0,000138	0,003363

Źródło: LAŚ/PK

* pomiarami objęto tylko wtórne gazy odlotowe

Tabela 3.9. Wskaźniki emisji oznaczonych metali z 20 badanych instalacji

Nr instalacji	Wskaźniki emisji [g/Mg produktu]												
	Hg	Cd	Tl	Sb	As	Pb	Cr	Co	Cu	Mn	Ni	V	Sn
1	0,00085	0,00166	0,00023	0,00690	0,00234	0,05856	0,03503	0,00134	0,14755	2,10536	0,01769	0,00761	0,02442
2	0,01365	0,00873	0,00535	0,00107	0,00044	0,93746	0,00437	0,00098	0,05685	0,04509	0,00267	0,00095	0,00019
3	0,00011	0,00019	0,00041	0,00014	0,00026	0,29097	0,00124	0,00087	0,66664	0,01019	0,00090	0,00605	0,00005
4	0,00021	0,00004	0,00023	0,00043	0,00170	0,04447	0,00014	0,00012	0,00508	0,00030	0,00022	0,00004	0,00023
5	0,00010	0,00053	0,00076	0,00092	0,00111	0,07301	0,00064	0,00076	0,00975	0,00395	0,00059	0,00003	0,00035
6	0,00001	0,00009	0,00032	0,00045	0,00003	0,00016	0,00033	0,00132	0,00132	0,00099	0,00066	0,00003	0,00019
7	0,09327	0,04120	0,04305	0,61287	0,00847	5,57786	0,12267	0,01342	0,27774	15,78001	0,03935	0,03101	0,40920
8	0,00063	0,00063	0,00125	0,00611	0,00966	0,01459	0,00417	0,00111	0,02431	0,01945	0,00215	0,00063	0,00069
9	0,00603	0,00095	0,00008	0,00346	0,00129	0,05764	0,00522	0,00012	0,01492	0,01356	0,00258	0,00115	0,00136
10	0,00622	0,00085	0,00010	0,00279	0,00090	0,04676	0,00418	0,00013	0,01194	0,01293	0,00846	0,00040	0,00209
11	0,00736	0,00458	0,00013	0,00368	0,00180	0,06458	0,00490	0,00013	0,00752	0,00580	0,00270	0,00041	0,00106
12	0,02507	0,00712	0,00031	0,01326	0,00534	0,14234	0,02265	0,00226	0,28631	0,11808	0,00291	0,00437	0,03235
13	0,00120	0,00016	0,00003	0,00092	0,00092	0,00153	0,00035	0,00003	0,00176	0,00088	0,00028	0,00001	0,00018
14	0,00003	0,00054	0,01002	0,00140	0,00027	0,00318	0,00126	0,00008	0,00119	0,03499	0,00159	0,00005	0,00049
15*	0,00301	0,02671	0,00013	0,00419	0,00631	0,17023	0,00445	0,00018	0,00995	0,02698	0,00144	0,00018	0,00445
16	0,00267	0,00115	0,00031	0,00506	0,00878	0,00928	0,00366	0,00028	0,00619	0,00166	0,00309	0,00042	0,00082
17	0,00005	0,00393	0,00009	0,00160	0,00088	0,12495	0,00258	0,00041	0,01265	0,13895	0,00172	0,00039	0,00184
18	0,00712	0,00132	0,00054	0,02993	0,01832	0,22027	0,08140	0,00186	0,04788	0,87987	0,00958	0,00658	0,03591
19	0,00204	0,05022	0,00213	0,00146	0,00082	0,87205	0,00067	0,00018	0,02724	0,00670	0,00055	0,00033	0,00024
20*	0,02165	0,05013	0,00137	0,02962	0,02347	1,21448	0,03874	0,00137	0,08203	0,45799	0,01003	0,00159	0,03874

Źródło: LAŚ/PK

* pomiarami objęto tylko wtórne gazy odlotowe

3.4. Podsumowanie

Pomiary wykonano przy nominalnym obciążeniu instalacji oraz przy typowych parametrach technologicznych (informacje każdorazowo uzyskane od operatora instalacji). W przypadku instalacji nr 16 i 17 pobieranie próbek prowadzono w czasie krótszym niż 6 godzin, co było spowodowane specyfiką pracy odnośnych instalacji. Pomiarami objęto wtórne gazy odlotowe jedynie z instalacji nr 15 i 20. W przypadku instalacji nr 7 pomiary wykonywano na gazach odlotowych przed ich końcowym oczyszczeniem w skruberach wodnych, gdyż gazy po oczyszczeniu są kierowane bezpośrednio do powietrza bez żadnych możliwości pobrania strumienia spalin. W tym celu należałoby wykonać specjalne przedłużenie (kaptur), umożliwiające przedłużenie strumienia spalin w warunkach umożliwiających izokinetyczne pobieranie próbek. W tym przypadku można posłużyć się przybliżoną wartością skuteczności oczyszczania spalin, określona przez producenta urządzenia.

Najwyższe stężenie dioksyn i PCB wystąpiło w przypadku spiekania rudy żelaza (instalacje 2 i 19). Względne, wysokie stężenie dioksyn wykazano również w przypadku przetapiania złomu aluminium (instalacja 9, 11 i 12) chociaż dla instalacji 11 i 12 wartości stężenia są w granicach wartości dopuszczalnych, zalecanych przez UNEP (0,1 ng I-TEQ/m³). Wysokie stężenie dioksyn w gazach odlotowych dla instalacji nr 7 (odlewnia żeliwa) wynika jak wyżej wspomniano z faktu, że pomiary wykonywano na nieoczyszczonym gazie.

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 temperaturze powyżej 1000°C materia występuje w postaci rodników lub nawet wolnych atomów. 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. Dioksyny powstają zatem w procesach wysokotemperaturowych z rodników podczas ochładzania spalin. Nie ma więc możliwości uniknięcia powstawania dioksyn w procesach metalurgicznych, gdzie w operacjach termicznych obok czystego metalu znajdują się inne związki organiczne w postaci składników rudy, czy powłok ochronnych i tworzyw sztucznych obecnych w przetapianym złomie metalicznym.

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

4. INWENTARYZACJA EMISJI I UWOLNIEŃ PCDD/PCDF Z SEKTORA METALURGICZNEGO

4.1. Wskaźniki emisji specyficzne dla sektorów i procesów technologicznych

Na podstawie programu pomiarowego projektu i uzyskanych wyników (patrz podrozdział 3.1 i 3.3) dokonano próby oszacowania wskaźników emisji dioksyn i furanów do powietrza w odniesieniu do badanych instalacji. W tabeli 4.1. zestawiono wskaźniki emisji dioksyn i furanów⁵ w podziale na dwie, główne grupy źródeł emisji w zależności od rodzaju aktywności, tj.: produkcja żelaza i stali oraz produkcja metali nieżelaznych. Podział taki jest zgodny z wytycznymi pt. „Standardowy zestaw narzędzi do identyfikacji i szacowania emisji PCDD/PCDF” [39, 40], opracowanymi przez UNEP Chemicals, powszechnie znanymi jako Toolkit (patrz podrozdział 4.2.1).

Tabela 4.1. Wskaźniki emisji dioksyn i furanów oszacowane na podstawie wyników programu pomiarowego

Rodzaj aktywności	Wskaźnik emisji [μg I-TEQ/Mg produktu]
Produkcja żelaza i stali	
Spiekanie rud żelaza	1,47; 1,10
Produkcja surówki – wielkie piece	0,01
Produkcja stali – piece konwertorowe	0,02
Odlewanie żeliwa – żeliwiaki z gorącym dmuchem (dobre APCS)	0,06; 4,11
Odlewanie żeliwa – piece obrotowe opalane gazem	0,02
Wtórna produkcja stali; obróbka i przetapianie złomu stalowego – piece elektryczne łukowe	0,62*; 0,02*
Odlewanie staliwa – piece elektryczne łukowe	0,03
Produkcja metali nieżelaznych	
Pierwotna produkcja miedzi z koncentratu połączona z produkcją kwasu siarkowego; recykling żużla i innych odpadów	0,005; 0,004; 0,002
Przetapianie złomu miedzi	0,007
Wtórna produkcja aluminium; przetapianie złomu (w tym puszek aluminiowych)	8,65; 3,05; 1,69; 0,34
Pierwotna produkcja cynku	0,012
Produkcja cynku w procesie przetapiania katod cynkowych	0,02

Źródło: KCIE/IOŚ

* pomiarami objęto tylko wtórne gazy odlotowe

W kilku przypadkach (spiekalnie rud żelaza, odlewnie żeliwa, produkcja miedzi i aluminium) program pomiarowy objął dwie lub więcej instalacji w ramach tego samego szerokiego typu aktywności. Dlatego też w tych wypadkach dokonywano oszacowania więcej niż jednej wartości właściwego wskaźnika emisji. Należy również podkreślić, że nawet przy takim samym typie aktywności źródła, procesy technologiczne mogą być różne (np. ze względu na różne rodzaje pieców stosowane w procesie odlewania żeliwa) jak również mogą być zastosowane odmienne systemy ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza (APCS). Z tych względów uzyskane różne wartości wskaźnika emisji dla tego samego rodzaju aktywności nie mogą być bezpośrednio porównywane. Szczegółowa analiza uzyskanych wyników z uwzględnieniem np. warunków pomiaru, wdrożonych systemów ograniczania emisji zanieczyszczeń, rodzaju stosowanej

⁵ Wskaźniki emisji są wyrażane w jednostkach μg I-TEQ/Mg produktu. Produkt oznacza wielkość charakterystyczną (produkcję) z danego procesu technologicznego, np. spiek rud żelaza lub produkcję metalu.

technologii, sposobu obróbki złomu oraz innych warunków specyficznych dla poszczególnych zakładów doprowadziła do wyselekcjonowania nowych wskaźników emisji PCDD/PCDF (kolumna 2 w tab. 4.2), które zostały zastosowane w ramach polsko-duńskiego projektu w krajowej inwentaryzacji emisji i uwolnień PCDD/PCDF za 2002 r. (tab. 4.5). Wskaźniki zestawione w ostatniej kolumnie w tabeli 4.2. wykorzystano do opracowania krajowej inwentaryzacji emisji za 2000 r., m.in. na potrzeby Krajowego programu wdrażania Konwencji Sztokholmskiej [38].

Tabela 4.2. Porównanie nowych wskaźników emisji ze wskaźnikami stosowanymi we wcześniejszych krajowych inwentaryzacjach

Rodzaj aktywności	Nowe wskaźniki emisji	Dotychczas stosowane wskaźniki emisji
	µg I-TEQ/Mg produktu	
<i>Produkcja żelaza i stali</i>		
Spiekanie rud żelaza	1,35	1,45
Produkcja stali-piece konwertorowe	0,02	0,1
Odlewanie żeliwa-żeliwiaki z gorącym dmuchem (dobre APCS)	0,06	0,03
Odlewanie żeliwa-piece obrotowe opalane gazem	0,02	4,3
<i>Produkcja metali nieżelaznych</i>		
Pierwotna produkcja miedzi	0,004	0,01
Wtórna produkcja aluminium; przetapianie złomu, w tym puszek aluminiowych	4 (dla 85% produkcji) 150 (dla 15% produkcji)	150
Produkcja cynku w procesie przetapiania katod cynkowych	0,02	0,3

Źródło: KCIE/IOŚ

W odniesieniu do produkcji żelaza i stali przyjęto cztery nowe wskaźniki emisji. Pierwszy dotyczy procesów spiekania rud żelaza. Nowa wielkość wskaźnika (1,35 µg I-TEQ/Mg) jest średnią ważoną z dwóch wyników otrzymanych z pomiarów w dwóch głównych kombinatach hutniczych. Poprzedni wskaźnik (1,45 µg I-TEQ/Mg) został wyznaczony na podstawie pomiarów przeprowadzonych w roku 2002 [41] w ramach projektu GEF [38]. Pozostałe trzy zaktualizowane wskaźniki emisji odnoszą się do produkcji stali (w piecu konwertorowym: 0,02 µg I-TEQ/Mg) oraz do odlewania żeliwa (w żeliwiaku z gorącym dmuchem: 0,06 µg I-TEQ/Mg i w piecu obrotowym opalonym gazem: 0,02 µg I-TEQ/Mg). Poprzednie wskaźniki (tab. 4.2.) zostały zaczerpnięte z ww. wytycznych UNEP Chemicals. Największa bezwzględnie i procentowo różnica występuje między wielkościami wskaźnika odnoszącego się do odlewania żeliwa w piecu obrotowym (0,02 wobec 4,3 µg I-TEQ/Mg), co może być uwarunkowane wdrożeniem w badanym zakładzie dobrych systemów ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza. Zaktualizowany wskaźnik emisji dla odlewania żeliwa w piecach obrotowych nie ma wpływu na wielkość krajowej emisji gdyż procentowy udział tego typu źródła emisji jest bardzo mały.

W przypadku produkcji metali nieżelaznych uaktualniono trzy wskaźniki emisji. Pierwszy odnosi się do pierwotnej produkcji miedzi (0,004 µg I-TEQ/Mg) i jest oparty na pomiarach przeprowadzonych w trzech zakładach. Otrzymane wyniki – pomimo różnorodnych warunków – zawierają się w wąskim zakresie wartości: od 0,001 do 0,005 µg I-TEQ/Mg. Poprzednio stosowany wskaźnik literaturowy z Toolkit'u (0,1 µg I-TEQ/Mg) był nieco wyższy. Uzyskane wartości z pomiarów emisji w 4 instalacjach do produkcji aluminium w trzech różnych zakładach mieszczą się w przedziale 0,34-8,65 µg I-TEQ/Mg, w zależności od istniejących systemów ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza. Pomiaru te prowadzone były w dużych zakładach, w których warunki prowadzenia procesu produkcyjnego są zwykle lepsze niż we współistniejących drobnych zakładach. Dlatego też, zdecydowano się w inwentaryzacji przyjąć wartość 4 µg I-TEQ/Mg,

sugerowaną przez wytyczne Toolkit w odniesieniu do zakładów posiadających dobre systemy ograniczania emisji zanieczyszczeń do powietrza (filtry tkaninowe, wdmuchiwanie wapna) i stosujących wstępne przygotowanie złomu w odniesieniu do 85% wtórnej produkcji aluminium i pozostawić dla 15% tego rodzaju produkcji wskaźnik 150 µg I-TEQ/Mg, sugerowany przez wytyczne Toolkit w odniesieniu do zakładów, w których występuje minimalna obróbka złomu i są stosowane proste systemy odpylające. W poprzednich inwentaryzacjach – w wyniku braku krajowych pomiarów – przyjmowano wartość 150 µg I-TEQ/Mg. Ostatni uaktualniony wskaźnik odnosi się do przetapiania cynku (0,02 µg I-TEQ/Mg). Jest on niższy niż wskaźnik poprzednio używany (0,3 µg I-TEQ/Mg), rekomendowany w ww. wytycznych w odniesieniu do tego rodzaju produkcji cynku.

4.2. Inwentaryzacja emisji dioksyn i furanów za rok 2002

4.2.1. Wiadomości wprowadzające

W ramach polsko-duńskiego projektu dokonano inwentaryzacji emisji dioksyn i furanów za rok 2002 [54], zgodnie z metodologią i zaleceniami UNEP Chemicals w zakresie identyfikacji źródeł oraz ilościowego oszacowania wielkości emisji/uwolnień tych zanieczyszczeń do powietrza i pozostałych komponentów środowiska.

UNEP Chemicals opracował zbiór takich wskaźników w postaci tzw. standardowego zestawu narzędzi (Toolkit) – wytycznych identyfikacji i szacowania emisji i uwolnień PCDD/PCDF. Pierwszy projekt tych wytycznych ukazał się w styczniu 2001 [39] r. a pierwsze wydanie w maju 2003 r. [40]. Metodologia opisana w wytycznych jest stosowana z powodzeniem w Polsce. Na stronie 208 wytycznych zamieszczono zbiorcze wyniki krajowej inwentaryzacji w Polsce za rok 2000 jako przykład jednej z kompleksowych inwentaryzacji wykonanych w ostatnich latach⁶.

Należy podkreślić, że zdecydowana większość przedstawionych wskaźników emisji i uwolnień w ww. wytycznych, pochodzi z pomiarów prowadzonych w innych krajach i odnosi się do innych procesów technologicznych i warunków tworzenia się PCDD/PCDF niż występują w Polsce. Dla wielu kategorii źródeł przypisano kilka wartości wskaźników emisji w zależności od stosowanej technologii oraz w zależności od wdrożonych systemów ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza (APCS). Różnice pomiędzy takimi wartościami wskaźnika emisji mogą sięgać często kilku rzędów wielkości.

W celu rozpoznania sytuacji w kraju przeprowadzono bezpośrednie pomiary emisji PCDD/PCDF w roku 2002 i 2004 [41, 53]. Pomiary te stanowiły podstawę do określenia nowych krajowych wskaźników emisji (tab. 4.2). Skorzystano również z doświadczeń i wyników uzyskanych przy dokonywaniu inwentaryzacji uwolnień dioksyn i furanów dla Polski za rok 2000 [50].

Ze względu na stosunkowo nieliczne i tylko krótkotrwałe bezpośrednie pomiary emisji w poszczególnych zakładach przemysłowych czy w innych typach źródeł, obliczanie emisji w krajowej inwentaryzacji opiera się o następujące ogólne przybliżenie (4.1):

$$\text{emisja (uwolnienie)} = \text{aktywność} * \text{wskaźnik emisji} \quad (4.1)$$

Aktywność jest zwykle wielkością charakterystyczną danego procesu technologicznego prowadzącego do powstawania i emisji PCDD/PCDF, np. roczna wielkość produkcji spieku w spiekalniach. Wskaźnik emisji z kolei wyraża emisję (uwolnienie) w odniesieniu do jednostki

⁶ Podobne wyniki zaprezentowano dla krajowych inwentaryzacji: Urugwaju, Jordanii, Filipin, Księstwa Brunei, Libanu, Tajlandii oraz trzech republik bałtyckich: Litwy, Łotwy i Estonii.

aktywności. Wskaźniki emisji wykorzystywane przy szacowaniu emisji do powietrza oraz uwolnień do innych komponentów środowiska są określone dla różnych procesów i różnych typów źródeł w wielu krajach.

Zgodnie z metodologią UNEP Chemicals, emisje i uwolnienia grupuje się w dziewięć głównych kategorii źródeł:

- spalanie odpadów,
- produkcja żelaza i stali (metali żelaznych) i metali nieżelaznych,
- produkcja energii elektrycznej i ciepła,
- produkcja produktów mineralnych,
- transport,
- niekontrolowane procesy spalania,
- produkcja chemikaliów i towarów konsumpcyjnych,
- różne,
- wywóz/składowanie odpadów.

Wyniki inwentaryzacji emisji i uwolnień PCDD/PCDF w Polsce za rok 2002 zostały przedstawione poniżej w podrozdziale 4.2.4, ze szczególnym uwzględnieniem produkcji żelaza i stali (podrozdział 4.2.2) oraz produkcji metali nieżelaznych (podrozdział 4.2.3).

4.2.2. Wyniki inwentaryzacji emisji z produkcji żelaza i stali

W tabeli 4.3 zaprezentowano wyniki inwentaryzacji w podkategorii źródła emisji: produkcja żelaza i stali. Większość emisji do powietrza w tej podkategorii powstaje podczas procesów spiekania rud żelaza (9,0 g I-TEQ/rok) oraz produkcji stali w elektrycznych piecach łukowych (7,7 g I-TEQ). Wkład odlewni do emisji wynosi 3,5 g I-TEQ, przy czym największy udział ma odlewanie żeliwa w żeliwniakach z zimnym dmuchem przy funkcjonowaniu minimalnych systemów ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza. Emisję dioksyn i furanów z produkcji koksu oszacowano na 2,6 g I-TEQ. Nowe wskaźniki emisji zastosowane w inwentaryzacji za 2002 r. oznaczono czcionką pogrubioną w tabeli 4.2. W porównaniu z inwentaryzacją za rok 2000 największa różnica wystąpiła w przypadku spiekania rud żelaza (9,0 w stosunku do 40,4 g I-TEQ) głównie ze względu na wprowadzenie niższego wskaźnika emisji wyznaczonego na podstawie krajowych pomiarów (1,35 w stosunku do 5 g I-TEQ/Mg z Toolkit'u).

Tabela 4.3. Emisja PCDD/PCDF z produkcji żelaza i stali za rok 2002

Kat.	Pod-kat.	Klasa	Kategoria źródła	Potencjalna emisja/uwolnienie PCDD/F [µg I-TEQ/Mg] do					Produkcja [Mg/rok]	Emisja PCDD/F [g I-TEQ/rok]
				powietrza	wód	ziemi	produktów	odpadów		
2			Produkcja żelaza, stali i metali nieżelaznych							
	a	2	Spiekanie rud żelaza Niskie wykorzystanie odpadów, dobra kontrola procesu	1,35*	ND	ND	ND	0,003	6 591 300 6 591 300	8,898 8,898
	b	2	Produkcja koksu Dopalanie/odpylanie	0,3	0,06	ND	ND	ND	8 787 900 8 787 900	2,636 2,636
	c		Produkcja żelaza i stali, odlewnie Zakłady produkujące żelazo i stal						13 656 600	7,853
		3	Czysty złom/surowe żelazo, konwertory tlenowe	0,02*	ND	ND	NA	1,5	5 799 000	0,116
		4	Wielkie piece z APCS	0,01	ND	ND	NA	ND	5 296 400	0,053
		5	Piece elektryczne, dobre APCS	3	ND	ND	ND	1,5	2 561 200	7,684
			Odlewnie żeliwa i staliwa						976 900	3,543
	1		Żeliwniaki z zimnym dmuchem lub piece obrotowe, bez APCS	10	ND	ND	ND	ND	88 500	0,885
	2		Żeliwniaki z zimnym dmuchem lub piece obrotowe, minimalny APCS	6	ND	ND	ND	ND	206 500	1,239

Kat.	Pod-kat.	Klasa	Kategoria źródła	Potencjalna emisja/uwolnienie PCDD/F [µg I-TEQ/Mg] do					Produkcja [Mg/rok]	Emisja PCDD/F [g I-TEQ/rok]
				powietrza	wód	ziemi	produktów	odpadów		
2			Produkcja żelaza, stali i metali nieżelaznych							
		3	Piece obrotowe-filtr tkaninowy	0,02*	ND	ND	ND	0,2	7 400	0,000
		5	Żeliwiaki z gorącym dmuchem lub piece indukcyjne, filtry tkaninowe	0,06*	ND	ND	ND	0,5	103 250	0,006
		6	Żeliwiak z gorącym dmuchem lub piec indukcyjny, minimalny APCS	0,6	ND	ND	ND	ND	132 750	0,080
		7	Żeliwiak z gorącym dmuchem lub piec indukcyjny, bez APCS	4	ND	ND	ND	ND	59 000	0,236
		8	Odlewanie żeliwa, piece elektryczne łukowe, bez APCS	10	ND	ND	ND	ND	20 000	0,200
		9	Odlewanie żeliwa, piece elektryczne łukowe, filtry tkaninowe	4,3	ND	ND	ND	ND	80 000	0,344
		10	Odlewanie żeliwa, piece indukcyjne	1	ND	ND	ND	ND	185 000	0,185
		11	Odlewanie staliwa, piece elektryczne łukowe, filtry tkaninowe	4,3	ND	ND	ND	ND	83 500	0,359
		12	Odlewanie staliwa, piece indukcyjne, minimalny APCS	1	ND	ND	ND	ND	9 000	0,009
		13	Odlewanie staliwa, piece konwertorowe	0,01	ND	ND	ND	ND	2 000	0,000

Źródło: KCIE/IOŚ

*nowe wskaźniki

ND – brak danych

NA – nie dotyczy

4.2.3. Wyniki inwentaryzacji emisji z produkcji metali nieżelaznych

W tabeli 4.4 zestawiono wyniki inwentaryzacji w podkategorii źródła: produkcja metali nieżelaznych. Większość emisji do powietrza w tej podkategorii powstaje przy wtórnym produkcji miedzi (3,5 g I-TEQ/Mg), produkcji i odlewaniu aluminium (3,2 g I-TEQ) oraz wtórnym produkcji cynku w elektrycznych piecach łukowych (1,3 g I-TEQ). Emisję PCDD/PCDF z produkcji ołowiu oszacowano na 0,5 g I-TEQ. Wskaźniki emisji wykorzystane w trakcie inwentaryzacji za 2002 rok zostały podane w tabeli 4.2. W porównaniu z inwentaryzacją za rok 2000 największa różnica wystąpiła przy produkcji aluminium (3,2 w stosunku do 11 g I-TEQ/Mg) głównie ze względu na zastosowanie niższego wskaźnika emisji (4 w stosunku do 150 g I-TEQ/Mg). Pomiary przeprowadzone w 4 różnych zakładach wykazały wartości współczynnika emisji w zakresie (0,34–8,65). Fakt ten uzasadnia zastosowanie niższego wskaźnika emisji niż w poprzedniej inwentaryzacji dla przeważającej części produkcji (85%). Udział pochodzący od produkcji cynku zmniejszył się w związku z ograniczeniem produkcji w roku 2002.

Tabela 4.4. Emisja PCDD/PCDF z produkcji metali nieżelaznych za rok 2002

Kat.	Pod-kat.	Klasa	Kategoria źródła	Potencjalna emisja/uwolnienie PCDD/F [µg I-TEQ/Mg] do					Produkcja Mg/rok	Emisja PCDD/F [g I-TEQ/rok]
				powietrza	wód	ziemi	produktów	odpadów		
2			Produkcja żelaza, stali i metali nieżelaznych							
	d		Produkcja miedzi					600 508	3,457	
		2	Produkcja wtórna Cu – dobra kontrola procesu	50	ND	ND	ND	630	69 083	3,454
		4	Przetapianie i odlewanie Cu i jej stopów	0,03	ND	NA	NA	ND	20 700	0,001
		5	Produkcja pierwotna CU, w tym etapy termiczne	0,004*	ND	ND	ND	ND	510 725	0,002
	e		Produkcja aluminium (produkcja wtórna)					254 334	3,211	
		1	Wstępne przygotowanie złomu, min. obróbka wsadu, proste systemy odpylające	150	ND	ND	ND	400	17 870	2,681
		4	Przygotowanie złomu, proces dobrze kontrolowany, filtr tkaninowy, wdmuchiwanie wapna	4	ND	ND	ND	100	101 264	0,354
		6	Odlewanie stopów aluminium	1,3	ND	ND	ND	ND	135 200	0,176

Kat.	Pod-kat.	Klasa	Kategoria źródła	Potencjalna emisja/uwolnienie PCDD/F [µg I-TEQ/Mg] do					Produkcja Mg/rok	Emisja PCDD/F [g I-TEQ/rok]
				powietrza	wód	ziemi	produktów	odpadów		
2			Produkcja żelaza, stali i metali nieżelaznych							
	f		Produkcja ołowiu					66 531	0,532	
		2	Produkcja wtórna ze złomu bez PCW/Cl ₂ , filtry	8	ND	ND	ND	66 531	0,532	
	g		Produkcja cynku					20 841	1,268	
		2	Gorące brykietowanie na gorąco /piece obrotowe, podstawowe APCS	100	ND	ND	ND	12 681	1,268	
		4	Odlewanie stopów cynku	0,02*	ND	ND	ND	8 160	0,000	

Źródło: KCIE/IOŚ

* nowe wskaźniki

ND – brak danych

NA – nie dotyczy

4.2.4. Wyniki inwentaryzacji w odniesieniu do pozostałych kategorii źródeł i komponentów środowiska

Podsumowanie wyników inwentaryzacji emisji dioksyn i furanów za rok 2002 z podziałem na główne kategorie źródeł emisji, rekomendowane w Toolkit, i na poszczególne komponenty środowiska (tj. do powietrza, wód, ziemi, produktów i odpadów/pozostałości) zaprezentowano w tabeli 4.5. Wartości przedstawione w inwentaryzacji są wielkościami średnimi i dla każdej z nich powinny zostać określone zakresy minimum i maksimum pomiędzy którymi prawdopodobnie znajdują się wartości rzeczywiste. Wielkości średnie przyjmuje się jako najlepsze oszacowania wielkości rzeczywistych.

Całkowitą emisję do powietrza oszacowano na ok. 348 g I-TEQ. Największe emisje do powietrza wystąpiły w kategoriach: 6. *Niekontrolowane procesy spalania* (ok. 202 g I-TEQ), 3. *Produkcja energii elektrycznej i ciepła* (ok. 69 g I-TEQ), 1. *Spalanie odpadów* (ok. 30 g I-TEQ) i 2. *Produkcja żelaza, stali i metali nieżelaznych* (ok. 31 g I-TEQ). Te same kategorie z podobnym udziałem procentowym dominowały w krajowej inwentaryzacji za rok 2000.

Udział kategorii 2. *Produkcja żelaza, stali i metali nieżelaznych* w całkowitej emisji zmniejszył się w wyniku zastosowania niższych wskaźników emisji dla spiekania rud żelaza i produkcji aluminium. Zaktualizowane wskaźniki emisji oparte są na wynikach krajowych pomiarów.

Głównymi źródłami emisji w kategorii 6. *Niekontrolowane procesy spalania* są: nieefektywne spalanie paliw i współspalanie odpadów w gospodarstwach domowych oraz niekontrolowane pożary składowiskach odpadów. Współspalanie odpadów komunalnych w domowych paleniskach i piecach oraz w ciepłowniach komunalnych – tak zwana "niska emisja", jest źródłem wielu zanieczyszczeń powietrza (m.in. PM oraz innych TZO, np. HCB czy WWA). Zjawisko niskiej emisji jest szczególnie powszechne w południowej Polsce głównie ze względu na dostępność węgla kamiennego. W kategorii 3. *Produkcja energii elektrycznej i ciepła* największy udział mają: spalanie drewna oraz innej biomasy w celu ogrzewania i gotowania, a także spalanie węgla w kotłach w elektrowniach. W kategorii 1. *Spalanie odpadów* największy udział mają spalanie odpadów przemysłowych i niebezpiecznych), zwłaszcza w zakładach posiadających jedynie proste systemy ograniczenia emisji zanieczyszczeń lub całkowicie ich pozbawionych.

Udziały w emisji pozostałych głównych kategorii źródeł są relatywnie niższe: w kategorii 4. *Produkcja produktów mineralnych* wynoszą 11 g I-TEQ, natomiast dla pozostałych trzech kategorii: 5. *Transport*, 7. *Produkcja chemikaliów i towarów konsumpcyjnych* oraz 8. *Różne* całkowity udział był poniżej 5 g I-TEQ.

O ile potencjalne emisje do powietrza są względnie dobrze rozpoznane, o czym świadczą udziały poszczególnych kategorii i podkategorii źródeł w emisji całkowitej, to podobnego wniosku nie

można sformułować o uwolnieniach do pozostałych komponentów środowiska (tab. 4.5). Dla tych komponentów znane są jedynie niektóre wskaźniki a dla większości sektorów całkowicie brak jest stosownych wskaźników. Należy się spodziewać, że szacunkowe wartości uwolnień podane w czterech ostatnich kolumnach tabeli 4.5 są zaniżone, szczególnie dotyczy to sektora odpadów i pozostałości.

Tabela 4.5. Sumaryczne wyniki inwentaryzacji emisji PCDD/PCDF za 2002 [g I-TEQ/rok] z podziałem na główne kategorie źródeł i media

Kat.	Kategoria źródła	Roczna emisja/uwolnienia do				
		powietrza	wód	ziemi	produktów	odpadów/ pozostałości
1	Spalanie odpadów	30,1				130,5
2	Produkcja żelaza, stali i metali nieżelaznych	31,4	0,0			73,4
3	Produkcja energii elektrycznej i ciepła	68,7				
4	Produkcja produktów mineralnych	11,2				0,1
5	Transport	2,8				
6	Niekontrolowane procesy spalania	202,4		4,8		183,8
7	Produkcja chemikaliów i towarów konsumpcyjnych	0,1	0,0		11,8	1,0
8	Różne	1,7			0,1	0,0
9	Wywóz/składowanie odpadów		0,7		29,8	42,9
Ogółem za 2002 r.		348,4	0,7	4,8	41,7	431,7
<i>Ogółem za 2000 r.</i>		<i>487,1</i>	<i>1,2</i>	<i>6,6</i>	<i>10,8</i>	<i>532,1</i>

Źródło: KCIE/IOŚ

W przypadku uwolnień PCDD/PCDF do wód największe udziały ma odprowadzanie ścieków i osadów ściekowych oraz produkcja koksu – łącznie ok. 0,7 g I-TEQ. Wolny chlor nie jest stosowany w Polsce przy wybielaniu papieru. W innych krajach ta kategoria ma istotny wkład w uwolnienia do wód.

Jedyną kategorią, z której oszacowano wielkość uwolnień PCDD/PCDF do ziemi (gleb) są pożary i spalanie biomasy w rolnictwie i ogrodnictwie. Należy podkreślić, że istotna część uwolnień do odpadów i pozostałości ostatecznie trafia też do ziemi np. pozostałości ze spalania odpadów i osadów ściekowych są wykorzystywane do nawożenia gleb rolniczych.

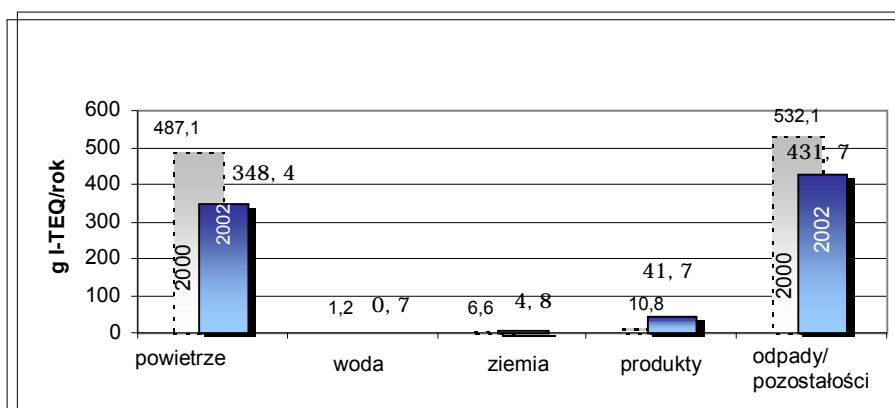
Głównymi źródłami uwolnień do produktów są: kompostowanie (frakcji organicznych), recykling papieru oraz produkcja pestycydów zawierających chlor. W przypadku recyklingu papieru dioksyny mogą być obecne w odpadach papierowych (w makulaturze).

Potencjalne uwolnienia PCDD/PCDF do pozostałości powstają na ogół w tych samych procesach co emisje do powietrza. Dioksyny i furany trafiają do odpadów i pozostałości z systemów ograniczania emisji zanieczyszczeń. Pozostałości z kolei trafiają na składowiska i wysypiska odpadów, szczególnie gdy pochodzą z gospodarstw domowych lub oczyszczalni ścieków. W przyszłości składowiska odpadów mogą stanowić istotne źródło uwolnień PCDD/PCDF do środowiska, głównie przez odcieki.

Na rysunku 4.1 porównano emisje i uwolnienia PCDD/PCDF za rok 2000 i 2002 oszacowane zgodnie z metodologią zalecaną przez UNEP Chemicals [40].

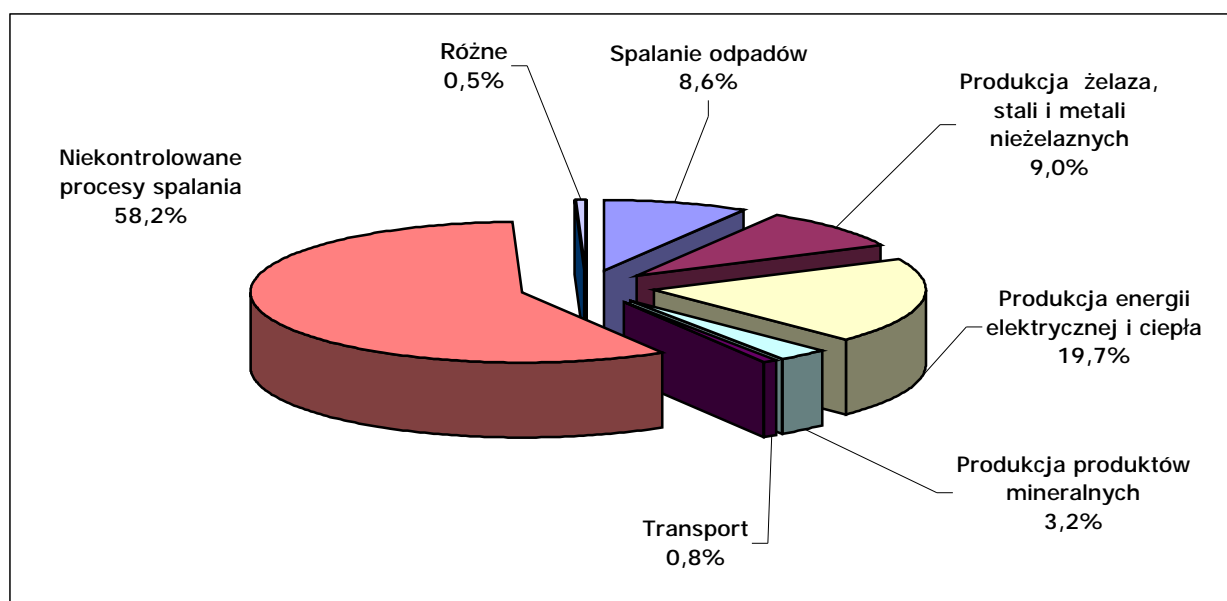
W przypadku emisji do powietrza i uwolnień za rok 2002 zanotowano nieznaczne – z wyjątkiem produktów i odpadów – spadki odpowiednich wartości w porównaniu z rokiem 2000. Jedynie w przypadku uwolnień do produktów zanotowano istotny wzrost uwolnień z około 11 do około 42 g I-TEQ. Powodem wzrostu był rosnący udział kompostowania biomasy.

Procentowe udziały poszczególnych kategorii źródeł w emisji dioksyn i furanów do powietrza i w ich uwolnieniach do opadów w roku 2002 przedstawiono odpowiednio na rys. 4.2. i 4.3.



Źródło: KCIE/IOŚ

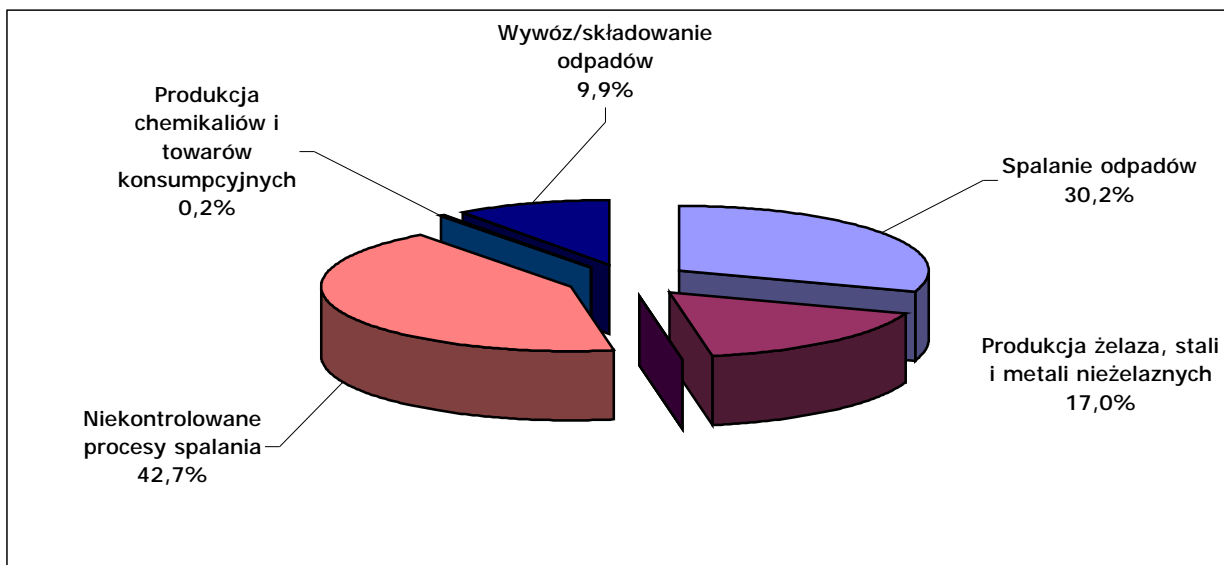
Rysunek 4.1. Zbiorcze wyniki inwentaryzacji dioksyn i furanów za rok 2002 z podziałem na komponenty środowiska w porównaniu do wyników za rok 2000



Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 4.2. Udział poszczególnych sektorów w emisji dioksyn do powietrza za rok 2002

Największy udział procentowy w emisjach do powietrza (rys. 4.2) ma sektor: 6. *Niekontrolowane procesy spalania* (58,2%), 3. *Produkcja energii elektrycznej i ciepła* (19,7%) oraz 2. *Produkcja żelaza, stali i metali nieżelaznych* (9,0%). Największy udział procentowy w uwolnieniach do odpadów (rys. 4.3.) miały kategorie: 6. *Niekontrolowane procesy spalania* (42,7%), 1. *Spalanie odpadów* (30,2%), 2. *Produkcja żelaza, stali i metali nieżelaznych* (17%) oraz 9. *Wywóz/składowanie odpadów* (9,9%).



Źródło: KCIE/IOŚ

Rysunek 4.3. Udział poszczególnych sektorów w uwolnieniu dioksyn do odpadów za rok 2002

4.3. Podsumowanie

W niniejszym rozdziale zaprezentowano wyniki uzyskane w ramach projektu polsko-duńskiego dotyczące krajowej inwentaryzacji emisji i uwolnień PCDD/PCDF za rok 2002 (tab. 4.5), które można jedynie odnieść do wyników uzyskanych za rok 2000 [50]. Dane dotyczące emisji z sektora metalurgicznego zestawiono w tab. 4.3 i 4.4. Udział tego sektora w emisji PCDD/PCDF do powietrza w 2002 r. wyniósł 9 % (rys. 4.2). Inwentaryzację przeprowadzono zgodnie z metodologią zalecaną przez UNEP Chemicals w wytycznych [40] przyjmując nowe wskaźniki emisji na podstawie uzyskanych wyników krajowych pomiarów emisji z instalacji w sektorze metalurgicznym [41, 53] i przeprowadzonych analiz.

We wprowadzającym podrozdziale 2.5 przedstawiono, m.in. zmiany emisji PCDD/PCDF do powietrza w okresie od 1990 do 2002 (rys. 2.1.), na podstawie wyników inwentaryzacji przeprowadzanej w Polsce zgodnie z zaleceniami EMEP na potrzeby Konwencji Genewskiej. Szczegółowe dane odnośnie emisji dioksyn i furanów z sektora metalurgicznego zamieszczono na rys. 2.3 i w tab. 2.2. Wpływ na trend spadkowy emisji tego sektora widoczny na rysunku 2.3 ma przede wszystkim ograniczenie produkcji w tym sektorze jak również stopniowo wprowadzane inwestycje proekologiczne. Znaczący wzrost emisji w 2000 r. był determinowany wprowadzeniem zmiany klasyfikacji źródeł ze SNAP97 na NFR. Udział sektora metalurgicznego w krajowej emisji PCDD/PCDF do powietrza w 2002 r. wyniósł 14,5 %.

Klasyfikacja źródeł emisji zalecana przez UNEP Chemicals w Toolkit różni się znacznie od klasyfikacji stosowanej przez EMEP (tj. SNAP97 – stosowanej wcześniej i NFR – stosowanej obecnie) [11]. W związku z powyższymi wynikami inwentaryzacji za 2002 rok, w tym dotyczące sektora metalurgicznego, przeprowadzone według odmiennych metodologii, zaprezentowane w podrozdziale 4.2.4 i podrozdziale 2.5 także się między sobą różnią i to znacznie. Różnice takie pokazują także zakres niepewności szacowania emisji i uwolnień PCDD/PCDF, który wg pracy dla roku 2002 [51] może sięgać od kilkudziesięciu do kilkuset procent.

5. WYBRANE METODY REDUKCJI EMISJI

Zaproponowane w niniejszym rozdziale metody redukcji emisji są uważane za najbardziej efektywne z punktu widzenia ekonomicznego przy zapewnieniu osiągnięcia wartości emisji dioksyn i furanów zalecanych w BREF-ach⁷. W chwili obecnej nie została ustalona wartość graniczna emisji PCDD/PCDF w przemyśle metalurgicznym w krajach Unii Europejskiej, w tym w Polsce. Jako punkt odniesienia przy określaniu w ramach polsko-duńskiego projektu metod redukcji emisji PCDD/PCDF przyjęto jako wartość graniczną na poziomie 0,1 ng I-TEQ/Nm³ przy zawartości tlenu odpowiadającej tej przy jakiej realizowany jest dany proces technologiczny.

Metody redukcji emisji PCDD/PCDF do wymaganego poziomu dla badanej instalacji zostały podzielone na pierwotne oraz wtórne.

Metody pierwotne należy rozumieć jako techniki zapobiegające powstawaniu zanieczyszczeń, które obejmują redukcję lub eliminację generowania PCDD/PCDF z instalacji. Do sposobów tych można zaliczyć:

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

Metody wtórne obejmują techniki ograniczania emisji zanieczyszczeń. Nie są to metody zapobiegające powstawaniu PCDD/PCDF u źródła, lecz są to sposoby ograniczania ich emisji do powietrza. Do metod tych można zaliczyć:

- wysokowydajne urządzenia do usuwania pyłów,
- adsorpcję na węglu aktywnym w połączeniu z zastosowaniem filtrów tkaninowych,
- utlenianie katalityczne.

Dla przejrzystości prawie wszystkie metody obejmujące oddziaływanie na gazy odlotowe zostały zaliczone do metod wtórnych, jakkolwiek niektóre z tych metod (np. zraszanie wodą), znacząco ograniczają tworzenie się PCDD/PCDF.

5.1. Metodologia

Bazując na przeprowadzonych wstępnych pomiarach w 20 instalacjach (patrz rozdział 3), do dalszej analizy zostało wytypowanych sześć instalacji. Wykonane pomiary wykazały, że rzeczywisty, zmierzony poziom emisji PCDD/PCDF w większości instalacji był stosunkowo niski. Instalacje, w których wykonano przegląd zostały wytypowane nie tylko na podstawie zmierzonych poziomów

⁷ Dokument referencyjny dotyczący Najlepszych Dostępnych Technik (BAT) opracowany dla uzyskania pozwolenia zintegrowanego (IPPC) podaje kilka informacji dotyczących emisji PCDD/PCDF uzyskanych przez zastosowanie technik BAT. Poziom emisji PCDD/PCDF, który może być osiągnięty przez zastosowanie tych technik dla odlewni został określony na poziomie <0,1 ng I-TEQ/Nm³, natomiast dla instalacji wtórnie przerabających aluminium na poziomie < 0,1-0,5 ng I-TEQ/Nm³ [47,46]. Dla pozostałych procesów metalurgicznych zastosowanie technik BAT umożliwia osiągnięcie podobnych wartości emisji. Dopóki dokumenty referencyjne (BREF) nie stanowią zalegalizowanego prawem standardu, informacje w nich zawarte stanowią jedynie wytyczne dla przemysłu, władz rządowych i administracyjnych odnośnie poziomów emisji osiąganych dzięki zastosowaniu opisanych w nich technikach. Stosowne limity emisji w konkretnym przypadku będą określane przez krajowe przepisy wdrażające postanowienia dyrektywy IPPC oraz lokalnych rozporządzeń. W kilku krajach Unii Europejskiej, jak na przykład w Niemczech oraz Danii, obowiązujący poziom emisji PCDD/PCDF dla instalacji przemysłu metalurgicznego wynosi 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (dla rzeczywistej zawartości tlenu w realizowanym procesie).

emisji, lecz również ze względu na ich wielkość oraz reprezentatywność w poszczególnych działach sektora metalurgicznego, w których emisja PCDD/PCDF może być znaczna.

Podczas przeglądu ekologicznego wypełniano ankietę przygotowaną w ramach projektu głównie pod kątem opisu procesów, w których możliwe jest tworzenie się i emisja PCDD/PCDF. Struktura ankiety była wzorowana na poradniku technicznym „Ocena możliwości minimalizacji odpadów” opracowanym przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA) oraz na wytycznych UNEP [39] wg kwestionariusza 2 dla kategorii 2-produkcja stopów żelaza i metali nieżelaznych. W załączniku 2 jako przykład zamieszczono wypełniony formularz tej ankiety z przeglądu ekologicznego instalacji do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym.

Dane uzyskane z ankiet były wykorzystane jako podstawowy materiał podczas wizyt ekspertów polskich i zagranicznych w zakładach. Stanowiły one przedmiot dyskusji z kadrą kierowniczą Zakładów. Dyskusja dotyczyła również problemów związanych z emisją również innych zanieczyszczeń oraz planów dotyczących poprawy systemów ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza (APCS).

Na podstawie zrealizowanego przeglądu ekologicznego oraz przeprowadzonych pomiarów zostały zaproponowane sposoby redukcji emisji PCDD/PCDF dla poszczególnych instalacji oraz ogólnie dla danego działu sektora metalurgicznego.

Przedstawione w opracowaniu propozycje zostały głównie oparte na doświadczeniach krajów Unii Europejskiej w zakresie podobnych procesów.

5.2. Przegląd ekologiczny zakładów

5.2.1. Spiekalnia rudy żelaza

W Polsce pracują dwie instalacje do spiekania rudy żelaza, które w sumie posiadają 7 taśm spiekalniczych. Dwie z tych taśm są aktualnie traktowane jako rezerwowe.

Instalacja, na której wykonano pomiary składa się z 4 taśm spiekalniczych każda o powierzchni spiekania 75 m². Dwie z nich, czyli taśma nr 2 i 4 są podłączone do elektrofiltrów, natomiast taśma nr 1-aktualnie wyłączona z eksploatacji i taśma nr 3-rezerwowa są podłączone do multicyklonów. W przypadku taśmy nr 2, dla której zostały wykonane pomiary, działa system zawracania do procesu gazów odlotowych (ok. 20% gazów).

Wsad spiekalniczy składa się z drobnoziarnistej mieszanki rud żelaza, zendry z walcowni, koksiku stanowiącego źródło ciepła do zapalania i spiekania mieszanki, wapna palonego lub wapna pokarbidowego (w celu wspomaganie procesu tworzenia się mikrogrudek) oraz spieku zwrotnego. Jako źródło wapna stosowany jest żużel z procesu konwertorowego. Zendra z walcowni stosowana jako materiał wsadowy może być zaoliwiona i dlatego jej dodatek musi być ograniczony.

Wymienione składniki mieszane są w bębnie grudkującym (gdzie mieszanka wszystkich komponentów jest nawilżana) dla uzyskania optymalnej przewodności mieszanki spiekalniczej. Mieszanka z bębna grudkującego podawana jest przez rozdzielacz czółenkowy do zasobnika zamkniętego bębna dozującego, skąd przez zsyp spada na ruszt taśmy spiekającej, tworząc warstwę o odpowiedniej wysokości (zwykle od 450 mm do 550 mm), zależnie od położenia stołu zasypowego.

Spiekanie mieszanki zachodzi na ciągłym, ruchomym ruszcie taśmowym, zwanym taśmą spiekalniczą, składającym się z wielu wózków spiekalniczych, w ilości charakterystycznej dla konkretnej taśmy spiekalniczej.

Wózki spiekalnicze przesuwają się ponad rzędem komór ssących (składających się z dwóch żaroodpornych ścian – burt oraz z żaroodpornego rusztu). Spiekanie rozpoczyna się w momencie

powierzchniowego zapalenia się koksiku znajdującego się w mieszance od płomienia palnika pieca zapłonowego. W wyniku przepływu powietrza przez warstwę mieszanki z góry w dół (na skutek wytworzonego podciśnienia przez ssawę), strefa żaru przesuwa się stopniowo w dół, aż do rusztów wózków, z prędkością zależną od przewodności mieszanki (pionowa szybkość spiekania wynosi 20–25 mm/min.), na całej długości taśmy spiekalniczej. W strefie żaru, w której temperatura wynosi średnio 1250–1320°C, drobne ziarna mieszanki ulegają całkowitemu przereagowaniu, a większe powierzchniowo nadtopieniu. Tworzenie się spieku jest rezultatem procesów chemicznych i fizycznych zachodzących w mieszance pod wpływem stopniowo wzrastającej temperatury. Poniżej każdej komory ssącej znajduje się zasobnik, który gromadzi grubszy pył przechodzący przez ruszt wózków spiekalniczych. Po opróżnieniu zasobnika materiał ten zawracany jest do procesu.

W pierwszym etapie spiekania następuje odparowanie wilgoci, częściowy rozkład węglanów, redukcja wyższych tlenków żelaza oraz reakcje syntezy nowo powstających składników mineralnych. W drugim etapie następuje spalanie koksiku, kończy się rozkład węglanów, zachodzi redukcja Fe_3O_4 do FeO_x , a część składników przechodzi w fazę ciekłą. W trzecim etapie w wyniku chłodzenia spieku zachodzi krystalizacja z fazy ciekłej nowo powstających składników mineralnych oraz częściowe utlenianie pierwotnie zredukowanych wyższych tlenków żelaza.

Grubość warstwy, szybkość przesuwu taśmy oraz podciśnienie jest regulowane aż do końca procesu, tj. do momentu gdy strefa spalania osiągnie ruszt. Zwykle koniec procesu ustalany jest na przedostatniej komorze.

Następnie gotowy spiek, opuszczając taśmę przechodzi przez łamacz spieku, gdzie zostaje rozdrobniony na mniejsze kawałki o wielkości uziarnienia ok. 150–250 mm. Rozdrobniony spiek podawany jest na chłodnie taśmowe (lub obrotowe), gdzie ulega schłodzeniu w strumieniu powietrza dostarczanego przez wentylatory, a następnie zostaje przesiany na sitach wibracyjnych o oczkach 12–14 mm, które zapewniają odsianie drobnej frakcji spieku (spiek zwrotny). Gorący spiek zwrotny jest następnie transportowany przez zasobniki i podajniki wibracyjne do ochładzalników bębnowych, gdzie odbywa się jego chłodzenie przez dodanie odpowiedniej ilości wody. Ochłodzony spiek zwrotny transportowany jest do namiarowi. Chłodzenie nadziarna gorącego spieku odbywa się na obrotowej chłodni za pomocą przedmuchu powietrza przez warstwę spieku. Spiek ochłodzony do temperatury 150°C jest transportowany przenośnikami taśmowymi do namiarowni wielkich pieców. Spiek, przed podaniem do wielkiego pieca, ponownie jest odsiewany, a wydzielony odsiew spieku zawracany jest do mieszanki spiekalniczej.

5.2.1.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z badanej taśmy spiekalniczej, zmierzone po elektrofiltrze, wynosiło 1,3 ng I-TEQ/Nm³ (przy roboczym stężeniu O₂), co odpowiada współczynnikowi emisji 2,2 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego spieku i daje całkowitą emisję z tej taśmy spiekalniczej 1,5 g I-TEQ/rok. Prócz badanej taśmy w instalacji pracuje podobna taśma podłączona do starszego elektrofiltru oraz jedna taśma niepracująca podłączona tylko do multicyklonu i jedna taśma rezerwowa również podłączona do multicyklonu.

Taśmy spiekalnicze są znanym w krajach UE źródłem PCDD/PCDF. Ogólnie PCDD/PCDF powstają z prekursorów organicznych takich jak pochodne fenylu i nieorganicznych związków chloru. Dlatego też zaoliwione materiały wsadowe takie jak zendra walcownicza mogą być znacznym źródłem tworzenia się PCDD i PCDF. W spiekalniach dominuje mechanizm tworzenia się dioksyn i furanów w wyniku syntezy *de-novo* struktur stałego węgla i chlorków nieorganicznych. Wyniki emisji PCDD/PCDF uzyskane z badanej instalacji potwierdzają dane, jakie uzyskano w kilku spiekalniach w Europie Zachodniej. Stosunek pomiędzy PCDF i PCDD w

gazach odlotowych ze spiekalni wynosi od 3,79 ng/m³ do 0,59 ng/m³. Głównym źródłem PCDD/PCDF jest węgiel i chlor, które pochodzą z materiałów wsadowych.

Tworzenie się PCDD/PCDF ma miejsce wewnątrz spiekane go złoża, prawdopodobnie bezpośrednio przed strefą spalania, która przesuwana się z góry na dół w czasie procesu spiekania. Najwyższej emisji należy się spodziewać ze skrzyń powietrznych w drugiej części taśmy spiekalniczej. Pewna emisja tych związków może mieć miejsce z powierzchni taśmy spiekalniczej.

PCDD/PCDF są cieczami o temperaturze wrzenia 200 do 300°C. Z tego powodu związki te mają tendencję do adsorbowania się na cząsteczkach pyłu. Dlatego też wysoka emisja pyłu wiąże się z wysoką emisją PCDD/PCDF. Stosując tradycyjny elektrofiltr można uzyskać poziom emisji pyłów w gazach odlotowych na poziomie od 100 do 150 mg/Nm³. Drobnny pył z instalacji do spiekania zawiera alkalia i chlorki ołowiu, które tworzą warstwę izolacyjną na elektrodach elektrofiltru. Jest to główna przyczyna wysokiej emisji ołowiu z taśmy spiekalniczej. W związku z wysoką emisją pyłów, nie jest możliwe uzyskanie niskiej emisji PCDD/PCDF z takiej instalacji.

Typowy współczynnik emisji PCDD/PCDF z taśm spiekalniczych mieści się w zakresie 1-10 µg I-TEQ/Mg spieku [39]. Współczynnik emisji z badanej taśmy spiekalniczej wynoszący 1,4 µg I-TEQ/Mg spieku znajduje się w dolnym poziomie tego zakresu. Prawdopodobnie wynika to ze stosowania małych ilości zgorzeli powalcowniczej we wsadzie oraz recyrkulacji gazów odlotowych przez dwa okapy.

5.2.1.2. Pierwotne metody

Metody pierwotne ograniczenia tworzenia się PCDD/PCDF w omawianym procesie obejmują stosowanie czystego wsadu (niezaolejonego) lub wstępne wypalanie olejów ze zgorzeli powalcowniczej. Co przyczynia się jednocześnie do zmniejszenia się emisji innych gazów.

5.2.1.3. Wtórne metody

5.2.1.3.1. Ogólne wtórne metody dla spiekalni

Filtr tkaninowy. Emisja PCDD/PCDF jest związana z wysoką emisją pyłów. Dlatego też jednym z najbardziej skutecznych wtórnych sposobów redukcji emisji dioksyn jest zainstalowanie sprawnej instalacji odpylającej, takiej jak filtr tkaninowy. Przy zastosowaniu filtra tkaninowego można zredukować emisję pyłu do poziomu poniżej 5 mg/Nm³. Stacja filtrów workowych powinna być wyposażona w filtry wykonane z materiału odpornego na wysoką temperaturę (do maksymalnej temperatury 200°C). Należy unikać wdmuchiwanie wapna, ze względu na możliwość zatykania filtrów workowych przez pozostałości organiczne (Ref. Bremer Stahlwerke, Bremen, Germany). Przy stosowaniu filtrów tkaninowych bardzo skutecznie można zredukować emisję pyłów i metali ciężkich. Podstawy wraz odnośnikami literaturowymi są opisane w Dokumencie Referencyjnym BREF dotyczącym produkcji żelaza i stali [48, rozdz. 4.3.2].

Jeżeli jest to możliwe należy unikać wprowadzania na filtr tkaninowy gazów o wysokiej temperaturze. W przypadku gazów odlotowych o wysokiej temperaturze konieczne jest stosowanie kosztownych materiałów filtracyjnych. Również może mieć wówczas miejsce wyższa emisja PCDD/PCDF i rtęci, nawet gdy związki te są adsorbowane na węglu aktywnym lub węglu brunatnym.

Wdmuchiwanie węgla. Podczas wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego lub węgla aktywnego PCDD/PCDF są adsorbowane na cząstkach węgla. Cząstki te muszą być wychwycone na filtrze tkaninowym. Elektrofiltr nie jest wystarczającym do tego celu urządzeniem. Ponieważ w tej

metodzie PCDD/PCDF nie ulegają rozkładowi, to powstający pył będzie zawierał podwyższoną ilość tych związków. Proces adsorpcji ma miejsce głównie na powierzchni filtra tkaninowego. Dlatego też konieczne jest równomierne rozprowadzenie węgla aktywnego lub pyłu węgla brunatnego na wszystkich rękawach filtra tkaninowego. Węgiel aktywny jest bardziej skuteczny przy adsorpcji PCDD/PCDF niż pył węgla brunatnego, ale jest też droższy.

Przy połączeniu metody odpylania z zastosowaniem filtra tkaninowego i wdmuchiwanie węgla można uzyskać emisję PCDD/PCDF, w kominie odprowadzającym gazy z instalacji do spiekania, w zakresie 0,1–0,5 ng I-TEQ/Nm³.

Mokre skrubery pyłów. W Zakładach Voest Alpine Industries (Austria) opracowano metodę zraszania gazów odlotowych wodą, co pozwala na usunięcie grubszych cząstek pyłu i składników gazowych, takich jak SO₂. Jednak ta technika musi być połączona ze skuteczną metodą obróbki powstających ścieków. Powstające szlamy muszą być składowane na składowisku. Przy zastosowaniu tej metody można osiągnąć poziom emisji PCDD/PCDF w zakresie 0,2 do 0,4 ng I-TEQ/Nm³.

5.2.1.3.2. *Wtórne metody dla badanej spiekalni*

Zawracanie gazów odlotowych. Ekonomicznie najbardziej uzasadnionym sposobem redukcji emisji PCDD/PCDF z omawianej instalacji jest wprowadzenie w maksymalnym technicznie możliwym stopniu procesu zawracania gazów z instalacji spiekalniczych do procesu spiekania. W przypadku analizowanej instalacji metoda ta powinna zapewnić osiągnięcie zalecanych poziomów emisji PCDD/PCDF.

Filtr tkaninowy. W przypadku gdyby poziom emisji PCDD/PCDF z omawianej instalacji spiekalniczej miał być poniżej 0,1 ng I-TEQ/Nm³, to w pierwszej kolejności należy rozważyć zainstalowanie filtra tkaninowego w celu redukcji ilości emitowanych pyłów, tak jak to opisano w powyższym rozdziale. Pozwoli to również na zminimalizowanie emisji metali ciężkich. Zainstalowanie filtra tkaninowego jest dodatkowo korzystne z powodu redukcji emisji ołowiu, który to metal stanowi znany problem w spiekalniach wyposażonych tylko w elektrofiltry do oczyszczania gazów odlotowych.

Jeżeli stężenie PCDD/PCDF w gazach oczyszczonych za pomocą filtra tkaninowego byłby nadal powyżej dopuszczalnego poziomu, to konieczne byłoby dodatkowe wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego.

Wdmuchiwanie węgla brunatnego. Punkt wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego powinien znajdować się na głównym przewodzie, kilka metrów przed filtrem tkaninowym. Ilość pyłu węgla brunatnego powinna być optymalizowana. W praktyce stosuje się dodatek 40–100 mg pyłu węgla brunatnego na 1 m³ obrabianych gazów odlotowych. Należy zachować niezbędne środki ostrożności w odniesieniu do filtrów tkaninowych. Obejmują one kontrolę temperatury w zasobniku każdej komory filtra oraz wyposażenie w instalację umożliwiającą wypełnienie całego układu gazowym azotem.

5.2.1.4. *Analiza kosztów*

Poniższa ocena kosztów jest oparta na cenach obowiązujących w Europie Zachodniej i obejmuje tylko koszt zakupu wyposażenia, bez uwzględnienia lokalnych uwarunkowań takich jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego też poniższą analizę należy traktować jako przybliżoną.

Filtr tkaninowy. W przypadku taśmy spiekalniczej objętej badaniami wymagany jest filtr tkaninowy o wydajności ok. 400 000 m³/h. Zalecany jest filtr pulsacyjny pracujący na podciśnieniu.

Przybliżone koszty obejmują: koszt budynku, całego wyposażenia wewnętrznego, filtry tkaninowe z materiału odpornego na wysoką temperaturę, np. P84® (poliamid), Nomex® (poliamid aromatyczny), Teflon® (PTFE), oraz silnik, wentylator, instalację elektryczną i komin. Koszty te nie obejmują energii elektrycznej niezbędnej do zasilania głównego wentylatora.

Koszty inwestycyjne: 2,0–2,2 mln EUR

Koszty obsługi zależą bardzo od żywotności wkładów filtracyjnych. Zazwyczaj wkłady te trzeba wymieniać co 2 lata.

Koszty obsługi: 0,1–0,12 mln EUR/rok

Wdmuchiwanie węgla brunatnego. Wyposażenie dla systemu wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego obejmuje instalację do wdmuchiwania, zbiornik na pył, przewody rurowe i zabezpieczenia opisane powyżej.

Koszty inwestycyjne: 0,35 mln EUR

Koszty obsługi: 0,05 mln EUR/rok

Koszty eksploatacji (pył węgla brunatnego): 0,08 mln EUR/rok (ok. 50 mg/m³ pyłu węgla brunatnego, 24 h, 320 dni/rok, 600 EUR/Mg pyłu)

Koszty. W oparciu o uzyskane wyniki pomiarowe oceniono całkowitą emisję PCDD/PCDF z taśmy na poziomie 1,5 g I-TEQ/rok. Przy redukcji emisji do zalecanego poziomu 0,1 ng I-TEQ/Nm³ można zmniejszyć całkowitą emisję z taśmy do poziomu 1,3 g I-TEQ/rok.

Tabela 5.1. Oczekiwana redukcja emisji i koszty dla jednej taśmy spiekalniczej

Metoda	Przybliżone		Inne zanieczyszczenia, których emisja zmniejszy się
	nakłady inwestycyjne [mln € ⁸]	koszty obsługi [mln €/rok]	
Filtr tkaninowy	2,0–2,2	0,10–0,12	ołów, pył
Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego	0,35	0,05	rtęć
Ogółem	2,35–2,55	0,15–0,17	

Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

Koszt wyposażenia w Polsce. Koszty takiej instalacji (filtr tkaninowy wraz z systemem sterowania) w Polsce są porównywalne z kosztami podanymi powyżej dla Europy Zachodniej. Cena takiej instalacji obejmującej filtr workowy wraz z systemem sterowania wynosi ok. 2,5–3,0 mln zł, a koszt pozostałych elementów (chłodnica rurowa, bateria cyklonów, wentylator wyciągowy) ok. 5,0–6,0 mln zł. W sumie stanowi to ok. 7,5–9,0 mln zł, co odpowiada 1,8–2,2 mln EUR.

5.2.2. Instalacja do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym

W oparciu o przeprowadzone pomiary do dalszej analizy wybrano stalownię wykazującą najwyższy poziom emisji PCDD/PCDF. Jednak zarząd zakładu odmówił uczestnictwa w dalszych pracach i dlatego zdecydowano się na analizę innej instalacji tego typu.

Instalacja składa się z 2 elektrycznych pieców łukowych o pojemności 140 Mg każdy oraz piecokadzi o pojemności 130 Mg. Złom metalowy za pomocą suwnic i chwytaków magnetycznych

⁸ symbol Euro (w raporcie stosuje się w odniesieniu do Euro również skrót EUR).

ładowany jest do skrzyń złomowych, które transportowane są do suwnic nad koszami wsadowymi. Po przeładowaniu do koszy wsadowych, złom transportowany jest do pieca. Złom roztopiany jest prądem trójfazowym w piecach łukowych o temperaturze łuku elektrycznego ok. 3000°C. Na tym etapie podawane jest wapno palone (CaO) celem usunięcia siarki i fosforu, które przechodzą do żużla. Po uzyskaniu temperatury ok. 1640°C następuje spust ciekłego metalu do kadzi. Równocześnie ze spustem następuje uzupełnienie składników stopowych zgodnie z normą dla określonego gatunku stali. Po spuszczeniu z pieca łukowego ciekły metal zostaje przetransportowany na stanowisko obróbki pozapiecowej (w piecokadzi). Po uzyskaniu odpowiedniej temperatury oraz spełnieniu wymagań jakościowych, ciekły metal przekazywany jest do urządzenia umożliwiającego ciągle odlewanie stali, w którym są odlewane kęsiska. Następnie są one kierowane do walcowania i wytwarzane z nich są wyroby walcowane (pręty gładkie i żebrowane do zbrojenia betonu oraz kształtowniki).

Pomiary emisji dioksyn wykonano dla 1 elektrycznego pieca łukowego o pojemności 140 Mg. Piec ten posiada 4-ty otwór w sklepieniu służący do usuwania gazów powstających w procesie topienia. Dodatkowo zapyłone gazy, które wydostają się z pieca są wychwytywane przez okapy nadpiecowe, a następnie kierowane kolektorami do łapaczy iskier (wykazujących podobieństwo do cyklonów). Stąd gazy są przetłaczane za pomocą wentylatorów do filtra workowego 10 komorowego.

W piecu wytapiana jest stal gatunku ST-4 o składzie zaprezentowanym w tab. 5.2. Dodatkowe szczegóły odnośnie instalacji i procesu znajdują się w raporcie z przeglądu ekologicznego (zał. 3).

Tabela 5.2. Skład stali gatunku ST-4

Pierwiastek	Zawartość procentowa
C	0,08–0,22
Mn	0,50–1,2
Si	0,15–0,40
P _{max}	0,050
S _{max}	0,050
Cu	do 0,40
Cr	do 0,20
Ni	do 0,20
Mo	do 0,02
As	do 0,007
Sn	do 0,025
Sb	do 0,003
Co	do 0,011
Pb	do 0,003
Ti	do 0,003
Zn	< 0,002

5.2.2.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Próbki na potrzeby określenia wielkości emisji PCDD/PCDF były pobierane tylko z wtórnego strumienia gazów, które wydostają się z pieca jako tzw. emisja niezorganizowana np. podczas załadunku pieca i są wychwytywane przez okapy nadpiecowe. Gazy te są następnie kierowane kolektorami do łapaczy iskier, a stąd do filtra workowego. Przy stężeniu roboczym O₂, stężenie PCDD/PCDF w tym strumieniu gazów odlotowych za filtrem tkaninowym wynosiło tylko

0,004 ng I-TEQ/Nm³, czemu odpowiada współczynnik emisji 0,02 µg I-TEQ/Mg produkowanej stali, a całkowitą emisję z tego procesu można oszacować na 0,02 g I-TEQ/rok. Uzyskane wyniki wskazują, że emisja PCDD/PCDF w tym wtórnym strumieniu gazów jest bardzo niska.

Z powodu geometrii pierwotnego systemu (gazy odprowadzane z tzw. 4 otworu) odprowadzania gazów odlotowych, w którym gazy z komory filtrów tkaninowych są bezpośrednio wyprowadzane do powietrza (brak komina), nie było możliwe dokonanie pomiarów emisji PCDD/PCDF w tym strumieniu gazów. Ten pierwotny system odprowadzania gazów odlotowych obejmuje gazy emitowane bezpośrednio z pieca i należy uznać, że jest to zasadnicze źródło PCDD/PCDF emitowanych z procesu. Aby uzyskać odpowiednie warunki do pobrania próbki z tego pierwotnego strumienia gazów, konieczne byłoby zbudowanie odpowiedniej instalacji na wylocie tych gazów.

Współczynnik emisji dla instalacji elektrycznych pieców łukowych pracujących w Europie wynosi od 0,07 do 9 µg I-TEQ/Mg produkowanej stali. W dokumentach UNEP przyjmuje się współczynnik emisji 3 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanej stali przy produkcji stali z „czystego złomu/żelaza pierwotnego, oraz wyposażeniu instalacji w komorę dopalania i filtr tkaninowy” oraz 10 µg I-TEQ/Mg przy produkcji stali ze „złomu zanieczyszczonego” (cieczami chłodząco-smarującymi, zanieczyszczeniami ogólnymi), złomu wstępnie podgrzanego, ograniczonej kontroli złomu” [39]. Te współczynniki emisji są ponad 100 razy większe niż emisja zmierzona we wtórnym strumieniu gazów z badanej instalacji. Należy oczekiwać, że aktualna emisja PCDD/PCDF z całej instalacji (strumień pierwotny i strumień wtórny gazów) może być 100 razy wyższa niż ta zmierzona.

Proces tworzenia się PCDD/PCDF w elektrycznych piecach łukowych nie jest do końca wyjaśniony, ale dyskutowane są dwa główne mechanizmy:

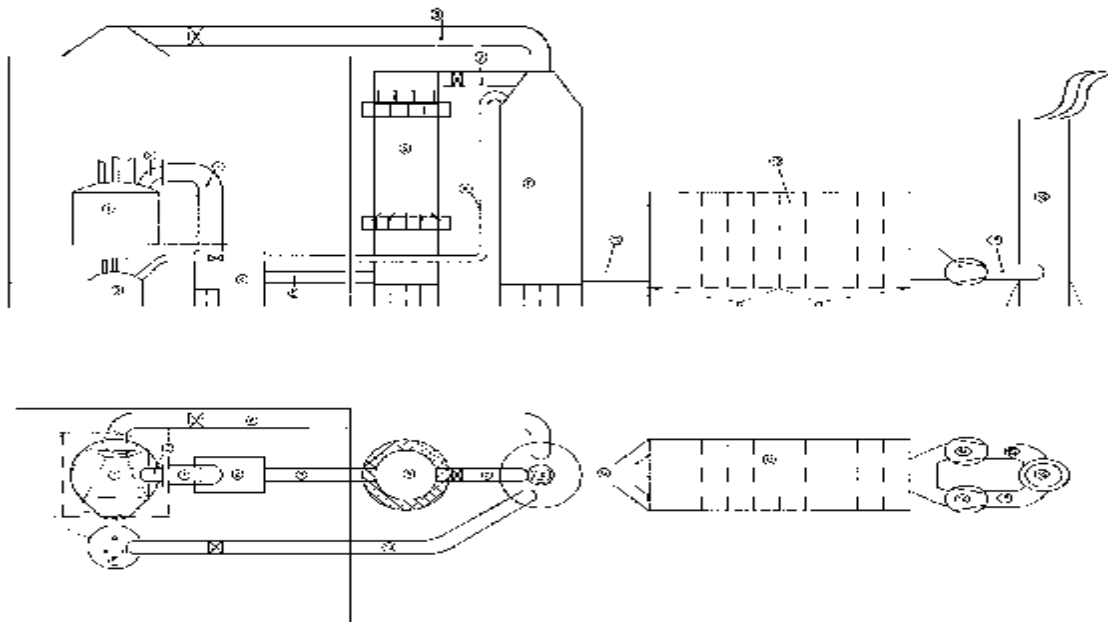
- reakcja pewnych organicznych prekursorów (np. chlorofenoli) na powierzchni cząstek pyłu w temperaturze powyżej 300°C. Te prekursory są wprowadzane do procesu wraz z zanieczyszczeniami zawartymi w złomie, takimi jak ciecze chłodząco-smarujące, farby i plastyki. Także wysoka emisja PCDD i PCDF występuje w instalacjach do spalania odpadów, jeżeli odpady te zawierają polichlorek winylu (PCW);
- synteza *de-novo* bez udziału prekursorów organicznych, tj. tworzenie się PCDD/PCDF w gazach odlotowych z węgla, tlenu i chlorków metali (np. chlorku miedzi) w temperaturze ok. 250–500°C. Chlorek miedzi działa w tym przypadku jak katalizator. PCDD/PCDF w temperaturze poniżej 300°C są cieczami o dużej lepkości i dlatego mogą być łatwo adsorbowane na powierzchni cząstek pyłu.

5.2.2.1.1. Emisja PCDD/PCDF z instalacji elektrycznego pieca łukowego

W większości stalowni stosujących elektryczne piece łukowe, główny strumień emisji z tych pieców ma miejsce przez 4-ty otwór w sklepieniu pieca (2-gi otwór w przypadku pieców łukowych prądu stałego). Emitowane gazy są mieszane z powietrzem w celu dopalenia CO i niespalonych związków organicznych. Po ochłodzeniu te pierwotne gazy są mieszane z tzw. gazami wtórnymi pochodzącymi z odpylania hali stalowni. Następnie ten wspólny strumień gazów odlotowych jest oczyszczany w filtrze tkaninowym. Schemat takiej instalacji przedstawiono na rysunku 5.1.

Większość PCDD/PCDF uchodzi przewodami wraz z pierwotnym strumieniem gazów. Stężenie PCDD/PCDF we wtórnym strumieniu gazów jest zwykle bardzo małe (< 0,02 ng I-TEQ/Nm³). Wielkość emisji zmierzonej w badanej instalacji we wtórnym strumieniu gazów była tej samej wielkości. Przeprowadzenie pomiaru w pierwotnym strumieniu gazów, zgodnie z obowiązującymi standardami, nie było możliwe bez dodatkowego oprzyrządowania do poboru próbek.

Największa emisja PCDD/PCDF ma miejsce na początku procesu topienia, zaraz po załadunku złomu do pieca. W tym okresie temperatura, w której występuje niska emisja PCDD/PCDF nie może być dotrzymana.



Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

Rysunek 5.1. Schemat instalacji odpylania elektrycznego pieca łukowego (1–piec, 2–kolanko, 3–przewód odprowadzający w dół, 4–komora PC, 5–przewody chłodzone wodą, 6–ochładzalnik, 11–komora mieszania, 13–stacja filtrów, 14–wentylatory)

Omawiana instalacja elektrycznego pieca łukowego jest aktualnie na etapie modernizacji systemu odprowadzania i oczyszczania gazów odlotowych, który docelowo będzie podobny do schematu przedstawionego na rys. 5.1. Zamiast komory natryskowej będzie zainstalowany ochładzalnik rurowy.

5.2.2.2. Pierwotne metody

Metody pierwotne obejmują stosowanie mniej zanieczyszczonego złomu we wsadzie lub wstępne oczyszczanie złomu. Jednak opierając się na doświadczeniach innych krajów takie metody są stosowane sporadycznie.

5.2.2.3. Wtórne metody

5.2.2.3.1. Ogólne wtórne metody

System dopalania gazów. Ponieważ nie wszystkie substancje organiczne mogą być spalone w procesie prowadzonym w elektrycznym piecu łukowym, to konieczne jest zainstalowanie komory dopalania dla gazów odlotowych w celu rozkładu PCDD/PCDF, jak również ich prekursorów. Większość stalowni w Europie Zachodniej stosujących elektryczne piece łukowe jest już wyposażona w takie komory w celu zminimalizowania emisji tlenku węgla.

Komora do natryskiwania. Aby uniknąć ponownego tworzenia się PCDD/PCDF konieczne jest szybkie chłodzenie gazów odlotowych. Gazy te w zakresie temperatury od 600 do 200°C powinny

przebywać krócej niż 2 sekundy. Najlepszym sposobem spełnienia tego warunku jest zastosowanie komory natryskowej, w której mieszanina wody i powietrza w przeciwnym kierunku zrasza strumień gazów odlotowych. Ilość wody jest regulowana przez pomiar temperatury na wylocie komory. Po procesie zraszania pierwotny strumień gazów musi być wymieszany ze strumieniem wtórnym gazów, aby obniżyć zawartość wilgoci na filtrze tkaninowym.

Wychwytywanie pyłów. Dokładne wychwytywanie pyłów jest szczególnie istotne przy małej emisji PCDD/PCDF. Nowe filtry tkaninowe mogą łatwo osiągnąć stężenie pyłu w oczyszczonym gazie rzędu 5 mg/Nm^3 . Możliwe jest uzyskanie nawet stężenia pyłu poniżej 1 mg/Nm^3 . PCDD/PCDF mogą albo adsorbować się na cząstkach pyłu lub kondensować do stałych cząstek, które następnie mogą być wychwycone na filtrze tkaninowym, kiedy temperatura w komorze filtracyjnej jest znacznie poniżej 100°C . Najlepsze wyniki uzyskuje się przy temperaturze filtrowania poniżej 70°C .

Wdmuchiwanie węgla. W wypadku, kiedy dopuszczalna wartość $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ stężenia PCDD/PCDF nie może być osiągnięta ze względu na wysoką temperaturę w komorze filtracyjnej lub niedostateczne ochłodzenie pierwotnego strumienia gazów, to w celu obniżenia emisji tych związków można zastosować wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego lub węgla aktywnego. Te dwa rodzaje węgla mogą lepiej adsorbować PCDD/PCDF niż sam pył pochodzący z odpylania elektrycznego pieca łukowego. W tym przypadku dopuszczalna jest wyższa temperatura na filtrze. Z drugiej jednak strony przy wyższej temperaturze wzrasta ryzyko zapłonu.

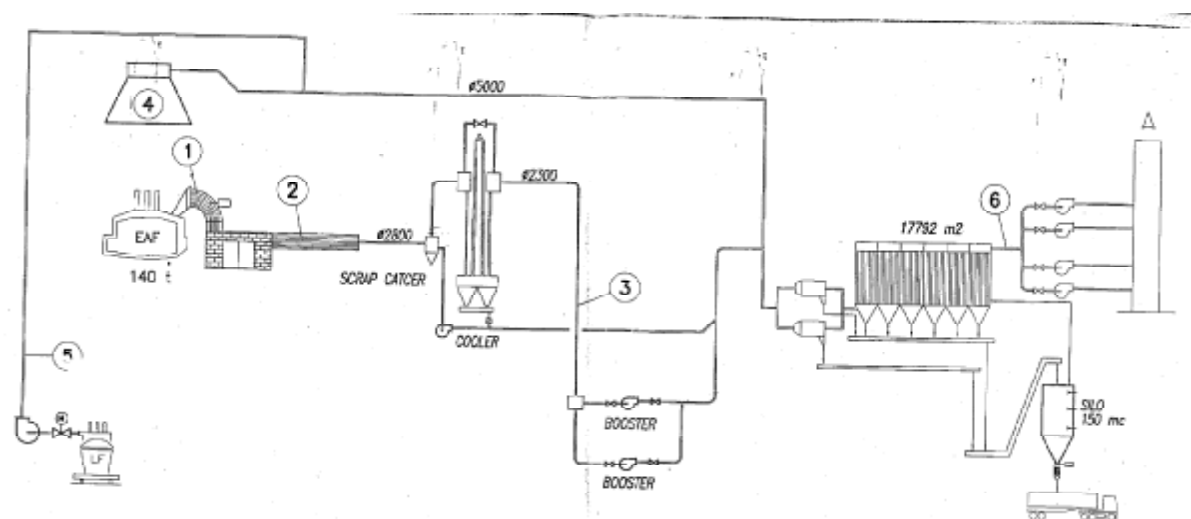
Adsorpcja PCDD/PCDF na cząstkach węgla ma miejsce głównie na wkładach filtracyjnych. Ilość wdmuchiwanego węgla musi być zoptymalizowana, aby zapewnić wykorzystanie wszystkich worków. Przy systemie wdmuchiwania pyłu konieczne jest zachowanie niezbędnych środków ostrożności, aby zminimalizować wspomniane wyżej ryzyko zapłonu.

W stalowniach stosujących elektryczne piece łukowe przy systemie wdmuchiwania węgla do strumienia gazów odlotowych stężenie PCDD/PCDF w oczyszczonym gazie wynosiło od $0,02$ do $0,05 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$. W praktyce stosuje się dodatek $40\text{--}100 \text{ mg}$ pyłu węgla brunatnego na 1 m^3 oczyszczanych gazów odlotowych.

5.2.2.3.2. *Wtórne metody dla badanej instalacji*

W najbliższym czasie system odprowadzania i oczyszczania gazów odlotowych z pieca łukowego w hucie zostanie zmodernizowany i będzie podobny do systemu proponowanego na rys. 5.2. System ten będzie obejmował komorę dopalania, chłodzenie i mieszanie z wtórnym strumieniem gazów. Zamiast komory natryskowej będzie zainstalowany ochładzalnik rurowy. Ochładzalnik tego typu może nie gwarantować wymaganego szybkiego schłodzenia gazów od 600 do 200°C . Po zainstalowaniu nowego systemu należy wykonać ponownie pomiary stężenia PCDD/PCDF, aby określić aktualną wielkość emisji.

Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego. Jeżeli zostanie przekroczona zalecana wielkość emisji PCDD/PCDF, to należy zainstalować system wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego. W badanym zakładzie przed stacją filtrów tkaninowych są zainstalowane dwa cyklony. Punkt wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego powinien być zainstalowany przed cyklonami, na głównym przewodzie, tak jak to przedstawiono na rys. 5.2. Ponieważ wielkość ziaren wdmuchiwanego pyłu węgla brunatnego jest poniżej 1 mm , to jego straty w cyklonach powinny być bardzo małe. Zazwyczaj wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego powinno wystarczyć do uzyskania poziomu emisji $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$. Węgiel aktywny posiada lepsze zdolności adsorpcyjne, ale jest droższy.



Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

6 – punkt pomiaru dioksyn

Rysunek 5.2. Planowany system odprowadzania i oczyszczania gazów odlotowych z badanej instalacji

5.2.2.4. Analiza kosztów

Niniejsza analiza kosztów przeprowadzona jedynie dla proponowanego wyposażenia jest oparta na cenach obowiązujących w krajach Europy Zachodniej i nie ujmuje lokalnych uwarunkowań takich jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego tę analizę należy traktować jako szacunkową.

Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego. Wyposażenie dla systemu wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego obejmuje sam system wdmuchiwania, zbiornik na pył, przewody rurowe i systemy bezpieczeństwa opisane powyżej.

Koszty inwestycyjne: 0,35 mln EUR,

Koszty obsługi: 0,05 mln EUR/rok

Koszty eksploatacji (koszt pyłu węgla brunatnego):

0,15 mln EUR/rok

(szacunkowo: 1 000 000 m³/h, 40 mg/m³ pyłu, 320 dni/rok)

Ponieważ do całkowitej ilości wychwyconego pyłu z pieca elektrycznego należy dodać masę pyłu węgla brunatnego wprowadzanego do systemu, to wzrosną koszty składowania. Przyjęto, że rocznie zużywa się ok. 300 Mg pyłu węgla brunatnego. Dlatego do kosztów eksploatacji należy dodać koszt składowania 300 Mg pyłu z elektrycznego pieca łukowego.

Tabela 5.3. Spodziewana redukcja emisji i koszty dla badanej instalacji

Metoda	Przybliżone		Inne zanieczyszczenia, których emisja zmniejszy się
	nakłady inwestycyjne [mln €]	koszty obsługi [mln €/rok]	
Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego	0,35	0,05	rtęć

Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

Koszty. Na podstawie uzyskanych wyników pomiaru emisji PCDD/PCDF nie można ocenić całkowitej emisji tych związków z instalacji.

Systemy ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza. W przypadku innego elektrycznego pieca łukowego może być konieczne wykonanie całkowicie nowego systemu ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza. Koszt takiej kompletnej instalacji dla stalowni o pojemności pieca podobnej do tej, jak była przedmiotem badań, podano w tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Spodziewana redukcja emisji i koszty pełnej instalacji oczyszczania gazów odlotowych w typowej stalowni wyposażonej w elektryczny piec łukowy o podobnej pojemności

Metoda	Przybliżone		Inne zanieczyszczenia, których emisja zmniejszy się
	nakłady inwestycje [mln €]	koszty obsługi [mln €/rok]	
Dopalenie	0,2	0,01	CO
Przewody chłodzone wodą	0,2–0,5	0,02	
Komora zraszająca	0,5	0,05	
Stacja filtrów workowych (1000000 Nm ³ /h)	3,0–3,5	0,15–0,2	
Wdmuchiwanie pyłu węgla brunatnego	0,35	0,05	rtęć
Ogólnie	4,3–5,3	0,28–0,33	

Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

Koszt wyposażenia w Polsce. Koszt instalacji do wdmuchiwania pyłu węgla brunatnego w Polsce jest porównywalny z kosztami podanymi powyżej dla Europy Zachodniej. Cena takiej instalacji wynosi ok. 1,0–1,2 mln zł, czyli 0,25–0,3 mln EUR.

5.2.3. Odlewnia z żeliwiakiem z gorącym dmuchem

W Polsce działa ok. 125 odlewni żeliwa i ok. 25 odlewni staliwa. Około 60–65% żeliwa jest produkowane w żeliwiakach (z zimnym i gorącym dmuchem). Większość tych żeliwiaków posiada bardzo proste systemy wychwytywania i oczyszczania gazów odlotowych. Jedynie ok. 10 żeliwiaków posiada cyklony i filtry tkaninowe.

Instalacja składa się z dwóch żeliwiaków o średnicy 700 mm z dmuchem wzbogaconym w tlen, pracujących w systemie przemiennym (co drugi dzień jeden żeliwiak). Wydajność żeliwiaków wynosi ok. 6 Mg/h. W żeliwiaku wytapiane jest żeliwo szare. Jest to piec o działaniu ciągłym. Jako wsad stosowany jest: złom własny żeliwny, złom kupny stalowy i żeliwny, koks odlewniczy, materiały żużlotwórcze (kamień wapienny CaCO₃), żelazostopy. Materiały do pieca są ładowane w postaci naboju przemiennie przez otwór wsadowy umieszczony w górnej części pieca w następującej kolejności: wsad metalowy, koks, kamień wapienny. Przed załadunkiem do pieca złom jest poddawany procesowi rozdrabniania. Żeliwiak jest piecem szybowym, w którym wsad metalowy jest nagrzewany w wyniku spalania koksu, co ma miejsce w niższych partiach pieca. Powietrze do spalania (w tym przypadku wzbogacone w tlen) jest wprowadzane do pieca przez odpowiednie dysze.

Gazy powstające w wyniku spalania koksu unoszone są ku górze i przed opuszczeniem pieca oddają swoje ciepło do wsadu. Spaliny z obu żeliwiaków są wychwytywane i odprowadzane do instalacji oczyszczającej. Gazy oczyszczane są metodą moką przez zraszanie przy zastosowaniu dwóch rzędów zraszaczy w układzie gwiazdowym. Produktem oczyszczania jest szlam.

5.2.3.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Z powodu geometrii systemu odpylania, w którym mokre chwytnice iskier są umieszczone na szczycie pieca i stanowią górną część komina, nie było możliwe pobranie próbki gazów do analizy z miejsca położonego powyżej tych mokrych chwytnic iskier. Jeżeli chciałoby się pobrać taką próbkę, konieczne byłoby zbudowanie komina powyżej mokrego chwytnicy iskier, aby uzyskać laminarny przepływ gazów.

Dlatego też próbki dla określenia poziomu emisji PCDD/PCDF były pobierane w punkcie położonym pomiędzy piecem a mokrym chwytnicem iskier. Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w strumieniu gazów odlotowych przed mokrymi chwytnicami iskier wynosiło 1,2 ng I-TEQ/Nm³ (przy roboczym stężeniu O₂), co odpowiada współczynnikowi emisji 2,88 µg I-TEQ/Mg produktu, a całkowita emisja wynosi 0,05 g I-TEQ/rok. Zmierzony poziom emisji jest charakterystyczny dla żeliwiaków z gorącym dmuchem nie posiadających systemu ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza.

Analizowany żeliwiak miał podgrzewany dmuch, chociaż w czasie pomiaru emisji PCDD/PCDF system podgrzewania dmuchu (wymyennik ciepła) nie działał i żeliwiak ten pracował jako żeliwiak z zimnym dmuchem. Dlatego też uzyskane wyniki można odnieść do żeliwiaka z zimnym dmuchem.

Skuteczność mokrych chwytnic iskier w usuwaniu PCDD/PCDF ze strumienia gazów dolotowych nie jest znana, jednak generalnie mokre skrubery nie są zbyt skuteczne w usuwaniu pyłu. Rzeczywista emisja może być ok. 3–10 razy niższa niż wartości zmierzone. W literaturze brak jest danych odnośnie emisji PCDD/PCDF z żeliwiaków z gorącym dmuchem nie posiadających filtrów tkaninowych lub w surowych gazach z żeliwiaka z gorącym dmuchem.

Głównymi źródłami PCDD/PCDF są zanieczyszczenia zawarte w złomie oraz koks stosowany w procesie żeliwiakowym. Gorące gazy pochodzące ze spalania koksu i wdmuchiwanego tlenu przepływają ku górze przez materiał wsadowy w żeliwiaku podgrzewając złom, dodatki stopowe, koks i wapno. W pewnej strefie żeliwiaka, gdzie panuje temperatura w zakresie 250–500°C, rozpoczyna się tworzenie PCDD/PCDF. Utworzone PCDD/PCDF są następnie wydmuchiwane wraz z pyłem z pieca przez gazy odlotowe. Jak wykazała analiza, podobnie jak w przypadku instalacji do spiekania, w procesie żeliwiakowym tworzą się głównie furany, szczególnie tetra- i pentachlorowane związki. Wynika z tego, że synteza *de-novo* koksu i chlorków nieorganicznych jest dominująca w porównaniu do mechanizmu tworzenia prekursorów organicznych.

W omawianej odlewni wychwytywanie pyłu następuje przez dwustopniowy układ mokrych chwytnic iskier. Zaletą tego systemu jest szybkie chłodzenie gazów odlotowych i bardzo prosta technika odpylania. Z drugiej jednak strony powstające ścieki muszą być usuwane i zagospodarowane, a skuteczność odpylania nie spełnia norm europejskich w tym zakresie. Próbka do analizy stężenia PCDD/PCDF była pobrana w kominie, przed punktem wtryskiwania wody i reprezentuje zawartość tych związków w gazie surowym.

Ilości powstających PCDD/PCDF w żeliwiaku z gorącym dmuchem, gdzie powietrze podgrzewane jest do temperatury ok. 500–600°C, są generalnie znacznie mniejsze niż w przypadku żeliwiaka z zimnym dmuchem. Współczynnik emisji dla żeliwiaków z gorącym dmuchem wyposażonych w filtry tkaninowe jest rzędu 0,03 µg I-TEQ/Mg ciekłego żeliwa.

W Europie Zachodniej żeliwiaki z gorącym dmuchem generalnie nie są uważane za poważniejsze źródło PCDD/PCDF, jeżeli są wyposażone w pełny system ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza.

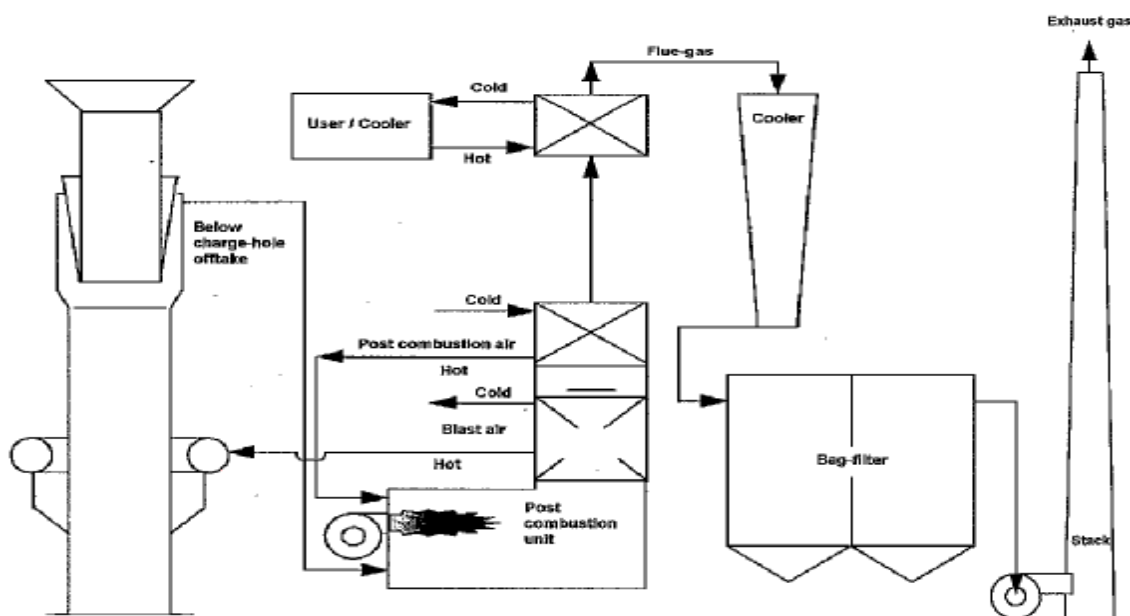
5.2.3.2. Pierwotne metody

Pierwotne metody redukcji tworzenia się PCDD/PCDF obejmują stosowanie żeliwiakowych gazów odlotowych do podgrzewania dmuchu (chłodzenie gazów i ich krótszy okres pozostawiania w niekorzystnym zakresie temperatury) i selekcję stosowanego złomu oraz jego wstępne oczyszczanie np. przez podgrzewanie. Jak wynika z doświadczenia innych krajów, wstępne oczyszczanie złomu nie jest zwykle stosowane jako metoda pierwotna. Natomiast stosowane są wtórne metody redukcji emisji PCDD/PCDF.

5.2.3.3. Wtórne metody

5.2.3.3.1. Wtórne metody dla żeliwiaka z gorącym dmuchem

Dopalanie gazów odlotowych. Gazy odlotowe z żeliwiaka z gorącym dmuchem zawierają cząstki węgla (CO, lotne związki organiczne i PCDD/PCDF). Te gazy są bezpośrednio dostarczane do komory dopalania wyposażonej w palnik powietrzno-paliwowy. Wynikające z tego korzyści dla środowiska to mniejsza emisja CO i redukcja emisji PCDD/PCDF. Ciepło może być odzyskane w rekuperatorze do podgrzewania dmuchu żeliwiaka. Po dopaleniu konieczne jest dalsze chłodzenie gazów odlotowych.



Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

Rysunek 5.3. System wychwytywania i oczyszczania gazów odlotowych z żeliwiaka z gorącym dmuchem posiadającego suche odpylanie

Filtr tkaninowy. Wychwytywanie pyłu powinno być prowadzone za pomocą filtrów tkaninowych. Można wówczas łatwo uzyskać poziom emisji pyłów poniżej 5 mg/Nm^3 . Jeżeli temperatura w komorze filtracyjnej jest poniżej 70°C , możliwe jest również uzyskanie niskiej emisji PCDD/PCDF. Tego typu instalacja jak tu opisana została przedstawiona na rys. 5.3. Współczynnik emisji PCDD/PCDF dla żeliwiaka z filtrem tkaninowym wynosi ok. $0,03 \mu\text{g I-TEQ/Mg}$ ciekłego żeliwa.

5.2.3.3.2. *Wtórne metody dla odlewni*

Żeliwiaki z gorącym dmuchem pracujące w tej odlewni są stosunkowo małe w porównaniu do podobnych instalacji pracujących w Europie Zachodniej. Przeciętna wydajność tych żeliwiaków wynosi od 40 do 50 Mg ciekłego żeliwa na godzinę. Dlatego też pełne wdrożenie wtórnych metod opisanych powyżej jest niewątpliwie zbyt kosztowne, biorąc pod uwagę obroty tak małej odlewni.

Filtr tkaninowy. Dla redukcji emisji pyłów z żeliwiaka konieczny jest filtr tkaninowy. Filtr powinien być zainstalowany poza budynkiem odlewni. Ze względu na wilgoć pochodzącą z mokrych skrubców należy wprowadzać dodatkowe powietrze w celu rozcieńczenia gazów. Ilość wprowadzanego dodatkowo powietrza powinna być określona przez dostawcę filtra w oparciu o dokładny pomiar zawartości wilgoci.

Aby podjąć decyzję o konieczności zainstalowania komory dopalania, należy zmierzyć zawartość lotnych związków organicznych w kominie żeliwiaka.

5.2.3.4. *Analiza kosztów*

Poniższa analiza kosztów jest oparta na cenach w krajach Europy Zachodniej w odniesieniu jedynie do proponowanego wyposażenia i nie ujmuje lokalnych uwarunkowań takich jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego analizę tę należy traktować jako szacunkową.

Filtr tkaninowy. Dla omawianej odlewni wymagany jest filtr tkaninowy o wydajności około $50\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ (do sprawdzenia przez dostawcę). Zalecany jest filtr pulsacyjny podciśnieniowy. Przybliżone koszty obejmują koszt budynku, całego wyposażenia wewnętrznego, filtry tkaninowe z materiału odpornego na wysoką temperaturę, np. P84® (poliamid), Nomex® (poliamid aromatyczny), Teflon® (PTFE) oraz silnik, wentylator, instalację elektryczną i komin. Koszty te nie obejmują energii elektrycznej niezbędnej do zasilania głównego wentylatora.

Koszty inwestycyjne: 0,25–0,3 mln EUR

Koszty inwestycyjne filtra tkaninowego są zależne od objętości przepływających gazów.

Koszty obsługi zależą bardzo od żywotności wkładów filtracyjnych. Zazwyczaj wkłady te trzeba wymieniać co 2 lata.

Koszty obsługi: 0,02 mln EUR/rok

System ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza. Rozmiar instalacji z palnikami do dopalania zależy od objętości strumienia gazów odlotowych, które mają być poddane dopaleniu. Dlatego też możliwa jest tylko bardzo szacunkowa ocena kosztów, które wynoszą 0,5–2,0 mln EUR.

Koszty. Przybliżone koszty kompletnej instalacji do oczyszczania gazów odlotowych zestawiono w tabeli 5.5. Najprawdopodobniej zainstalowanie filtrów tkaninowych spowoduje redukcję emisji PCDD/PCDF do poziomu poniżej $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$.

Tabela 5.5. Szacowane koszty

Metoda	Przybliżone		Inne zanieczyszczenia, których emisja zmniejszy się
	nakłady inwestycyjne [mln €]	koszty obsługi [mln €/rok]	
Filtr tkaninowy	0,3	0,02	pył
System ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza z dopalaniem	0,5–2	0,05	pył

Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

Jak już wspomniano, jeżeli do redukcji emisji pyłu zostanie zainstalowany filtr tkaninowy, to należy się spodziewać, że emisja PCDD/PCDF będzie poniżej 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Dlatego też nie będą potrzebne żadne inne metody redukcji emisji PCDD/PCDF. Proponuje się potwierdzenie tej tezy przez wykonanie pomiarów po zamontowaniu filtra.

Koszt wyposażenia w Polsce. Koszt instalacji filtra tkaninowego z systemem sterowania w Polsce jest porównywalny z kosztami podanymi powyżej dla Europy Zachodniej. Koszty filtra tkaninowego dla żeliwiaka o średnicy 700 mm i wydajności 10 000 Nm³/h, przy temperaturze gazów wprowadzanych do filtra około 160°C wynosi ok. 0,37 mln zł. Koszt pozostałych elementów (chłodnica rurowa, bateria cyklonów, wentylator wyciągowy) jest ok. 0,63 mln zł. Sumaryczny koszt to ok. 1 mln zł, czyli ok. 0,25 mln EUR.

5.2.4. Instalacja do wtórnego wytapiania aluminium w piecu indukcyjnym

5.2.4.1. Podstawy emisji PCDD/PCDF w instalacjach do wtórnego wytapiania aluminium

5.2.4.1.1. Uwagi ogólne

Do wtórnego wytopu aluminium stosowane są różne technologie, które zależą od rodzaju stosowanego wsadu metalowego oraz dalszego procesu przeróbki uzyskanego metalu.

Zakład do wtórnego wytopu aluminium, który był przedmiotem badań jest przystosowany do topienia stosunkowo czystego wsadu przy wysokim stopniu odzysku aluminium. „Typowe” piece stosowane do wtórnego wytopu aluminium, to głównie piece obrotowe, piece przechyłne oraz wielokomorowe piece trzonowe (z instalacją do dopalania gazów odlotowych).

5.2.4.1.2. Charakter emisji

Typowymi etapami procesu wtórnego wytopu aluminium są: podgrzewanie, załadunek, topienie, przetrzymywanie, obróbka ciekłego metalu oraz odlewanie. Podczas tych operacji parametry procesu ulegają znacznym zmianom, co ma wpływ na charakter i wielkość emisji z instalacji (np. temperatura gazów odlotowych, stężenie zanieczyszczeń w gazie surowym).

Ogólnie, uwalnianie PCDD/PCDF z procesów wtórnego wytopu aluminium jest możliwe w wyniku następujących mechanizmów:

- wsad zawiera PCDD/PCDF, które są uwalniane w wyniku obróbki termicznej,
- PCDD/PCDF tworzą się z prekursorów, jakimi są chlorowane związki organiczne (np. chlorowane fenole, polichlorowane bifenyle – PCB, chlorodifenyloetery), które

wprowadzane są do procesu wraz z materiałami wsadowymi (np. jako zanieczyszczenia w olejach),

- PCDD/PCDF powstają podczas termicznej obróbki wsadu ze związków organicznych i w obecności organicznych lub nieorganicznych związków chlorowych.

Przy tworzeniu się PCDD/PCDF w reakcji z popiołami lotnymi, jako ich źródło uważane są „aktywne” związki węgla. Związki węgla reagują z nieorganicznymi chlorkami przy udziale katalitycznie działających związków (np. soli metali) w obecności tlenu i pary wodnej w temperaturze od ok. 200 do 800°C. Jest to proces tzw. synteza *de-novo*.

5.2.4.1.3. Metody redukcji emisji PCDD/PCDF

Współczynnik emisji dla instalacji do wtórnego wytopu aluminium podawany jest jako mniejszy niż 1 µg I-TEQ/Mg, przy zastosowaniu najlepszych dostępnych technik, w połączeniu z odpowiednim wsadem, sposobem prowadzenia procesu oraz systemem oczyszczania gazów odlotowych.

Metody związane ze stosowanym wsadem. Wprowadzanie PCDD/PCDF wraz ze wsadem można wyeliminować z dużym prawdopodobieństwem.

Należy rozważyć następujące sposoby minimalizacji tworzenia się PCDD/PCDF:

- minimalizacja ilości wprowadzanych zanieczyszczeń organicznych (np. smarów, olejów, lakierów, plastików) przez wstępną obróbkę lub przygotowanie wsadu (np. przez sortowanie),
- minimalizacja ilości wprowadzanego chloru (np. nie stosować sześciochloroetanu, prowadzić rafinacje ciekłego metalu przy użyciu mieszaniny azot/chlor),
- podczas produkcji i przeróbki aluminium nie stosować dodatków zawierających chlor (przemysł aluminium wtórnego nie ma na to wpływu).

Metody związane ze stosowanym procesem. W zależności od stosowanego złomu zalecane są różne rodzaje pieców, które najlepiej nadają się do tego celu:

- piece obrotowe opalane paliwem do topienia zanieczyszczonego wsadu pod warstwą soli,
- piece trzonowe opalane paliwem do topienia czystego, rozdrobnionego lub bardzo skondensowanego złomu metalowego,
- wielokomorowe piece trzonowe opalane paliwem również dla złomu zanieczyszczonego substancjami organicznymi,
- piece elektryczne indukcyjne do topienia czystego, rozdrobnionego złomu metalowego.

Ponadto należy uwzględnić następujące podstawowe zasady:

- przyjąć, że gaz surowy powstający w procesach musi być oczyszczony metodami stosowanymi dla gazów odlotowych, przy czym strumień gazów zanieczyszczonych powinien być możliwie najmniejszy (rozważyć całkowite wychwycenie gazów odlotowych),
- zoptymalizować proces spalania substancji organicznych (dobre wymieszanie, dostateczny czas przebywania w strefie spalania i dostatecznie wysoka temperatura spalania),
- zminimalizować ilość uwalnianego chloru podczas obróbki kąpieli metalowej np. przez optymalizację procesu rafinacji gazowej.

Metody wtórne. Modernizacja istniejących instalacji w nowoczesne urządzenia do topienia często może być realizowana tylko w niewielkim stopniu lub przy znacznych kosztach. Dlatego też w

wielu przypadkach w celu minimalizacji emisji PCDD/PCDF można rozważać jedynie wtórne metody np. właściwe oczyszczanie gazów odlotowych.

Podstawowym celem oczyszczania gazów odlotowych jest zminimalizowanie ilości zanieczyszczeń w gazie surowym i poprawa stopnia ich usunięcia np. w postaci pyłu z filtrów.

Oczyszczanie gazów odlotowych przy wtórnych wytopach aluminium prowadzone jest zazwyczaj metodą suchej adsorpcji, a następnie wytrącania zanieczyszczeń w filtrze tkaninowym. W niektórych przypadkach do oczyszczania gazów stosuje się również skrubery.

W metodzie suchej sorpcji surowy gaz jest wprowadzany do centralnego systemu przewodów, gdzie następuje wdmuchiwanie wapna gaszonego (wodorotlenku wapnia) jako czynnika adsorbującego (w celu oddzielenia kwaśnych składników zawartych w gazach). Ponadto na drobnych cząstkach wapna ulegają kondensacji lub adsorpcji aerozole soli. Gazy odlotowe po ochłodzeniu i usunięciu pyłów są wyprowadzane z filtra tkaninowego. Dla zwiększenia efektywności usuwania PCDD/PCDF w coraz większym stopniu stosowane są mieszaniny wodorotlenku wapnia i węgla brunatnego (udział ok. 3–10%). Stosowany jest również dodatek glinki mineralnej (uwaga: niepalnej).

Czasami jako czynnik adsorbujący do gazów odlotowych dodawany jest tylko wodorotlenek wapnia lub węgiel brunatny, a nie ich mieszanina (ze względu na koszty).

Stosując powyższe metody oczyszczania można bez problemu uzyskać w oczyszczonych gazach odlotowych stężenie PCDD/PCDF $< 0,1 \text{ ng/Nm}^3$.

Obróbka gazów odlotowych przy zastosowaniu skrubarów wykazała, że w zakresie usuwania składników kwaśnych z gazów odlotowych, skuteczność tej metody jest podobna jak metody suchej adsorpcji. Jednak stopień usunięcia pyłów jest mniejszy. Zawartość PCDD/PCDF w oczyszczonych gazach rzędu $< 0,1 \text{ ng/Nm}^3$ można uzyskać jednak tylko w wyjątkowo sprzyjających warunkach. Dlatego też przy stosowaniu skrubarów do oczyszczania gazów odlotowych należy zastosować dodatkowy stopień (np. upakowane złożo węgla brunatnego).

5.2.4.2. Instalacja do wtórnego wytopu aluminium w piecu indukcyjnym

W procesach wtórnej produkcji aluminium przetapia się złom aluminiowy, wióry i inne materiały odpadowe zawierające aluminium. Metal odlewa się we wlewki do dalszej przeróbki lub jako produkt końcowy.

Wtórna produkcja aluminium prowadzona jest w Polsce w wielu zakładach. Całkowita produkcja aluminium wtórnego w Polsce w roku 2000 wynosiła ok. 123 000 Mg.

Instalacja, w której prowadzono w ramach projektu pomiary obejmuje 4 piece indukcyjne kanałowe przeznaczone do wytapiania aluminium. Badania prowadzone były na jednym piecu. Piec pracuje w sposób okresowy (wielkość wsadu 12 Mg/wytop). Jako materiał wsadowy stosowane są odpady technologiczne z walcowni (93%) oraz złom obcy (7%). Materiały wsadowe są dokładnie rozdrabniane na strzępiarkach i separowane magnetycznie. Niektóre odpady z walcowni własnej mogą być zaolejone (stopień zaolejenia zależy od miejsca ich powstawania), natomiast złom obcy bywa często zaolejony w sposób istotny.

W procesie topienia na powierzchni kąpieli metalowej tworzy się warstwa żużla, która zabezpiecza aluminium przed utlenianiem. Stosuje się żużel zawierający w swoim składzie m.in. fluorokrzemian wapnia, chlorek sodu, siarczan sodu. W trakcie procesu topienia z powierzchni metalu ściągana jest warstwa zgarów i częściowo żużel, które składuje się w oddzielnym pojemniku. Temperatura kąpieli metalowej wynosi ok. 700°C. Wytopiony metal odlewany jest metodą półciągniętego odlewania we wlewki. Wlewki te są przeznaczone do walcowania. Zanieczyszczenia emitowane z

pieca są usuwane jedynie za pomocą instalacji odciągowej (okap nad piecem oraz nad pojemnikiem zgarów) i przez komin wyprowadzane są na zewnątrz.

5.2.4.3. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z pieca indukcyjnego wynosiło 0,6 ng I-TEQ/Nm³ (przy stężeniu roboczym O₂), co odpowiada współczynnikowi emisji 8,7 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego aluminium. Całkowita emisja PCDD/PCDF z pieca wynosi 0,08 g I-TEQ/rok. Instalacja obejmuje 4 piece tego typu.

Powodem stosunkowo niskiej emisji, pomimo braku oczyszczania gazów odlotowych, może być to, że 93% złomu stosowanego jako wsad stanowią odpady z procesu walcowania (złom własny). Tylko 7% wsadu stanowi złom pochodzący z innych procesów (złom obcy). Ponieważ produkowane jest aluminium niskostopowe na blachy, dlatego też konieczne jest stosowanie czystego złomu.

W zakładzie pracuje również piec gazowy wyposażony w filtr tkaninowy. Wsadem do tego pieca jest głównie złom gorszej jakości. Pomiary emisji PCDD/PCDF z pieca gazowego, poza filtrem tkaninowym wykazały stężenie 0,1 ng I-TEQ/Nm³ i proces ten nie był przedmiotem dalszej analizy. W porównaniu do wielkości emisji podawanej dla innych instalacji tego typu, wielkość emisji z badanej instalacji jest szczególnie niska.

5.2.4.4. Pierwotne metody

Pierwotne metody obejmują wstępną obróbkę materiałów wsadowych np. wypalanie olejów ze złomu z walcowni. Znaczna część tworzących się PCDD/PCDF może pochodzić ze złomu obcego–zanieczyszczonego (7%) i dlatego można zredukować emisję tych związków zastępując złom zanieczyszczony złomem czystym (mniej zaolejone odpady z walcowni, zakup złomu dobrej jakości, odpowiednia segregacja złomu z zewnątrz).

5.2.4.5. Wtórne metody

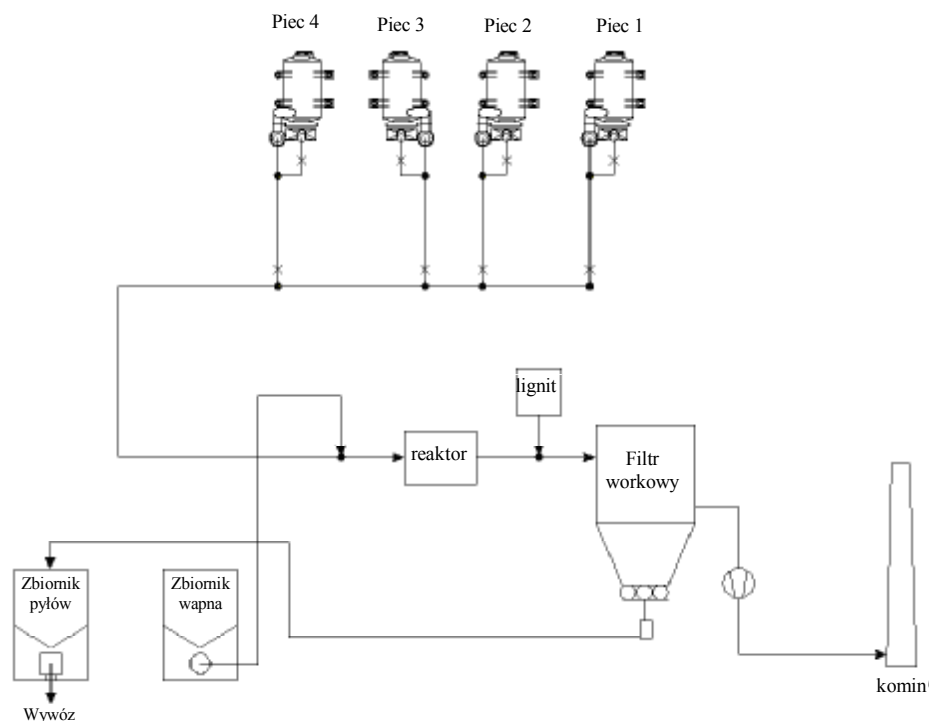
Podstawowe metody redukcji emisji w procesach wtórnej metalurgii opisano powyżej. Poziom emisji PCDD/PCDF < 0,1 ng/Nm³ można uzyskać jedynie przy stosowaniu skutecznych metod oczyszczania gazów odlotowych. W odniesieniu do kanałowych pieców indukcyjnych sugerowany jest schemat systemu oczyszczania gazów odlotowych przedstawiony na rys. 5.4.

Opis systemu ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza. Gazy odlotowe z 4 indukcyjnych pieców kanałowych są wyprowadzone jednym przewodem zbiorczym. Średnica przewodu jest dobrana tak, aby pył nie osadzał się w instalacji.

System oczyszczania gazów składa się z dwóch linii posiadających dwa zespoły filtrów ze względu na bardzo rozbudowany układ; filtry są wyposażone w oddzielne wentylatory dla gazów odlotowych, których całkowity strumień wynosi 100 000 m³/h w normalnych warunkach.

Zasadnicze elementy systemu oczyszczania gazów odlotowych to:

- sucha sorpcja szkodliwych gazów przy pomocy jednostopniowej adsorpcji gazów odlotowych z wykorzystaniem sproszkowanego czynnika adsorbującego (wapno, węgiel brunatny),
- filtr tkaninowy do wychwytywania pyłów.



Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

Rysunek 5.4. Schemat systemu ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza dla pieców indukcyjnych kanałowych

W celu usunięcia kwaśnych składników zawartych w strumieniu gazów dozowany jest do tego systemu z reaktora wodorotlenek wapnia (czynnik adsorbujący) systemem pneumatycznym. Wprowadzony dodatek wodorotlenku wapnia reaguje z kwaśnymi składnikami gazów odlotowych.

Dodatek ten magazynowany jest w silosach o pojemności ok. 60 m³ i dozowany w sposób ciągły do strumienia gazów. Ilość dodawanego wodorotlenku wapnia jest kontrolowana i rejestrowana. Dostawa wodorotlenku wapnia jest prowadzona transportem masowym. Zbiornik z wapnem jest wentylowany bezpośrednio do przewodów z gazem surowym.

W celu usunięcia dioksyn i furanów lub innych podobnych związków wielkocząsteczkowych, pomiędzy reaktorem a filtrem dozowany jest pył węgla brunatnego systemem pneumatycznym. Pył węgla brunatnego jest magazynowany w pojemnikach o objętości ok. 2 m³ i dozowany do strumienia surowych gazów odlotowych w sposób ciągły. Ilość dodawanego pyłu jest również kontrolowana i rejestrowana.

Gazy odlotowe zawierające pył z procesu topienia, jak i z procesów wstępnego oczyszczenia wprowadzane są do komory gazu zanieczyszczonego w filtrze, a następnie po oczyszczeniu w filtrach workowych, do komory gazu czystego. Pył jest zatrzymywany na zewnętrznych powierzchniach worków filtracyjnych. Zebrany w filtrach workowych pył jest automatycznie z nich usuwany w sposób ciągły przy pomocy strumienia powietrza metodą impulsową.

Filtry workowe wykonane są z tkaniny poliestrowej odpornej na ciągłe działanie temperatury 150°C. Aby zapewnić dotrzymanie maksymalnej dopuszczalnej temperatury gazów, na wejściu do filtra zainstalowana jest kłapa wentylacyjna. Kłapa ta otwiera się, kiedy temperatura gazów osiągnie maksimum.

Zebrany w filtrze pył transportowany jest z komory filtracyjnej do zbiornika o pojemności około

60 m³ transportem pneumatycznym. W przypadku awarii tego systemu pył może być ładowany do *big bagów*. W razie konieczności pył może też być ładowany do silosów samochodowych i wywożony na składowisko.

Silos z zebrany pyłem wentylowany jest do przewodów z gazem surowym. Oczyszczony gaz wprowadzany jest do komina za pomocą wentylatora odśrodkowego, a stąd do powietrza.

Z króćca ciśnieniowego wentylatora odśrodkowego czysty gaz jest wyprowadzany przez system dźwiękochłonny. Rura rozgałęźna na wierzchołku urządzenia dźwiękochłonnego jest zabezpieczona przed wodą opadową, co zapobiega zakłócaniu pracy adsorbera.

Poniżej przedstawiono ważniejsze dane odnośnie omawianego systemu oczyszczania gazów:

- urządzenie: komora filtracyjna z w pełni automatyzowanym systemem oczyszczania worków,
- strumień gazów: 100000 Nm³/h,
- temperatura gazów przed komorą: < 100°C,
- maksymalna liczba worków w filtrze: 2 x 864,
- rodzaj tkaniny filtracyjnej: poliester (odporny na oleje i wilgoć),
- odporność na temperaturę: 150°C,
- obciążenie powierzchni filtra: 1,0 m³/m² x min,
- podciśnienie: 6500 Pa.

Podobne instalacje oczyszczania gazów odlotowych pracują w Aluminiumschmelzwerk Oetinger GmbH, Weissenhorn i VAW-Imco GmbH, Töging and Grevenbroich.

5.2.4.6. Analiza kosztów

Niniejsza analiza kosztów jest oparta na cenach w krajach Europy Zachodniej jedynie dla proponowanego wyposażenia i nie ujmuje lokalnych uwarunkowań takich, jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego tę analizę należy traktować jako szacunkową.

W odniesieniu do opisanej powyżej instalacji oczyszczania gazów koszty inwestycyjne wynoszą 0,7 do 0,8 mln EUR.

Tabela 5.6. Spodziewane koszty

Metoda	Przybliżone		Inne zanieczyszczenia, których emisja zmniejszy się
	nakłady inwestycyjne [mln €]	koszty obsługi [mln €/rok]	
Oczyszczanie gazów w filtrze tkaninowym z dozowaniem wapna i węgla brunatnego	0,7–0,8	0,05	pył, metale ciężkie i inne substancje organiczne

Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

Koszty rocznej eksploatacji (bez energii elektrycznej) obejmują:

- zastosowanie wysokoreaktywnego wodorotlenku wapnia (100 Mg/rok x 140 EUR),
- zastosowanie pyłu węgla brunatnego (5 Mg/rok x 600 EUR/Mg),
- wymianę filtrów workowych,
- składowanie pyłów z filtrów (150 Mg/rok x 100 EUR/Mg).

5.2.5. Instalacja do pierwotnej produkcji cynku z katod cynkowych

Proces produkcji cynku pierwotnego został wybrany do analizy pomyłkowo, w wyniku nieprawidłowego zakwalifikowania tego procesu jako wtórnego procesu produkcji cynku. Wtórne procesy są uważane jako znaczne źródło emisji PCDD/PCDF. Pomyłka ta została zauważona podczas przeglądu ekologicznego.

Instalacja służy do przetapiania i odlewania cynku oraz jego stopów zawierających aluminium. Instalacja składa się z 8 pieców elektrycznych do topienia, z których każdy ma indywidualny odciąg gazów i pyłów. Wychwycone gazy i pyły ze wszystkich pieców są transportowane do jednej instalacji oczyszczającej. Instalacja do topienia składa się z następujących pieców:

- piec Junker – indukcyjny piec tyglowy średniej częstotliwości (produkcja stopów do ocynkowania blach),
- piec PIK 20 – indukcyjny piec kanałowy (przetapianie katod),
- piec PIK 12 – indukcyjny piec kanałowy (produkcja stopów Zn-Al),
- piec REMIX – elektryczny piec oporowy (produkcja zapraw Zn-Mn),
- piec PIK 20 – indukcyjny piec kanałowy (przetapianie katod),
- piec PIK 30 – indukcyjny kanałowy (przetapianie katod),
- piec PIK 15 – indukcyjny kanałowy (przetapianie katod),
- piec IMR – oporowy piec tyglowy (produkcja stopów odlewniczych na bazie Zn).

Wydajność całego zespołu pieców wynosi 200–350 Mg/dobę.

W piecach służących do przetapiania katod wsadem są katody cynku otrzymywane z procesu elektrolizy roztworu siarczanu cynku oraz w niewielkim stopniu (ok. 0,5%) złom własny cynkowy. Jako dodatek technologiczny w procesie przetapiania katod stosuje się NH_4Cl (salmiak) w ilości 1 kg na 1 Mg ciekłego cynku. Uzyskany ciekły cynk jest następnie wykorzystywany do produkcji stopów do cynkowania ogniowego i elektrolitycznego (stopy Zn-Al), stopów odlewniczych Zn-Al i zapraw Zn-Mn. W procesie produkcji stopów do cynkowania ogniowego stosuje się dodatek preparatu o nazwie handlowej Wulkanit, którego składnikami są m.in. chlorek i tlenek cynku. Dodatek ten wynosi 0,002 kg/Mg ciekłego metalu.

Instalacja oczyszczania gazów odlotowych z pieców składa się z zespołu filtrów tkaninowych workowych, który obejmuje 6 komór filtracyjnych, czyszczonych zwrotnym impulsem powietrza. Wymiary worków: średnica 200 mm, długość 4750 mm; liczba worków 312. Wszystkie gazy wyprowadzane są na zewnątrz przez 1 komin. Temperatura gazów na wejściu do instalacji oczyszczającej jest w przybliżeniu równa temperaturze otoczenia.

5.2.5.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Pobrano próbki do analizy z dwóch procesów: prażenia rud cynku i odlewania cynku otrzymanego z przetapiania katod produkowanych elektrolitycznie.

Proces pierwotnej produkcji cynku zasadniczo nie jest rozpatrywany jako istotne źródło emisji PCDD/PCDF do powietrza [39] i to zostało potwierdzone w obecnych pomiarach.

Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z procesu prażenia rud cynku wynosiło

0,045 ng I-TEQ/Nm³ (przy roboczym stężeniu O₂), czemu odpowiada współczynnik emisji 0,04 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego tlenku cynku, a całkowita emisja z tego procesu jest 0,004 g I-TEQ/rok.

Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z procesu odlewania cynku otrzymanego z przetapiania katod produkowanych elektrolitycznie wynosiło 0,006 ng I-TEQ/Nm³ (przy roboczym stężeniu O₂), czemu odpowiada współczynnik emisji 0,02 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego cynku, a całkowita emisja z pieca wynosi 0,001 g I-TEQ/rok. Emisja z tego samego procesu zmierzona w 2003 roku wynosiła 0,02 ng I-TEQ/Nm³ [49].

5.2.5.2. Proponowane metody

Procesy te nie są uważane jako istotne źródło emisji PCDD/PCDF co zostało potwierdzone w przeprowadzonych pomiarach. Dla obu procesów zmierzona emisja PCDD/PCDF jest poniżej wartości zalecanej 0,1 ng I-TEQ/Nm³ i dlatego nie proponuje się żadnych metod dalszej redukcji emisji tych związków z badanych procesów.

5.2.6. Instalacja do wtórnej produkcji aluminium

W procesach wtórnej produkcji aluminium przetapia się złom aluminiowy, wióry i inne materiały odpadowe zawierające aluminium. Metal odlewa się we wlewki do dalszej przeróbki lub jako produkt końcowy.

Instalacja do wytapiania aluminium wtórnego, dla której wykonano pomiary, obejmuje 2 piece indukcyjne średniej częstotliwości o pojemności 300 kg każdy (w najbliższym czasie zostanie uruchomiony dodatkowy piec indukcyjny o pojemności 1500 kg).

W piecach tych przetapiany jest złom aluminiowy, głównie puszkę po napojach i folia aluminiowa. Puszki te są lakierowane i mogą zawierać pozostałości po napojach, a niekiedy także inne zanieczyszczenia metalowe i niemetalowe. Folia aluminiowa stanowi w zasadzie czysty materiał, nie wprowadzający zanieczyszczeń do kąpieli metalowej. Zastosowane piece indukcyjne pracują okresowo. Temperatura kąpieli metalowej wynosi 800–900°C. Uzyskany w wyniku przetopu ciekły metal jest odlewany w maszynie odlewniczej w stożki, które są stosowane do odtleniania stali.

Gazy odlotowe z obu pieców (a w przyszłości z 3 pieców) są odprowadzane jednym przewodem do mokrego odpylacza przewalowego (skruber), a następnie do komina. Skruber okresowo jest opróżniany ze szlamu.

5.2.6.1. Pomiary emisji PCDD/PCDF i główne czynniki wpływające na tworzenie się i emisję PCDD/PCDF z instalacji

Zmierzone stężenie PCDD/PCDF w gazach odlotowych z instalacji wynosiło 0,12 ng I-TEQ/Nm³ (przy stężeniu roboczym O₂), co odpowiada współczynnikowi emisji 3 µg I-TEQ/Mg wyprodukowanego aluminium. Całkowita emisja PCDD/PCDF z instalacji wynosi 0,004 g I-TEQ/rok.

W dokumentach UNEP dla procesu wtórnej produkcji aluminium ze złomu, przy prawidłowej kontroli procesu oraz z zastosowaniem filtra tkaninowego i wdmuchiwanym wapna, stosuje się współczynnik emisji 35 µg I-TEQ/Mg aluminium. Jest to ponad 10-krotnie większy współczynnik,

niż wyliczony w badanym procesie, przy funkcjonowaniu znacznie słabiej rozwiniętej instalacji oczyszczania gazów.

Przyczyną tak stosunkowo małej emisji PCDD/PCDF, w porównaniu do innych opisywanych procesów wtórnej produkcji aluminium, może być fakt, że jako materiał wsadowy stosuje się tylko puszki po napojach oraz że w procesie nie stosuje się soli zawierających chlorki do wytworzenia żużla na powierzchni kąpeli metalowej, jak również nie stosuje się rafinacji metalu chlorem. Wg informacji producenta farb stosowane na puszki farby (ok. 2,5% całkowitej masy) nie zawierają związków chloru. Z tych też powodów źródła chloru dla tworzenia PCDD/PCDF są bardzo ograniczone. Należy jednak zauważyć, że zmiana materiału wsadowego na bardziej zanieczyszczony złom może znacznie zwiększyć ilość tworzących się PCDD/PCDF.

5.2.6.2. Pierwotne metody

Tworzenie się PCDD/PCDF w tym procesie w znacznym stopniu zależy od obecności zanieczyszczeń w stosowanym złomie. Ponieważ ilość tworzących się PCDD/PCDF w badanym procesie jest bardzo mała w porównaniu do emisji z innych procesów wtórnej produkcji aluminium, dlatego też nie uważa się za konieczne stosowanie innych pierwotnych metod dalszej redukcji tworzenia się tych związków.

5.2.6.3. Wtórne metody

Gazy odlotowe z badanej instalacji zawierają stosunkowo dużą ilość cząstek pyłu zawieszonego (PM) oraz związków aromatycznych, co jest przyczyną skarg okolicznych mieszkańców oraz przedmiotem zainteresowania lokalnych władz.

Biorąc pod uwagę małą emisję PCDD/PCDF można przyjąć, że nawet przy planowanym wzroście produkcji w tym zakładzie, poziom emisji PCDD/PCDF będzie prawdopodobnie poniżej zalecanej wartości $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$, o ile zostaną zainstalowane dodatkowe urządzenia do redukcji emisji cząstek pyłu zawieszonego.

Po zainstalowaniu dodatkowego pieca (zwiększeniu produkcji) i zainstalowaniu filtra tkaninowego zaleca się wykonanie dodatkowych pomiarów emisji PCDD/PCDF w celu wykazania, że stężenie tych związków w gazach odlotowych jest poniżej $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$.

Do oczyszczania gazów odlotowych proponuje się rozważyć dwa warianty:

- oczyszczanie strumienia gazów metodą suchej sorpcji z zastosowaniem filtra tkaninowego,
- wprowadzenie za skruberm dodatkowego upakowanego złoża węgla brunatnego.

Z powodu niższych kosztów oraz odpowiednich właściwości należy w tym przypadku rozważyć tylko wariant ze złożem węgla brunatnego. Dodatkowo na złożu węgla brunatnego zatrzymywane będą substancje o nieprzyjemnym zapachu.

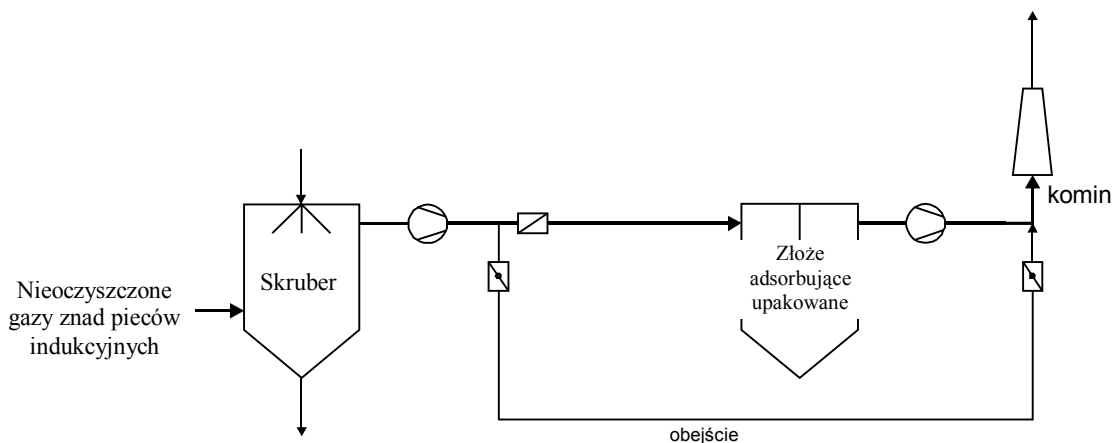
Proponowany schemat instalacji oczyszczania gazów wraz z dodatkowym złożem węgla brunatnego w omawianym zakładzie przedstawiono na rys. 5.5.

Opis proponowanej instalacji do oczyszczania gazów. Przy strumieniu gazów w ilości około $10\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ konieczne jest złożo węgla brunatnego o objętości ok. 10 m^3 .

Szczególnością adsorbera w postaci złoża upakowanego jest niezmiennosc jego stężenia. Zdolność do adsorpcji można regulować przez wysokość złoża, dzięki czemu można bez problemu

regulować stopień redukcji emisji. Ponadto mogą również ulegać adsorpcji inne zanieczyszczenia (np. SO₂, substancje zapachowe), co dodatkowo powoduje oczyszczenie gazów z tych składników.

Jako adsorbent jest stosowany węgiel brunatny. W wyniku wprowadzania sadzy do adsorbowanych gazów będzie następował stopniowy wzrost różnicy ciśnienia na warstwie adsorbentu. Doświadczenia uzyskane w podobnym zakładzie wskazują, że dla uzyskania odpowiedniej redukcji emisji wystarczy złożo o grubości 1 m.



Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

Rysunek 5.5. Schemat proponowanej instalacji do oczyszczania gazów (z adsorpcją na złożu upakowanym)

Aby zapobiec występowaniu zjawiska kondensacji, wilgotne gazy odlotowe powinny, jeżeli to jest konieczne, być podgrzewane powyżej punktu rosy przy pomocy dodatkowych palników na gaz ziemny.

Usuwanie PCDD/PCDF zachodzi najszybciej w pierwszych 20 cm złoża. Punkt absorpcji odnośnie PCDD/PCDF leży, jak wykazuje doświadczenie, bardzo wysoko i nie jest osiągnięty nigdy w normalnych warunkach. Zwykle inne zanieczyszczenia takie jak pył lub tlenki siarki powodują konieczność wymiany adsorbenta. Należy tego oczekiwać również i w tym przypadku.

Doświadczenie wskazuje, że upakowane złożo musi być wymieniane co 1–2 lata. Zużyty adsorbent jest regenerowany w firmach zewnętrznych.

Charakterystyka instalacji:

- | | |
|--|---------------------------|
| • wielkość strumienia gazów | 10 000 Nm ³ /h |
| • temperatura gazów odlotowych | 25–30°C |
| • stężenie pyłu | 35–40 mg/m ³ |
| • przybliżona prędkość powierzchniowa | 0,3 m/s |
| • powierzchnia złoża (kontaktu strumienia gazów) | 10 m ² |
| • typowa wysokość złoża | 1,0 m |
| • objętość złoża upakowanego | 10 m ³ |
| • adsorbent | węgiel brunatny. |

5.2.6.4. Analiza kosztów

Niniejsza analiza kosztów została oparta na cenach w krajach Europy Zachodniej w odniesieniu jedynie do proponowanego wyposażenia i nie ujmuje lokalnych uwarunkowań takich, jak koszt przewodów, budowy fundamentów budynków itd. Dlatego tę analizę należy traktować jako szacunkową.

Dla opisanej powyżej instalacji koszty inwestycyjne upakowanego złoża adsorpcyjnego wynoszą ok. 0,1 mln EUR.

Koszty rocznej eksploatacji (bez kosztów energii elektrycznej) z zastosowaniem i usuwaniem węgla brunatnego (5 Mg/rok x 700 EUR/Mg).

Tabela 5.7. Spodziewane koszty

Metoda	Przybliżone		Inne zanieczyszczenia, których emisja zmniejszy się
	nakłady inwestycyjne [mln €]	koszty obsługi [mln €/rok]	
Zwarte złożo węgla brunatnego	0,1	0,005	tlenek siarki, metale ciężkie, nieprzyjemne zapachy

Źródło: COWI, Badische Stahl-Engineering GmbH, ProVis GmbH i AGH

6. WNIOSKI I ZALECENIA

Na obserwowany w Polsce w latach 1995–2002 (rys. 2.3) spadek emisji dioksyn i furanów z sektora metalurgicznego miało wpływ z jednej strony ograniczenie produkcji wyrobów metalurgicznych (oprócz miedzi i srebra, których produkcja nieznacznie wzrosła – tab. 2.1) a z drugiej stopniowa modernizacja procesów technologicznych (np. wyeliminowanie procesu martenowskiego na rzecz tlenowego procesu konwertorowego), realizacja inwestycji proekologicznych (np. instalacja systemów wychwytywania i oczyszczania gazów odlotowych) oraz sukcesywne (od 1998 r.) wdrażanie programu restrukturyzacji hutnictwa żelaza i stali jak również doskonalenie metodyki szacowania wielkości emisji. Pomimo znacznej poprawy w tym zakresie udział tego sektora w całkowitej emisji TZO jest nadal znaczący (14,5% wg inwentaryzacji przeprowadzonej zgodnie z metodyką EMEP i 9% wg inwentaryzacji przeprowadzonej zgodnie z metodyką i zaleceniami UNEP Chemicals).

W odniesieniu do uzyskanych wyników pomiarowych głównie emisji dioksyn i furanów do powietrza i możliwości zastosowania zmodyfikowanych na ich podstawie wskaźników emisji stosowanych w krajowej inwentaryzacji emisji zanieczyszczeń z sektora metalurgicznego w Polsce nasuwają się następujące wnioski:

1. W większości przypadków uzyskane z pomiarów wyniki potwierdzają wskaźniki emisji dotychczas stosowane do celów inwentaryzacji. Dotyczy to pierwotnej produkcji miedzi i cynku, przetapiania odpadów z produkcji katod Zn oraz odlewni żeliwa z dobrym systemem ograniczania emisji zanieczyszczeń do powietrza.
2. Z wyników pozostałych pomiarów uzyskano faktyczną, chwilową, znaczącą emisję na badanych instalacjach, która – na ogół – różni się od dotychczas szacowanej. Uzyskane z pomiarów wskaźniki i emisje wskazują, że w Polsce wśród podsektorów przemysłu metalurgicznego największy problem stanowią emisje ze spiekalni rud żelaza, z produkcji stali w piecach elektrycznych oraz z wtórnej produkcji miedzi. Jednak trzeba brać pod uwagę, że pomierzone wartości emisji z pieców elektrycznych łukowych odnoszą się do pojedynczych instalacji i uzyskane wyniki nie mogą być traktowane jako reprezentatywne dla całkowitej emisji z tego podsektora. Stąd konieczność kontynuowania wysiłków na rzecz doskonalenia metodyki pomiarów, aby uzyskać oszacowanie wielkości emisji odpowiadające rzeczywistym, zwłaszcza przy minimalnych systemach ograniczania emisji zanieczyszczeń lub ich braku.
3. Wyniki uzyskane z pomiarów dla instalacji wtórnej przeróbki aluminium wykazujące niskie wartości emisji zanieczyszczeń do powietrza potwierdzają, że w zakładach tych są stosowane najlepsze dostępne techniki i technologie. Niestety żadne pomiary nie dotyczyły zakładów stosujących słabsze systemy ograniczania emisji zanieczyszczeń przy starszych technologiach produkcji.
4. Z uwagi na fragmentaryczny zakres pomiarów nie można wykorzystywać uzyskanych wyników do aktualizacji wskaźników emisji mogących stanowić podstawę do opracowania dopuszczalnych norm emisji z tego sektora.
5. Uzyskane, na podstawie pomiarów wykonanych w ramach polsko-duńskiego projektu, wskaźniki emisji – jedyne dostępne w kraju – będą wykorzystane na potrzeby krajowej inwentaryzacji emisji w celu uaktualnienia wskaźników proponowanych przez Toolkit. Jednakże dalsze prace nad rozwojem krajowych wskaźników dla tego sektora są pożądane.
6. Niezbędna jest kontynuacja działań na rzecz ograniczania emisji dioksyn i furanów z sektora metalurgicznego, w tym na prowadzenie pomiarów emisji, jednakże zależy to od możliwości zgromadzenia odpowiednich środków finansowych.

W oparciu o uzyskane wyniki pomiarowe emisji dioksyn i furanów z instalacji stosowanych w przemyśle metalurgicznym oraz przeprowadzone przeglądy ekologiczne dla kilku wytypowanych instalacji można przedstawić następujące zalecenia dotyczące ograniczenia tworzenia się lub redukcji emisji tych związków z takich instalacji:

1. Instalacja do spiekania rud żelaza:

- metody pierwotne obejmują stosowanie czystego wsadu (niezaolejonego) lub wstępne wypalanie olejów ze zgorzeliny powalcowniczej;
- metody wtórne – wprowadzenie w maksymalnym stopniu, możliwym z technicznego punktu widzenia, procesu zwracania gazów z linii spiekalniczej do procesu spiekania.

2. Instalacja do produkcji stali w elektrycznym piecu łukowym:

- metody pierwotne – stosowanie we wsadzie mniej zanieczyszczonego złomu lub wstępne jego oczyszczanie (metoda stosowana sporadycznie);
- metody wtórne – zastosowanie komory dopalania gazów odlotowych, szybkie chłodzenie gazów odlotowych (np. przy zastosowaniu komory natryskowej), stosowanie wysokosprawnych filtrów tkaninowych do wychwytywania pyłów oraz ewentualne wdmuchiwanie pyłu węgla aktywnego lub węgla brunatnego.

3. Instalacja żeliwiaka z gorącym dmuchem:

- metody pierwotne – stosowanie odlotowych gazów żeliwiakowych do podgrzewania dmuchu oraz selekcja złomu i wstępne jego oczyszczanie np. przez podgrzewanie;
- metody wtórne – dopalanie gazów odlotowych oraz wychwytywanie pyłów za pomocą filtrów tkaninowych.

4. Instalacja do wtórnego wytapiania aluminium w piecu indukcyjnym:

- metody pierwotne – wstępna obróbka materiałów wsadowych np. wypalanie olejów i powłok lakierniczych;
- metody wtórne – obejmują skuteczne metody oczyszczania gazów odlotowych, do których należy zaliczyć suchą sorpcję np. przy stosowaniu mieszaniny wapna gaszonego i pyłu węgla brunatnego, a następnie oczyszczanie w filtrze tkaninowym lub mokre skrubery wyposażone dodatkowo np. w upakowane złożo węgla brunatnego.

5. Instalacja do pierwotnej produkcji cynku z katod cynkowych:

- ponieważ w pomiarach stwierdzono emisję dioksyn i furanów poniżej 0,1 ng I-TEQ/Nm³ nie jest konieczne stosowanie żadnych dodatkowych metod redukcji emisji tych zanieczyszczeń.

Powyższe zalecenia i wnioski istotne z punktu widzenia wymagań ochrony środowiska, uwzględniające uwarunkowania techniczne i ekonomiczne można również wykorzystać przy realizacji programu restrukturyzacji i prywatyzacji hutnictwa żelaza i stali, w tym odlewni żeliwa, oraz uwzględnić przy opracowaniu programu restrukturyzacji zakładów wtórnej produkcji aluminium, którego wdrożenie powinno zaowocować m.in. zastosowaniem w procesie rafinacji aluminium mniej uciążliwych dla środowiska związków niż stosowane jeszcze w niektórych zakładach związki chloroorganiczne.

6.1. Kierunki dalszych działań

Wyniki uzyskane w ramach projektu polsko-duńskiego pt. „Redukcja emisji dioksyn z sektora metalurgii w Polsce” pozwoliły na wstępne rozpoznanie sytuacji istniejącej w polskim przemyśle metalurgicznym ze względu na jego ograniczony zakres i brak niezbędnych danych. Na ich podstawie zaproponowano następujące kierunki dalszych działań na rzecz ograniczania emisji PCDD/PCDF z tego sektora.

1. Ocena możliwości ograniczenia emisji PCDD/PCDF z przemysłu odlewniczego (obejmującego produkcję żeliwa, staliwa, stopów miedzi, aluminium, stopów magnezu). W ramach tego działania proponuje się w sposób systematyczny przeprowadzenie pomiarów emisji PCDD/PCDF w tym przemyśle oraz dokonanie oceny możliwości i sposobów jej redukcji, w przypadku wystąpienia przekroczeń. W dokumencie referencyjnym BREF dla odlewni zalecany dopuszczalny poziom emisji PCDD/PCDF wynosi $0,1 \text{ ng/Nm}^3$ (dla innych dziedzin metalurgii nie ma tak wyraźnych i ostrych zaleceń). W zależności od możliwości finansowych należy rozważyć rozszerzenie projektu o część inwestycyjną, obejmującą studium wyboru optymalnych technik ochrony powietrza oraz budowę pilotowych instalacji oczyszczania gazów odlotowych w wybranych zakładach.

W Polsce funkcjonuje ok. 400 odlewni, z czego około 100 jest zobligowanych do uzyskania pozwolenia zintegrowanego. Generalnie poziom techniczny w odlewniach, szczególnie w zakresie instalacji oczyszczania gazów odlotowych, jest bardzo niski. Polski przemysł wykazuje tu duże zaległości w stosunku do innych wysoko rozwiniętych krajów UE. Poprawa tego stanu wymaga znacznych nakładów finansowych. Większość odlewni jest w rękach polskich (o statucie państwowe, S.A. lub Sp. z o.o.). Generalnie zakładom brakuje pieniędzy na nowe inwestycje i dlatego nie będzie ich stać na kosztowne pomiary emisji PCDD/PCDF, których wyniki są niezbędne do przygotowania wniosku o wydanie pozwolenia zintegrowanego.

2. Dalsza weryfikacja wskaźników emisji PCDD/PCDF w sektorze metalurgicznym, w tym przede wszystkim w hutnictwie aluminium, na podstawie pomiarów dokonanych na większej grupie instalacji. Na wartości wskaźników emisji znacząco wpływają m.in. zmiany technologii, modernizacja zakładów. Z tego względu wskaźniki te powinny być okresowo poddawane weryfikacji. Dotyczy to szczególnie głównych źródeł emisji. Korzystne – ale bardzo kosztowne – byłoby też systematyczne prowadzenie pomiarów (np. co 2–3 lata) w podsektorach o dużym udziale w emisji globalnej w celu aktualizacji wskaźników emisji oraz wykonanie pomiarów po wprowadzeniu każdej zmiany technologicznej, która mogłaby mieć istotny wpływ na poziom emisji. Celowe jest przeprowadzenie w pierwszej kolejności pomiarów emisji dioksyn i furanów z procesów wtórnej produkcji aluminium a następnie z produkcji stali w piecach typu konwertor tlenowy oraz produkcji spieków rud żelaza, tym bardziej, że uzyskane wartości z dotychczasowych krajowych pomiarów znacznie odbiegają od wskaźników proponowanych przez *Toolkit*. Konieczna będzie więc szczegółowa analiza stosowanych w tym przemyśle technologii, wraz z oceną możliwości stosowania w procesie rafinacji aluminium mniej uciążliwych dla środowiska związków niż stosowane jeszcze w niektórych zakładach związki chloroorganiczne, pod kątem wyboru do pomiarów emisji szerokiego, reprezentatywnego spektrum instalacji. Pozostaje problem z wytypowaniem instalacji (poza dużymi zakładami) i jak zwykle uzyskaniem zgody na przeprowadzenie pomiarów oraz na dostęp do rzetelnych informacji o procesie technologicznym i obciążeniu instalacji podczas dokonywania pomiarów. Uzyskane wyniki pomiarowe zostaną wykorzystane do doprecyzowania wartości wskaźników emisji wykorzystywanych na potrzeby krajowej inwentaryzacji, której wyniki są lub będą wymagane do raportowania przez UE, EKG ONZ i UNEP.

3. Utworzenie systemu zbierania informacji o technologiach stosowanych w sektorze metalurgicznym (w tym szczególnie w małych i średnich zakładach), zawierających m.in. następujące dane:

- rodzaj instalacji,
- możliwości i jakość urządzeń ochronnych,
- wielkość produkcji.

Niniejszy raport pt. „Możliwości ograniczania emisji dioksyn w sektorze metalurgicznym”, prezentujący wyniki polsko-duńskiego projektu uwzględnia uwagi i sugestie Zespołu Sterującego, COWI oraz zalecenia i wnioski z seminarium (Warszawa, 21.03.2005 r.). Ostateczna wersja raportu zostanie przekazana do resortu gospodarki i Departamentu Instrumentów Ochrony Środowiska MŚ. Ponadto raport, po jego zatwierdzeniu, będzie upowszechniana wśród zainteresowanych zakładów objętych badaniami w ramach projektu oraz wśród uczestników seminarium. Raport w j. polskim i angielskim wraz z dokumentacją wyżej wspomnianego seminarium będzie dostępny na stronie instytucyjnej <http://ks.ios.edu.pl>.

LITERATURA

1. II Polityka ekologiczna państwa, Rada Ministrów, GEA, Warszawa, 2000.
2. POLSKA 2025—długookresowa strategia trwałego i zrównoważonego rozwoju, Rada Ministrów, NFOŚ, Warszawa, 2000.
3. Michna W., Szteke B. (red.): Raport z badań monitoringowych nad jakością gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych w 2000 r. Rada Monitoringu Jakości Gleb, Roślin, Produktów Rolniczych i Spożywczych. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Warszawa 2001.
4. Konwencja Sztokholmska. Tekst nieoficjalnego tłumaczenia w publikacji „Konwencje międzynarodowe i uchwały organizacji międzynarodowych” zeszyt 17. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2002.
5. Polityka ekologiczna państwa na lata 2003–2006 z uwzględnieniem perspektywy na lata 2007–2010, Rada Ministrów, Warszawa, 2002.
6. Program wykonawczy do II Polityki ekologicznej państwa na lata 2002–2010, Rada Ministrów, Warszawa, 2002.
7. Krajowa strategia ochrony środowiska przed trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi, Rada Ministrów, Warszawa, 2002.
8. Fierla I., (red.) Geografia gospodarcza Polski, PWE, Warszawa 2001.
9. Community Strategy for dioxins, furans and polychlorinated biphenyls, COM(2001)579 final.
10. CORINAIR: Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook, Third Edition. Copenhagen: European Environment Agency, 2001.
11. UN/ECE/EMEP: Draft Guidelines for estimating and reporting emission data, 2002.
12. Van den Berg M., *Environmental Health Perspectives* 106, 775–792 (1998).

13. Kuratsune M., Yoshimura H., Hori Y., Okumura M. i Masuda Y. "Yusho a Human Disaster Caused by PCB and Related Compounds" Kyushu University Press, Fukuoka, ISBN 4-87378-431-X (1996).
14. Masuda Y. "Approach to Risk Assessment of Chlorinated Dioxins from Yusho PCB Poisoning" *Organohalogen Compounds* 21, 1–11 (1994).
15. Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe, *Final Report of the European Commission, DG-XI*, No: 43, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, (1997).
16. Rappe C., Buser H.R., Dodet B., O'Neill I.K. Environmental Carcinogens, Methods of Analysis and Exposure Measurement. Vol.11-*Polychlorinated dioxins and dibenzofurans*. Int. Agency for Research on Cancer, Lyon IARC Scientific Publications no: 108, (1991).
17. Liem A.K.D., Theelen R.M.C., Dioxins: Chemical Analysis, Exposure and Risk Assessment. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands, ISBN 90-393-2012-8, (1997).
18. Grochowalski A. Wiater I. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 43, 399–408, (1998).
19. Hayward D.G., Hooper K., Andrzejewski D; *Analytical Chemistry.*, 71(1), 212, (1999).
20. Hayward D.G., Holcomb J., Glidden R., Andrzejewski D., Harris M., Wilson P., Spencer V., Bailey[†] T., Hooper K. *Organohalogen Compounds*, 40, 43–46, 1999.
21. Kemmochi Y., Arikawa A., *Organohalogen Compounds*, 40, 161–164, 1999.
22. Sonja Skopp S., Oehme M., Brand H., *Organohal. Comp.* 40, 261–265, 1999.
23. de Geus H.-J., Besselink H., Brouwer A., Klungsoyr J., MacGovern E., MacHugh B., Nixon E., Rimkus G.G., Wester P.G., de Boer J.; *Environ. Health Persp.*, 107, 115, (1999).
24. US EPA Method 1613: Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS Revision A (1990).
25. European Standard EN-1948, ICS 13.040.40: Stationary source emissions Determination of the mass concentration of PCDD and PCDF. Part 1: Sampling, Part 2: Extraction and clean-up, Part 3: Identification and Quantification.
26. Grochowalski A., Chrzęszcz R., Wybraniec S. *Organohal. Comp.* 21, 321–326, (1995).
27. Grochowalski A., Chrzęszcz R., Pielichowski J. *Organohal. Comp.* 27, 42–46 (1996).
28. Grochowalski A., Chrzęszcz R. *Organohal. Comp.* 32, 76–80, (1997).
29. Grochowalski A., *Chemosphere*, 37/9–12, 2279–2291, (1998).
30. Grochowalski A., Wybraniec S., Górski L., Sokołowski M., *Chem. Anal. (Warsaw)* 38, 279–286, (1993).
31. Council Directive 94/67/EC of 16 December 1994 on the incineration of hazardous waste OJ No L365 p. 34, 1994/12/31.
32. Grochowalski A. Pro and Contra using EN-1948 for dioxin measuring in stack gases from co-incineration of hazardous wastes in cement kilns and power plants in Poland. VDI-Berichte: Measuring Dioxin Emission, Düsseldorf 2001, 1585, 61–68. ISBN 3-18-091585-4.
33. Grochowalski A.– Co-author UE: The European Dioxin Emission Inventory–Stage II, Final Report December 2000, European Commission Directorate General for Environment (DG ENV) con. No: 96/771/3040/DEB/E1, Landesumweltamt NRW, ISSN 0947-5206, Essen, 2001, str. B29–B41.

34. Wielgoński G., Grochowalski A., Machej T., Pająk T., Cwiakalski W.-*Badania nad katalitycznym rozkładem dioksyn w spalinach ze spalarni odpadów* – rozdział w książce „Problemy Ochrony Powietrza w Aglomeracjach Miejsko-Przemysłowych” (red. Jan Koniecznyński i Roman Zarzycki) Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi, Łódź-Gliwice, 2003, ISBN: 86-86492-16-3, s. 305–310.
35. Wielgoński G., Grochowalski A., Machej T., Pająk T., Cwiakalski W.-*Badania nad katalitycznym rozkładem dioksyn w spalinach ze spalarni odpadów* - referat na V Ogólnopolskiej Konferencji „Problemy Ochrony Powietrza w Aglomeracjach Miejsko-Przemysłowych”, Zakopane, czerwiec 2003.
36. Wielgoński G., Grochowalski A., Machej T., Pająk T., Cwiakalski W.-*Investigation on catalytic oxidation and dechlorination of PCDD/Fs in flue gases from waste incineration plant*- Poster na IVth European Conference on Chemical Engineering, Granada, September 2003.
37. Wielgoński G., Grochowalski A., Machej T., Pająk T., Cwiakalski W.-Katalityczny rozkład polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów. Badania nad rozkładem o-dichlorobenzenu na katalizatorze V₂O₅-WO₃/Al₂O₃-TiO₂-rozdział w książce „Emisje, zagrożenie, ochrona powietrza”. (red. Anna Musialik-Piotrowska, Jan D. Rutkowski)-PZITS Sekcja Główna Inżynierii Ochrony Atmosfery, Wrocław, 2004; s. 295–300, ISBN: 83-911619-7-8.
38. GEF 2004. Umożliwienie działań zmierzających do przyspieszenia prac nad wdrożeniem *Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych*. KRAJOWY PROGRAM WDRAŻANIA KONWENCJI SZTOKHOLMSKIEJ, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2004.
39. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. UNEP Chemicals, Geneva Switzerland Draft, January 2001.
40. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. UNEP Chemicals, Geneva Switzerland. 1st Edition, May 2003.
41. Adam Grochowalski: Sprawozdanie z przeprowadzonych pomiarów i oznaczania stężenia PCDD/PCDF, HCB i PCB. Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Laboratorium Zespołu Analiz Śladowych, 2002. GF-POL-INV-R1.
42. Krzysztof Olendrzyński, Iwona Kargulewicz, Wiesław Kołsut, Jacek Skośkiewicz, Bogusław Dębski, Adam Grochowalski: Krajowa inwentaryzacja emisji TZO do powietrza i analiza uwolnień do pozostałych komponentów środowiska, 2002. GF-POL-INV-R2.
43. Trwale zanieczyszczenia organiczne. Tom 1. Ocena sytuacji w Polsce. IOŚ, Warszawa, 2003. ISBN 83-85805-87-7.
44. Guidelines on Best Available Techniques (BAT) and guidance on Best Environmental Practice (BEP) relevant to the provisions of Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention. UNEP Chemicals, Geneva, Draft of July 2004.
45. Draft reference document on best available techniques in the smitheries and foundries industry. European Commission, Joint Research Centre, Seville, Draft Jan. 2004.
46. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Draft reference document on best available techniques in the smitheries and foundries industry. European Commission, Joint Research Centre, Seville, Draft Jan. 2004.
47. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on Best Available Techniques in the non ferrous metals industries. European Commission, Joint Research Centre, Seville. 2001.

48. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on Best Available Techniques in the Production of iron and Steel. European Commission, Joint Research Centre, Seville. 2001.
49. Quass. PCDD/PCDF emissions in Candidate Countries Part B: Emission measurement program. Institute for Energy and Environmental Technology, Duisburg. 2004.
50. Inwentaryzacja uwolnień PCDD/PCDF w Polsce. DANCEE i Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2002.
51. Emission Inventory of SO₂, NO₂, NH₃, CO, PMs, HMs, NMVOCs and POPs in Poland in 2002. IEP December 2004.
52. Lassen C., Holtzer M., Dańko J., Apfel J., Dańko R. Raport z projektu „Ograniczenie emisji dioksyn i furanów w sektorze metalurgicznym w Polsce, AGH, Vejele-Kraków 2005.
53. Oznaczanie dioksyn i innych zanieczyszczeń w emisji z sektora metalurgicznego w Polsce. PK, Kraków 2004.
54. Inventory of PCDD/PCDF emission from the metallurgical sector by Krzysztof Olendrzyński, Bogusław Dębski, Jacek Skośkiewicz, Iwona Kargulewicz, KCIE/IOŚ, Warsaw, 2005
55. Pulles, T, H. Kok, U. Quass, C. Juery and J. Matejovicova. 2004. *Dioxin emission in Candidate Countries*. TNO, IUTA, IOW and SHMU for the European Commission.
<http://w3.shmu.sk/sms/dioxin-BA/documents.html>
56. <http://www.phssa.pl/>
57. http://www.hiph.com.pl/czlonkowie_pl.htm
58. <http://ks.ios.edu.pl>
59. Grochowalski A. „Dioksyny w żywności – czy rzeczywiste ryzyko dla zdrowia” (www.dioksyny.pl/dioksynowefaktyfikacje/)

OBJAŚNIENIA WYBRANYCH SKRÓTÓW STOSOWANYCH W RAPORCIE

Skrót	Objaśnienie
APCS	<i>Air Pollution Control Systems</i> systemy ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza (systemy wychwytywania i oczyszczania gazów odlotowych)
BAT	<i>Best Available Technique</i> najlepsza dostępna technika
BEP	<i>Best Environmental Practice</i> najlepsza praktyka ochrony środowiska
DANCEE	<i>Danish Cooperation for Environment in Eastern Europe</i> Duński program pomocy dla krajów Europy Środkowej w dziedzinie środowiska
DEPA	<i>Danish Environmental Protection Agency</i> Duńska Agencja Ochrony Środowiska
EKG ONZ	Europejska Komisja Gospodarcza Organizacji Narodów Zjednoczonych
EMEP	<i>Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe</i> Program współpracy w zakresie monitoringu i oceny przenoszenia zanieczyszczeń na dalekie odległości w Europie
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu
IPPC	<i>Integrated Pollution Prevention and Control</i> zintegrowane zapobieganie i kontrola zanieczyszczeń
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
NFR	<i>Nomenclature for Reporting</i> nowy układ kategorii źródeł emisji zanieczyszczeń do powietrza (zalecany przez EMEP)
SNAP97	<i>Selected Nomenclature for Air Pollution</i> klasyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń do powietrza (obecnie zastępowana przez klasyfikację NFR)
I-TEF	<i>International Toxicity Equivalency Factor</i> międzynarodowy współczynnik równoważnikowy toksyczności
I-TEQ	<i>International Toxic Equivalent</i> międzynarodowy równoważnik toksyczności (jednostka emisji dioksyn i furanów)
TZO	trwałe zanieczyszczenia organiczne
UNEP Chemicals	<i>UNEP Chemicals' Programme</i> Program Ochrony Środowiska Narodów Zjednoczonych – Chemikalia
WHO	<i>World Health Organization</i> Światowa Organizacja Zdrowia
TEF	współczynnik równoważnikowy toksyczności ustanowiony przez grupę roboczą WHO/IPCS
WHO-TEQ	równoważnik toksyczności obliczany na podstawie TEF

PRZYKŁAD RAPORTU Z POMIARU EMISJI DIOKSYN
(w języku angielskim)

Report on dioxin emissions measurements
 according to requirements set by the European Standard EN 1948, 1-3

Name and Type of measured plant :

19_Sinter Plant for iron ore

<i>Sampling No.</i> 0608XX_288	<i>Date of sampling</i> August, 06 2004	<i>Internal Sample Code</i> C1/IChITN/2004/D288
-----------------------------------	---	---

Author of this report: ADAM GROCHOWALSKI

<i>name</i> Adam Grochowalski	<i>phone</i> 48602600878	<i>fax</i> 48126282036	<i>email</i> agrochow@chemia.pk.edu.pl
----------------------------------	-----------------------------	---------------------------	--

Institute that carried out sampling: EMIPRO sp z o.o. Kraków, Poland

responsible technician:

<i>name</i> Jaroslaw Kulig	<i>phone</i> 48606229279	<i>fax</i> 482882959	<i>email</i> jkulig@dioksyny.com.pl
-------------------------------	-----------------------------	-------------------------	--

Institute that carried out clean-up/analysis Cracow University of Technology

responsible technician:

<i>name</i> Malgorzata Wegiel	<i>phone</i> 48126282713	<i>fax</i> 48126282036	<i>email</i> mwegiel@chemia.pk.edu.pl
----------------------------------	-----------------------------	---------------------------	--

Plant operator: CONF if confidential please write "conf."

responsible technician:

<i>name</i> conf	<i>phone</i> conf	<i>fax</i> conf	<i>email</i> conf
---------------------	----------------------	--------------------	--------------------------------------

Statement:

The European Standards EN 1948, 1-3 were followed entirely

(authors signature)

The European Standards EN 1948, 1-3 could not be followed regarding...

... following steps...

because...

GC-MS was realised as GC-MS/MS method on Finnigan GCQ plus systems

Plant operation conditions during measurement

General operation conditions

Plant was operated continuously (yes/no)	Yes	
Plant was operated intermittently (yes/no)	No	

In case of intermittent operation:

duration of operation cycles ranged between		hours:min	and		hours:min
duration of plant operation interrupts ranged between		hours:min	and		hours:min

In case these conditions are untypical for the plant, please explain:

Plant operates continuously - sinter area - 312 m2

Input materials (during measurement!)

Number	name	Input [tons/hour]	composition	remark
1	Fe	362,5	mixed iron ore	
	CaCO3	34,3	limestone	
	Ca,MgCO3	5,6	dolomite	
	C	ca 20	Coke	
	gas	1710 Nm3/h	natural gas + process gas	

Flue gas components and density			
Measurement of flue gas components			Remarks
N ₂ (dry gas)	79,06	% (v/v)	
O ₂ (dry gas)	17,4	% (v/v)	
CO ₂ (dry gas)	2,4	% (v/v)	
Ar		% (v/v)	
CO (dry gas, optional)	1,09	% (v/v)	
SO ₂ (dry gas, optional)	0,05	% (v/v)	
other compounds (please fill in)		% (v/v)	insert standard density in table below!
other compounds (please fill in)		% (v/v)	insert standard density in table below!
dust (if known)		mg/m ³	gravimetrically (for wet gas in measuring conditions)
Moisture (absolute water content)	0,017	kg/m ³	
static pressure in stack	-0,1	kPa	insert differential pressure; = p(stack)-p(atmos); e.g. -0.3
atmospheric pressure	98,8	kPa	
mean gas temperature		°C	insert here in case no temperature profile is measured
...used for t-correction:	110	°C	value is selected automatically (either mean of profile measurement or mean gas temperature given above)
Calculation of gas density			
T,p- correction term		0,694	
Humidity correction term		1,021	
compound	standard density kg/m ³	volume fraction Total = 0.01	partial density kg/m ³
N ₂	1,251	0,7906	0,989
O ₂	1,429	0,174	0,249
CO ₂	1,977	0,024	0,047
Ar	1,78		
CO	1,251	0,0109	0,014
SO ₂	2,987	0,0005	0,001
density, dry, standard cond.			1,300
density, wet, standard cond.			1,290
density, wet, operation cond.			0,896
End of table "Flue gas components & density"			

Note: Number and location of sampling points should be determined according to ISO 9096:1992, Annex B;
Use the values for Ki tabled therein

Stack height			250	m					
Long side of stack L ₁			4,3	m					
Short side of stack L ₂			4	m					
Stack cross section			17,20	m ²					
number of sampling points	recommended:		20						
	actual:		16						
Pitot correction factor			1,00						(=1 for standard Pitot tube = Prandtl tube)
static pressure in stack			-15,90	kPa					differential pressure; = p(stack)-p(atmos)
atmospheric pressure			97,3	kPa					
Sampling point No.	distance from...[mm]		weight factor	dyn. pressure kPa	gas velocity [m/s]		temperature [°C]		
	...L ₁	...L ₂			calculated from p	directly measured	measured	weighted	
overwrite with actual values!									
1	540	500	1	0,075	12,9	12,9	110	110	
2	1610	500	1	0,08	13,4	13,1	110	110	
3	2690	500	1	0,08	13,4	13,8	110	110	
4	3760	500	1	0,09	14,2	14,4	110	110	
5	540	1500	1	0,075	12,9	12,9	110	110	
6	1610	1500	1	0,08	13,4	13,2	110	110	
7	2690	1500	1	0,08	13,4	13,7	110	110	
8	3760	1500	1	0,09	14,2	14,3	110	110	
9	540	2500	1	0,075	12,9	12,9	110	110	
10	1610	2500	1	0,08	13,4	13,4	110	110	
11	2690	2500	1	0,09	14,2	14	110	110	
12	3760	2500	1	0,09	14,2	14,5	110	110	
13	540	3500	1	0,075	12,9	13,1	110	110	
14	1610	3500	1	0,08	13,4	13,5	110	110	
15	2690	3500	1	0,09	14,2	13,9	110	110	
16	3760	3500	1	0,1	14,9	14,6	110	110	
17									
18									
19									
20									
mean (operation conditions)					13,60967	13,6		110	
maximum (operation conditions)					14,9	14,6		110	
mean (standard conditions, dry)					9,3	9,3			
maximum (standard conditions, dry)					10,2	9,9			
RECTMAX value used for nozzle selection:					10,16				
Specify method used for direct velocity measurement:									
Maximum flue gas flow rate [m³/h]									
calc. with velocity based on			pressure data		direct				
volume flow, wet, operation cond.			925161		904032				
volume flow, wet, standard cond.			642523		627849				
volume flow, dry, standard cond.			629219		614849				
End of table "Rectangular Stack Profile"									

Nozzle&Sampling Rate						
Nozzle selection for... Rectangular stack Profile						
...maximum flue gas velocity	10,2	m/s	standard conditions, derived from measured maximum flow rate			
...maximum sampling flow rate:	2	m³/h	standard conditions, as given by the equipment used			
maximum nozzle diameter	chosen nozzle	nozzle cross				
[mm]	[mm]	section [m²]				
7,2	8,0	0,00005				
Conversion factor	0,123		factor used to determine sampling flow rate at standard conditions			
			from measured flue gas velocity at the sampling points in stack			
Chosen sampling flow rate (at standard conditions!):						
First sampling line						
sampling point No	flow rate [m³/h]			remarks		
	recommended	actually chosen *)	isokinetic?			
1	1,592	1,600	yes			
2	1,645	1,600	yes			
3	1,698	1,600	yes			
4	1,772	1,600	yes			
5	1,592	1,500	yes			
6	1,645	1,500	yes			
7	1,686	1,500	no			
8	1,760	1,500	no			
9	1,592	1,500	yes			
10	1,649	1,500	yes			
Second sampling line						
11	1,74	1,600	yes			

Sampling Protocol			
Sampling location at duct:	20,72 m length of stright canal line before sampling port of rectangular 4,3 x 4 m duct		
Sampling Train			
Name of method	Filter/condenser method		
Scheme	separately attached (see - Sampling Apparatus Scheme)		
Sampling flow rate measurement with	specify instrument, e.g. orifice/pressure or rotameter		
	value	dimension	Remarks
Probe diameter	40	mm	
Filter diameter	100	mm	
Filter efficiency (%. manufacturer's data)	99,5	%	For 0,2 micrometer p.m. particles
Ab/adsorbent (type)	PU foam		Supelco Precleaned PU-Foam
Ab/adsorbent, amount	10g	g	
<i>In case of flow/division:</i>			
Mean flow rate through filter		m³/h	
Mean flow rate through Ab/adsorbent		m³/h	
Sampling data	value	dimension	Remarks
Leak check by plugged nozzle:			
Lowest pressure when pump on:	65	kPa	
Rate of pressure change when pump off	10	kPa/min	
Maximum temperature at filter	160	°C	
Maximum temperature at condenser	24	°C	
Maximum temperature at Ab/adsorbent	24	°C	
Static pressure difference at gas meter	-25,3	kPa	
Mean temperature at gas meter	32	°C	

Sampling volume...	value	dimension	Remarks	
...at gas meter conditions (dry gas!)	14,0440	m³	<i>in case wet gas is measured please correct for moisture content</i>	
...at standard conditions (dry gas)	9,121	m³		
...calc. from mean sample flow rate and sampling time	9,596	m³		
Reference O2	11	% (v/v)		
...at standard cond.& reference O2	3,248	m³		
Spiking				
Compartment spiked	yes			Remarks
Sampling standard solution	concentration	applied volume	amount	
C-13 congeners:	[µg/l]	[µl]	pg	
1,2,3,7,8-PeCDF	10	100	1000,0	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	10	100	1000,0	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	20	100	2000,0	
Actual sampling period				
	Start [hh:mm]	End [hh:mm]	Period [hh:mm]	Remarks
overall sampling period	12:12	18:19	06:07	
Interruption period 1				
Interruption period 2				
Interruption period 3				
Effective duration of sampling			06:07	
Sampling time [h]			6,12	

Extraction/Clean-up

Extraction/Clean-up							
Sample treatment after the measurement campaign							
sample storage location	Laboratory of Trace Organic Analysis Cracow University of Technology (light protected)						
temperature at storage	fridge, ca 6	°c					
	dd:mm:yy	hh:mm					
start of storage (date, time)	9 08 2004	20:30	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	08:15	short description of extraction/clean-up procedure: Soxhlet-toluene, sulphuric acid, carbon column, alumina				
start of extraction procedure	1 08 2004	09:00					
addition of syringe standard	17 08 2004	09:30					
time of injection	17 08 2004	21:15					
Addition of Extraction Standards to Sample Compartments:							
¹³ C ₁₂ -Congeners	Concentration	Volume added to sample compartment [μl] :					total amount
	[μg/l]	condensate	filter	adsorbent	[pg]
2,3,7,8-TCDF	4,8	50	50	50			720
2,3,7,8-TCDD	4,8	50	50	50			720
2,3,4,7,8-PeCDF	4,8	50	50	50			720
1,2,3,7,8-PeCDD	4,8	50	50	50			720
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4,8	50	50	50			720
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4,8	50	50	50			720
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4,8	50	50	50			720
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4,8	50	50	50			720
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4,8	50	50	50			720
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9,6	50	50	50			1440
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	9,6	50	50	50			1440
OCDF							
OCDD	9,6	50	50	50			1440
Addition of syringe standard to concentrated sample extract							
volume of sample extract:	20 μl						
¹³ C ₁₂ -Congeners	Concentration	volume applied	amount				
	[μg/l]	[μl]					
1,2,3,4-TCDD	200	2	400				
1,2,3,7,8,9-HxCDD	200	2	400				
End of table "Extraction & Clean.up"							

Analytical Results						
Equipment used (columns, mass spec):	DB-5MS 0,25 mm 60m, DB-17 30m 0,25mm Finnigan GCQ GC-MS/MS CID mode					
Flue gas sample No.	C1/ICiTN/2004/D288					
Date of sampling	August, 06 2004					
Flue gas sample volume [m ³]	9,121 dry gas at standard t, p and operational O ₂ /CO ₂					
	PCDD/PCDF in flue gas *)			ng I-TEQ/m ³		
	indicator ²⁾	[ng/sample]	[ng/m ³]	incl. DL	incl. 0.5 DL	excl. DL
Dioxins:						
Sum of TCDD ¹⁾						
Sum of PeCDD ¹⁾						
Sum of HxCDD ¹⁾						
Sum of HpCDD ¹⁾						
OCDD		3,38	0,37056138	0,0004	0,0004	0,0004
Total PCDD			0,37056138			
2,3,7,8-TCDD		0,21	0,023023044	0,0230	0,0230	0,0230
1,2,3,7,8-PeCDD		0,46	0,05043143	0,0252	0,0252	0,0252
1,2,3,4,7,8 HxCDD		1,73	0,189666032	0,0190	0,0190	0,0190
1,2,3,6,7,8-HxCDD		1,2	0,131560253	0,0132	0,0132	0,0132
1,2,3,7,8,9-HxCDD		1,76	0,192955038	0,0193	0,0193	0,0193
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		6,2	0,679727975	0,0068	0,0068	0,0068

Sum of TCDF ¹⁾						
Sum of PeCDF ¹⁾						
Sum of HxCDF ¹⁾						
Sum of HpCDF ¹⁾						
OCDF		6,80	0,745508102	0,0007	0,0007	0,0007
<i>Total PCDF</i>			0,745508102			
2,3,7,8-TCDF		5,79	0,634778222	0,0635	0,0635	0,0635
1,2,3,7,8-/1,2,3,4,8-PeCDF		4,24	0,464846228	0,0232	0,0232	0,0232
2,3,4,7,8-PeCDF		8,86	0,971353204	0,4857	0,4857	0,4857
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9- HxCDF		5,89	0,645741577	0,0646	0,0646	0,0646
1,2,3,6,7,8-HxCDF		8,23	0,902284071	0,0902	0,0902	0,0902
1,2,3,7,8,9-HxCDF		14,22	1,558989002	0,1559	0,1559	0,1559
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,74	0,081128823	0,0081	0,0081	0,0081
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		43,46	4,76467384	0,0476	0,0476	0,0476
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		6,82	0,747700773	0,0075	0,0075	0,0075
Dioxins and Furans:						
<i>Total PCDD+PCDF</i>			1,116069482			
International TEQ - for operational O2				1,054	1,054	1,054

UZUPEŁNIAJĄCE DANE
DOTYCZĄCE BADANYCH PROCESÓW I UZYSKANYCH WYNIKÓW
ORAZ WYNIKÓW WCZEŚNIEJSZYCH BADAŃ

Tabela A. Charakterystyka procesu prowadzonego na poszczególnych instalacjach

Nr instalacji	Źródło emisji	Surowce produkcyjne	Źródło energii	Temperatura procesu [°C]	System oczyszczania gazów	Wysokość komina [m]	Czas działania [h/rok]
Produkcja żelaza i stali							
19	Spiekalnia rud żelaza	Surowa ruda żelaza, koncentrat rudy żelaza, dolomit, wapno	Gaz wielkopiecowy i węgiel	1 280-1 350	Filtr elektrostatyczny	150	7 600
02	Spiekalnia rud żelaza	Raw ruda żelaza, koncentrat rudy żelaza, granulowany i sproszkowany, dolomit, wapno, i inne dodatki	Gaz wielkopiecowy, węgiel i gaz koksowniczy	1 250-1 400	Filtr elektrostatyczny. Recykulacja 20% wszystkich gazów odlotowych	82	7 450
16	Produkcja surówki w wielkim piecu	Ruda żelaza, spiekana ruda żelaza, węgiel, węglan wapna	Węgiel	1 500-1 600	Filtr elektrostatyczny.	30	7 043
17	Produkcja stali w konwertorze tlenowym	Surówka, złom stalowy, wapno, tlen	Zasilanie płynnym żelazem (1300 °C), egzotermicznie	1 400-1 500	Dopalacz, płuczka mokra	80	1 654
18	Odlewnia żeliwa - gazowy piec obrotowy	Złom stalowy, tlen	Gaz ziemny	1 450-1 500		80	7 000
20	Przetapianie złomu stalowego - produkcja stali w piecu łukowym*3	Złom stalowy, CaO, węgiel, dolomit, pył recykulowany	Energia elektryczna	1 450-1 500	Pulsacyjne filtry tkaninowe z polipropylenu w komorze	35	7 000
15	Przetapianie złomu stalowego - produkcja stali w piecu łukowym *1	Złom stalowy, ruda żelaza, CaO, węgiel brykietowany	Energia elektryczna	1 450-1 500	Filtry tkaninowe w komorze (nie mierzono pierwotnych gazów odlotowych)	33	7 250
01	Odlewnia żeliwa - żeliwiak z zimnym dmuchem wzbogaconym w tlen	Złom stalowy, złom żelaza, węglan wapna (CaCO ₃), węgiel	Energia elektryczna	1 550-1 550	Filtr tkaninowy w komorze	16	3 520
07	Odlewnia żeliwa - żeliwiak z gorącym dmuchem *2	Surówka, złom żelaza, złom stalowy, złom fosforu, żelazo-mangan, żelazo-silikon, węglan wapna, węgiel	Energia elektryczna	1 400-1 500	System dwukrotnego płukania na mokro (próbki pobrano przed skrubierem)	17	3 120
08	Odlewnia staliwa - elektryczny piec łukowy	Złom stalowy, złom żelaza, CaO, węgiel brykietowany	Energia elektryczna	1 570-1 650	Filtry tkaninowe w komorze	50	3 200

Nr instalacji	Źródło emisji	Surowce produkcyjne	Źródło energii	Temperatura procesu [°C]	System oczyszczania gazów	Wysokość kolumny [m]	Czas działania [h/rok]
Produkcja metali nieżelaznych							
04	Wytop miedzi (produkcja H ₂ SO ₄)	Koncentrat surowej rudy miedzi i ług posulfitowy"	?	?	Najpierw, odpylanie w komorach filtrów tkaninowych. Gazy odlotowe z procesu Solinex schładza się w wieży chłodniczej do 22 °C. Schłodzone gazy są kierowane do wieży absorpcyjnej a następnie płukane wodą w płuczkach wieżowych	150	8 232
06	Wytop miedzi (produkcja H ₂ SO ₄)	Stały koncentrat rudy miedzi, pył recykulowany, odpady z instalacji odsiarczania, paliwo olejowe, tlen	Olej opałowy	?	Elektrofiltry mokre i odparowanie	150	6 500
05	Wytop miedzi (odmiedziowanie żużla)	Żużel miedziowy, węgiel, stopiony płynny żużel, węglan wapnia	Energia elektryczna	1 350	Filtr tkaninowy w komorze	120	5 000
03	Wzbogacanie rudy miedzi	Koncentrat surowej rudy miedzi i odpady przemysłowe, ług posulfitowy	?	?	Pulsacyjny filtr tkaninowy w komorze	33	6 000
09	Przetapianie złomu aluminium - piec indukcyjny	Złom aluminiowy – głównie ścinki z produkcji arkuszy blachy	Energia elektryczna	715	Brak systemu oczyszczania	20	6 000
10	Przetapianie puszek aluminiowych - piec obrotowy	Puszki aluminiowe	Energia elektryczna	Podgrzewany: 400 - 550 Stopiony: - 750	Dopalacz (1100 °C, 2 s), gaszenie i chłodzenie w wymiennikach ciepła. Filtr z węgla aktywowanego	14	7 000
11	Przetapianie złomu aluminium - piec gazowy	Złom aluminiowy z procesów produkcyjnych i złomu zwykłego	Gaz ziemny	750-760	Filtr tkaninowy w komorze	20	5 000
12	Przetapianie złomu aluminium - piec indukcyjny	Złom aluminiowy, kable, puszki	Energia elektryczna	750-800	Skruber mokry	21	6 500
13	Prażenie rudy cynku (produkcja blendy Zn) utylizacja gazów w produkcji H ₂ SO ₄	Ruda cynku w formie stałej, pył z procesów recyklingu	Egzotermiczny gaz ziemny do rozruchu	600-800	Cyklony, płuczki dla produkcji H ₂ SO ₄ i usuwania SO ₂ . Złom aluminiowy	120	7 000
14	Przetapianie katod cynkowych – piece indukcyjne	Elektrody cynkowe z elektrolitycznego odzysku cynku, NH ₄ Cl w postaci stało-kryształicznej	Energia elektryczna	600	Filtr tkaninowy w komorze o 98% efektywności odpylania.	30	6 500

Nr instalacji	Źródło emisji	Surowce produkcyjne	Źródło energii	Temperatura procesu [°C]	System oczyszczania gazów	Wysokość komina [m]	Czas działania [h/rok]
Poprzednie badania (2003)							
1	Spiekalnia rud żelaza *5	Surowa ruda żelaza, koncentrat żelaza, dolomit, wapno	Gaz wielkopiecowy, węgiel i gaz koksowniczy	1 250-1 400	Filtr elektrostatyczny.	82	ok. 6 000
2	Spiekalnia rud żelaza *5						
3	Spiekalnia tlenku cynku - gorące brykietowanie *5	Surowy tlenek cynku o różnym pochodzeniu	Gaz ziemny	1 300-1 350	Komora balonowa, cyklony, komora filtrów tkaninowych	86	1 370 (spiekany ZnO) 730 (tlenek cynku/ ołowiu)
4	Wtórna produkcja cynku - piec obrotowy *5	Odpady zawierające cynk i złom, węgiel (~40%)		1 100-1 250	Komora odpylania, cyklony, komora filtrów tkaninowych	76	ok. 5 500
5	Przetapianie katod cynkowych (taki sam proces jak w poz. 14) *5	Surowe katody cynku z elektrolitycznego odzysku cynku		540-560	Komora filtrów tkaninowych (sproszkowany ZnO o 98% skuteczności)	30	ok. 7 000

*1 Pomiary obejmują tylko gazy odlotowe spod kołpaku nad piecem (wtórne gazy odlotowe), wykonanie pomiarów gazów odlotowych z pieca było niemożliwe

*2 Pomiary wykonane za systemy ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza - wykonanie pomiarów przed tym systemem było niemożliwe

*3 Nie jest jasne, czy pomiary obejmują pierwotne gazy odlotowe.

*5 Źródło: Pulles, T, H. Kok, U. Quass, C. Juery i J. Matejovicova. 2004. *Dioxin emission in Ciidate Countries*. TNO, IUTA, IOW i SHMU for the European Commission. <http://w3.shmu.sk/sms/dioxin-BA/documents.html>

Tabela B. Emisje i wskaźniki emisji PCDD/F i PCB dla poszczególnych instalacji

Nr instalacji	Źródło emisji	Emisja PCDD/F				Emisja PCDD/F	Emisja PCB	% PCB w całkowitym poziomie toksyczności
		ng I-TEQ/Nm ³ w rzeczywistej zawartości O ₂	µg I-TEQ/h	g I-TEQ /rok	µg I-TEQ /Mg produktu			
Produkcja żelaza i stali								
19	Spiekalnia rud żelaza	1,054	542,4	4,123	1,47	1,0539	0,0464	4
02	Spiekalnia rud żelaza	1,272	197,8	1,474	1,10	1,2714	0,0481	4
16	Produkcja surówki w wielkim piecu	0,003	2,1	0,015	0,01	0,0029	0,0002	6
17	Produkcja stali w konwertorze tlenowym	0,018	2,4	0,004	0,02	0,0177	0,0008	4
18	Odlewnia żeliwa - gazowy piec obrotowy	0,002	0,02	0,000 1	0,02	0,0024	0,0011	31
20	Przetapianie złomu stalowego - produkcja stali w piecu łukowym*3	0,054	93,6	0,655	0,62	0,0539	0,0272	34
15	Przetapianie złomu stalowego - produkcja stali w piecu łukowym *1	0,004	2,7	0,020	0,02	0,0035	0,0019	35
01	Odlewnia żeliwa - żeliwiak z zimnym dmuchem wzbogaconym w tlen	0,024	0,4	0,002	0,06	0,0241	0,0004	2
07	Odlewnia żeliwa - żeliwiak z gorącym dmuchem *2	1,176	14,4	0,045	4,11	1,1757	0,1610	12
08	Odlewnia staliwa - elektryczny piec łukowy	0,004	0,6	0,002	0,03	0,0042	0,0025	37
Produkcja metali nieżelaznych								
04	Wytap miedzi (produkcja H ₂ SO ₄)	0,010	1,6	0,013	0,005	0,0101	0,0009	8
06	Wytap miedzi (produkcja H ₂ SO ₄)	0,003	0,2	0,002	0,002	0,0028	0,0002	7
05	Wytap miedzi (odmiedziowanie żużła)	0,003	0,4	0,002	0,004	0,0025	0,0004	14
03	Wzbogacanie rudy miedzi	0,077	2,0	0,008	0,007	0,0774	0,0009	1
09	Przetapianie złomu aluminium - piec indukcyjny	0,591	13,0	0,078	8,65	0,5809	0,0546	9
10	Przetapianie puszek aluminiowych - piec obrotowy	0,031	0,2	0,002	0,34	0,0314	0,0034	10
11	Przetapianie złomu aluminium - piec gazowy	0,126	4,2	0,021	1,69	0,1259	0,0115	8
12	Przetapianie złomu aluminium - piec indukcyjny	0,119	0,6	0,004	3,05	0,1185	0,0086	7
13	Prażenie rudy cynku (produkcja blendy Zn) utylizacja gazów w produkcji H ₂ SO ₄	0,018	0,2	0,001	0,02	0,0175	0,0002	1
14	Przetapianie katod cynkowych – piece indukcyjne	0,006	0,2	0,001	0,02	0,0060	0,0003	5

Nr instalacji	Źródło emisji	Emisja PCDD/F				Emisja PCDD/F	Emisja PCB	% PCB w całkowitym poziomie toksyczności
		ng I-TEQ/Nm ³ w rzeczywistej zawartości O ₂	µg I-TEQ/h	g I-TEQ /rok	µg I-TEQ /Mg produktu			
Poprzednie badania (2003)								
1	Spiekalnia rud żelaza *5	0,363			0,43			
2	Spiekalnia rud żelaza *5	1,600			2,2-4,3			
3	Spiekalnia tlenku cynku - gorące brykietowanie *5	7,290			110			
4	Wtórna produkcja cynku - piec obrotowy *5	3,660			130			
5	Przetapianie katod cynkowych (taki sam proces jak w poz, 14) *5	0,020			0,04			

*1 Pomiary obejmują tylko gazy odlotowe spod kołpaku nad piecem (wtórne gazy odlotowe), pomiary gazów odlotowych z pieca były niemożliwe

*2 Pomiary wykonane za systemy ograniczania emisji zanieczyszczeń powietrza - wykonanie pomiarów przed tym systemem było niemożliwe

*3 Nie jest jasne, czy pomiary obejmują pierwotne gazy odlotowe.

*5 Źródło: Pulles, T, H. Kok, U. Quass, C. Juery i J. Matejovicova. 2004. *Dioxin emission in Ciidate Countries*. TNO, IUTA, IOW i SHMU for the European Commission.
<http://w3.shmu.sk/sms/dioxin-BA/documents.html>

PRZYKŁAD WYPEŁNIONEGO FORMULARZA ANKIETY
Z PRZEGLĄDU EKOLOGICZNEGO INSTALACJI
DO PRODUKCJI STALI W ELEKTRYCZNYM PIECU ŁUKOWYM

Wprowadzenie

Poniższa ankieta została przygotowana w ramach realizacji projektu „Redukcja emisji dioksyn w sektorze metalurgicznym w Polsce”¹. Ankieta ma następującą strukturę:

Część 1	Dane zakładu objętego ankietą i osób koordynujących	Adresy kontaktowe
Część 2	Informacja na temat przebiegu procesu technologicznego	Informacje nt. procesu istotne (związane) z zagadnieniami dotyczącymi redukcji emisji dioksyn
Część 3	Zestawienie informacji dotyczących materiałów wsadowych i produktów	Informacje nt. Materiałów wsadowych i produktów istotne z punktu widzenia redukcji emisji dioksyn
Część 4	Procedura rozruchu i zakończenia procesu	Procedury oraz okresy ich trwania istotne z punktu widzenia redukcji emisji dioksyn
Część 5	Pomiary emisji dioksyn	Informacje z opracowania dotyczącego pomiarów (wypełniane przez osoby prowadzące przegląd)

Prosimy o dodanie komentarza i dodatkowych informacji (danych), które według Państwa byłyby użyteczne dla ekspertów z zakresu emisji dioksyn opracowujących końcowe sprawozdanie z projektu.

¹ Struktura i kształt ankiety został zaczerpnięty z przewodnika „Ocena możliwości minimalizacji odpadów” opracowanego przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska, ale treść ankiety tylko w niewielkim stopniu pokrywa się z zalecaną w przewodniku. Zawartość ankiety jest zbliżona do kwestionariusza UNEP's PCDD/PCDF Toolkit Questionnaire 2: Kategoria 2. Produkcja stopów żelaza i metali nieżelaznych.

Nazwa	Przegląd ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 1 z 1

Część
1

**Osoby koordynujące projekt oraz
dane dotyczące występowania
chloru w atmosferze**

Firma:
Zakład:
Wydział:
Województwo
Ulica:
Miasto:
Kod pocztowy:

Dane kontak- towe:	Osoba odpowiedzialna za wypełnienie ankiety	Osoba odpowiedzialna za przebieg pomiarów i analiz	Osoba do kontaktu w Za- kładzie
Imię i nazwi- sko:	Mariusz Holtzer	Adam Grochowalski	
Tytuł:	Professor	Prof. dr hab. inż	
Miejsce pra- cy:	Akademia Górnico-Hutnicza	Politechnika Krakowska	
Telefon:	+48 12 617 27 56	+ 48 12 628 20 36	
e-mail:	holtzer@agh.edu.pl	agrochow@chemia.pk.edu.pl	
Adres:	Reymonta 23	Warszawska 24	
Miejscowość:	Kraków	Kraków	
Kod poczto- wy:	30-059	31-155	
Dane (jeżeli zakład nimi dysponuje) dotyczące obecności związków chloru (np. HCl) w otaczającym środowisku (tle) na podstawie danych zawartych w pozwoleniach.		Jeżeli tak, proszę podać związek, stężenie i jednostki (np. HCl, 2 mg/m ³):	

Nazwa Zakładu	Przegląd ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 1 z 4

Część
2

Dane dotyczące procesu

Rodzaj instalacji (proszę zaznaczyć x w odpowiednim miejscu)	Spiekalnia	[]	
	Produkcja surówki/ stali	Pierwotne: []	Wtórne: [X]
	Produkcja miedzi	Pierwotne: []	Wtórne: []
	Produkcja aluminium	Pierwotne: []	Wtórne: []
	Produkcja ołowiu	Pierwotne: []	Wtórne: []
	Produkcja cynku	Pierwotne: []	Wtórne: []
	Odlewnia żeliwa	Pierwotne: []	Wtórne: []
	Odlewnia staliwa	Pierwotne: []	Wtórne: []
	Odlewnia stopów alumi- nium	Pierwotne: []	Wtórne: []
	Odlewnia stopów miedzi	Pierwotne: []	Wtórne: []
	Inne (proszę nazwać)	Pierwotne: []	Wtórne: []

Ilość pieców topialnych	Piec łukowy 140 Mg	
Sposób wytapiania	Proces okresowy (wielkość wsadu 140 Mg/wsad)	[X]
	Proces półciągły (np. 8h/dzień)	[]
	Proces ciągły (24 h/dzień)	[]

Nazwa Zakładu	Przegląd ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 2 z 4

Część
2

Dane dotyczące procesu

Typ pieców topialnych (proszę zaznaczyć x w odpowiednim miejscu)	Wielki piec	[]
	Żeliwiak z zimnym dmuchem	[]
	Żeliwiak z gorącym dmuchem	[]
	Piec indukcyjny	[]
	Konwertor tlenowy	[]
	Elektryczny piec łukowy	[X]
	Piec obrotowy	[]
	Piec płomieniowy	[]
Inne (proszę nazwać)		

Nazwa Zakładu	Przeгляд ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 3 z 4

Część
2

Dane dotyczące procesu

<p style="text-align: center;">Instalacja do wychwytywania i oczyszczania emitowanych gazów</p> <p style="text-align: center;">(proszę zaznaczyć x w odpowiednim miejscu lub nie jeżeli brak jakiegokolwiek instalacji)</p>	Filtr elektrostatyczny	[]
	Cyklon	[X]
	Filtr workowy	[X]
	Filtr mokry	[]
	Filtr suchy	[]
	Wdmuchiwanie wapna	[]
	Wdmuchiwanie NaOH/alkali	[]
	Wdmuchiwanie węgla aktywnego/koksu	[]
	Filtr z węglem aktywnym	[]
	Oczyszczanie katalityczne	[]
	Wentylatory nadmuchowe/.....	[]
	Chłodzenie wodne (zraszanie gazów)	[]
	Inne (proszę nazwać)	
System odzysku ciepła	Tak []	Nie [X]

Nazwa Zakładu	Przegląd ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 4 z 4

Część
2

Dane dotyczące procesu

Schemat procesu	Proszę zamieścić dwa schematy przedstawiające:	
	1. Plan sytuacyjny rozmieszczenia pieców i urządzeń do neutralizacji zanieczyszczeń powietrza z podaniem głównych wymiarów	
	2. Schemat instalacji do wychwytywania i oczyszczania obejmujący:	
	<ul style="list-style-type: none"> • Piece; • Urządzenia do dopalania spalin (jeżeli występują); • Urządzenia do odzysku ciepła (jeśli występują); • System oczyszczania gazów (jeżeli istnieje); • Komin; • Sposób (połączenia wyżej wymienionych urządzeń); • Punkty pomiarowe przepływu i temperatury spalin wraz ze średnimi wartościami i (jeżeli to możliwe) odchyłkami od nich 	
	Minimalne wymagania w zakresie pomiarów:	Wartość i (jeżeli to możliwe) odchyłki:
	Temperatura w piecu topialnym (°C):	3 000
	Temperatura w komorze dopalania spalin (jeżeli występuje) (°C):	
	Temperatura gazów na wejściu do instalacji oczyszczania gazów (jeżeli występuje), (°C):	Max. 60
Temperatura gazów na wyjściu z instalacji oczyszczania gazów (jeżeli występuje), (°C):	45	
Temperatura gazów opuszczających komin (°C):	30	
Ilość gazów wylotowych (m ³ /h):	1 500 000 (przy 3 wentylatorach)	

Nazwa Zakładu	Przegląd ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 1 z 2

Część
3

**Bilans materiałów wchodzących i
wychodzących**

Materiały wsadowe				
Rudy metali	%:	Skład:		
Złom metalowy 1 135 kg/ Mg stali	100%:	Źródło:	10% własny złom stalowy 90% obcy złom stalowy	
		Proces usuwania powłok lakierowych, plastyku itp.	[] jeżeli tak, proszę podać sposób:	
Rudy metali + Złom metalowy	100 %	= Metal		
Materiały pomocnicze n.p.. topniki	1. Skład:	Dodatki stopowe i żelazostopy	kg/Mg metalu:	16,7
	2. Skład:	Wapno	kg/Mg metalu:	50,5
		Fluoryt		1,3
		Karbid		0,5
		Karburety mielony		22,0

Paliwo pierwotne	Rodzaj: energia elektryczna	0,54 MJ/Mg 378 000 MJ/rok
Paliwo wtórne/alternatywne	Rodzaj	t/rok lub %:

Nazwa Zakładu	Przegląd ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 2 z 2

Część
3

**Bilans materiałów wchodzących i
wychodzących**

Produkt		
Rodzaj: stal węglowa		Skład:
Dane odnośnie wielkości produkcji urządzenia objętego pomiarami	t/h (tony na godzinę)	100
	h/d (godziny na dzień)	24
	d/w (dni na tydzień)	6
	t/d (tony na dzień)	2 400
	d/a (dni na rok)	300
	h/a (godziny na rok)	7 000
	t/a (tony na rok)	700 000
Dane odnośnie wielkości produkcji całej instalacji	t/h (tony na godzinę)	100
	h/d (godziny na dzień)	24
	d/w (dni na tydzień)	6
	t/d (tony na dzień)	2 400
	d/a (dni na rok)	300
	h/a (godziny na rok)	7 000
	t/a (tony na rok)	700 000

Nazwa Zakładu	Przegląd ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 1 z 1

Część
4

Rozruch i zakończenie procesu

Rozruch instalacji	Opisać fazę rozruchu – kolejność działań (wypełnić tylko w przypadku procesu okresowego lub półciągłego):	
	Czas trwania fazy rozruchu instalacji (h, min)	
	Czy w czasie rozruchu instalacja nie jest podłączona do urządzeń odpylających?	[]
	Jeżeli tak, jak długo trwa ten okres? (h, min)	

Zakończenia procesu	Opisać fazę zakończenia procesu – kolejność działań (wypełnić tylko w przypadku procesu okresowego lub półciągłego)	
	Czas trwania fazy zakończenia procesu (h, min.)	
	Czy ma miejsce ominięcie instalacji do oczyszczania gazów podczas fazy zakończenia procesu?	[]
	Jeżeli tak, to jak długo trwa ten okres? (h: min.)	

Cykl pracy pieca:

- Ładowanie - 4 min.
- Topienie - 15 min.
- Ładowanie - 4 min (dosadzka złomu)
- Topienie - 12 min.
- Ładowanie - 4 min. (dosadzka złomu)
- Topienie - 7 min.
- Ładowanie - 4 min. (dosadzka złomu)
- Topienie - 5 min.
- Dogrzewanie i spust - 15 min.
- Naprawa - 10 min.

Razem 80 min.

Nazwa Zakładu	Przegląd ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 1 z 2

Część
5

Pomiary emisji dioksyn

Dane zawarte w tej części pochodzą z opracowania dotyczącego pomiarów emisji dioksyn		
Numer próbki .	Data pobrania próbki:	Nazwa pliku:
15-2907XX-281	29.07.2004	15-2907XX-281_Secondery_Steel_Arc_Furnace.DOC
Nazwa załączonego pliku excell		15-2907XX-281.XLS

Materiały wsadowe stosowane w czasie pomiaru				
Rudy metali	0%	Skład:		
Złom metalowy	100 %	Źródło:	zewnątrzne	
		Proces usuwania powłok lakierowych, plastyku, itp.	[] jeżeli tak, proszę podać sposób:	
Rudy metali + Złom metalowy	100 %	= Metal		
Materiały pomocnicze np. topniki	1. Skład:	dolomit	kg/Mg metalu:	9,5
	2. Skład:	Kamień wapienny	kg/Mg metalu:	31,9
Paliwo pierwotne	Rodzaj: energia elektryczna		t/rok: 378 000 MJ/rok	
Paliwo wtórne/alternatywne	Rodzaj		t/rok lub % w stosunku do paliwa pierwotnego:	
Produkt otrzymany w czasie prowadzenia pomiaru				
Rodzaj, skład			Wydajność, Mg/h	
Stal węglowa ST4S C 0,08-0,22%; Mn 0,50-1,2%; Si 0,15-0,40%; P max 0,050%, S max 0,050%, Cu up to 0,40%; Cr do 0,20%; Ni up to 0,20%; Mo up to 0,02%; As up to 0,007%, Sn up to 0,025%; Sb up to 0,003%; Co up to 0,011%, Pb up to 0,003%; Ti 0,003%, Zn < 0,002%			100	

Nazwa Zakładu	Przegląd ekologiczny odnośnie redukcji emisji dioksyn	Osoba sporządzająca: Mariusz Holtzer
Miejscowość:		Osoba sprawdzająca : Per Ponsaing
Data: 29-10-2004		Strona 2 z 2

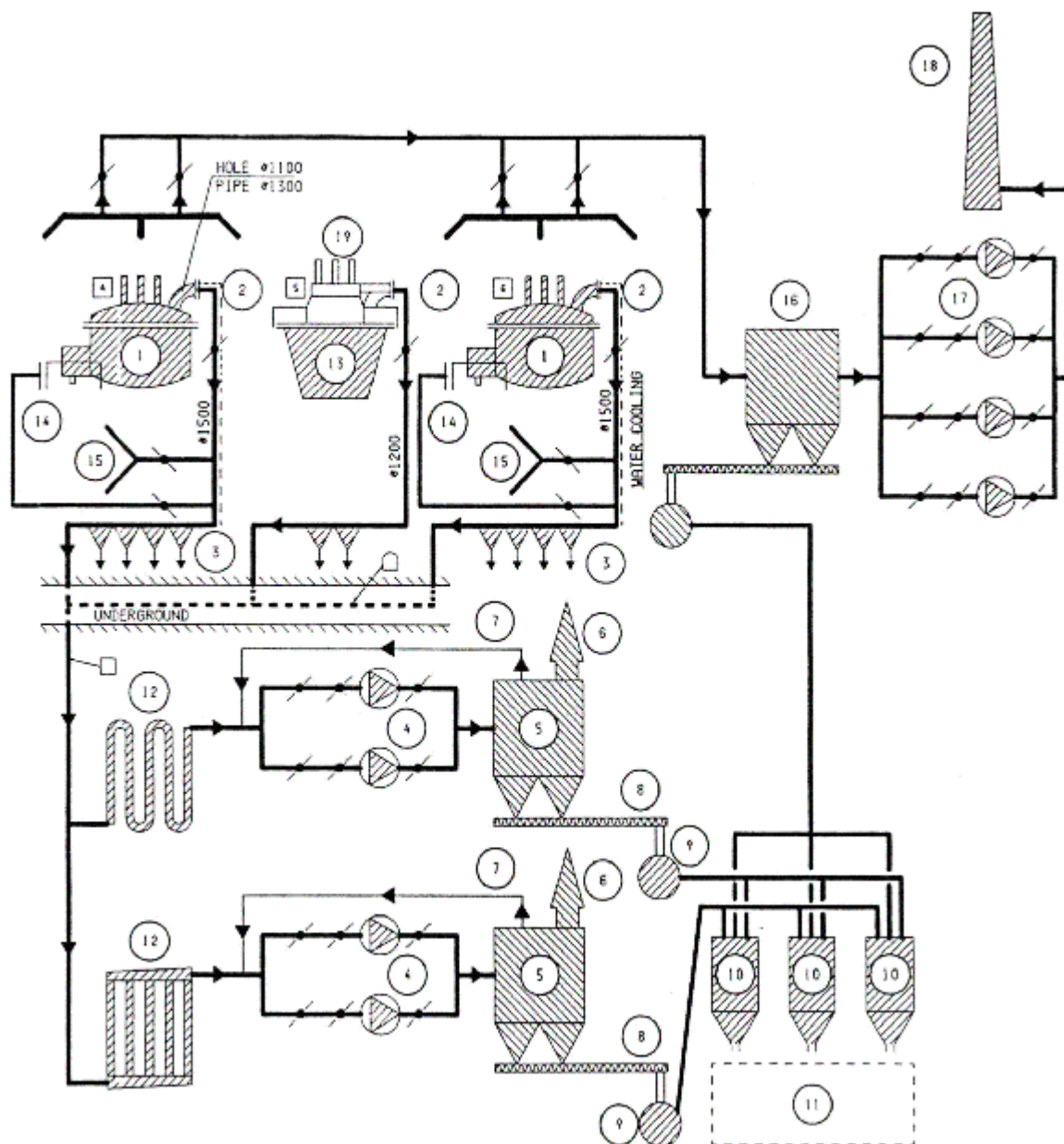
Część
5

Pomiary emisji dioksyn

Charakterystyka strumienia gazów	
N ₂ (gaz suchy)	78,8 % (obj/obj)
O ₂ (gaz suchy)	19,8 % (obj/obj)
CO ₂ (gaz suchy)	0,6 % (obj/obj)
CO (gaz suchy)	0,79 % (obj/obj)
pył (jeżeli znany)	0,74 mg/m ³
Wielkość strumienia gazów:	1090400 m ³ /h

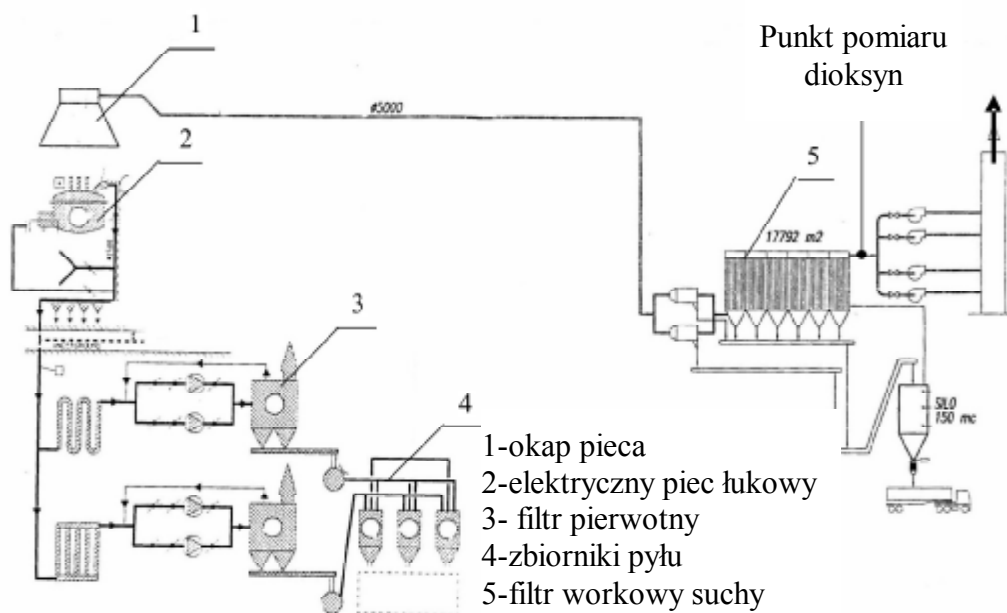
Wyniki analizy stężenia dioksyn i furanów (PCDD + PCDF) w strumieniu gazów		
W odniesieniu do granicy oznaczalności (DL)	Stężenie w strumieniu gazów ng I-TEQ/m ³	Współczynnik emisji (emisja na Mg produktu) ng I-TEQ/Mg
Z włączeniem DL	0,003	20
Z włączeniem 0.5 DL	0,003	20
Z wyłączeniem DL	0,003	20

Warunki prowadzenia procesu w czasie pomiarów		
Czas trwania pomiaru	6 h	
Czy czas trwania pomiaru obejmuje okres rozruchu i zakończenia procesu?	Tak [X]	Nie []
Czy podczas pomiaru wystąpiły jakieś odchylenia od normalnego przebiegu procesu? Proszę opisać:		
Czy podczas pomiaru materiały wsadowe różniły się w sposób istotny od średniego składu wsadu podanego w części 3 na stronie 1?	Tak [X]	Nie []



Rys. 1. Plan sytuacyjny rozmieszczenia pieców, urządzeń do neutralizacji zanieczyszczeń powietrza w zakładzie:

1 – piec elektryczny łukowy, 2 – otwór odciągowy pyłów z pieca (4 otwór), 3 – zbiorniki pyłu gruboziarnistego, 4 – wentylatory odpylania wstępnego, 5 – filtry podstawowe (wstępne), 6 – otwór do ewakuacji powietrza z filtrów, 7 – powietrze czyszczące, 8 – przenośniki śrubowe do transportu pyłów z filtrów, 9 - przenośniki pneumatyczne do transportu pyłów z filtrów, 10 – zbiorniki pyłów gromadzonych na filtrach, 11 – filtr pyłów ze stanowiska paletyzowania, 12 – chłodzenie powietrza, 13 – piecokadź, 14 – obudowa spustu pieca, 15 – spust żużła, 16 – filtry odpylania wtórnego, 17 – wentylatory odciągowe odpylania wtórnego, 18 – komin.



Rys. 2. Schemat instalacji do wychwytywania i oczyszczania gazów w zakładzie