

TADEUSZ PAJĄK

DIOKSYNY W PROCESIE SPALANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH –
ZAGROŻENIA, NORMY, AKTUALNA SYTUACJA, PRZECIWDZIAŁANIE

DIOXINS IN MUNICIPAL WASTE INCINERATION PROCESS – THREATS, NORMS,
CONTEMPORARY RESEARCH AND COUNTERACTIONS

Zakład Maszyn i Urządzeń Energetycznych,
Akademia Górniczo-Hutnicza,
30–059 Kraków, Al. Mickiewicza 30, paw. B-3
Kierownik: prof. dr hab. inż. S. Gumuła

Spalanie odpadów komunalnych to jedno z głównych źródeł emisji dioksyn i wynikającego stąd zagrożenia. Rozpoznanie i odpowiednie prowadzenie procesu spalania, zastosowanie współczesnych instalacji redukcyjnych dowodzi, że stężenie dioksyn w stałych i gazowych produktach spalania można istotnie ograniczyć i zachować jego poziom w zakresie wymagań prawnych.

WSTĘP

Wśród ogólnej wielofrakcyjnej masy odpadów komunalnych, a szczególnie szpitalnych czy odpadów specjalnych, znajduje się frakcja odpadów pochodzenia chemicznego, która nie ulega procesowi biodegradacji lub proces ten trwa dziesiątki lat podczas deponowania odpadów na składowisku. Są to najczęściej pochodne różnego rodzaju tworzyw sztucznych lub innych substancji chemicznych, które w większości przypadków – poprzez zawarty w nich chlor, brom i fluor – charakteryzują się znaczną zawartością związków chloroorganicznych. Udział ich w ogólnej masie odpadów wzrasta bardzo niepokojąco. Poddane procesowi spalania ulegają złożonym reakcjom chemicznym powodującym powstawanie chlorowanych, ekotoksycznych związków organicznych.

Pełna nazwa grupy aromatycznych związków chemicznych, a ściślej wielochlorowanych ich pochodnych, to polichlorowane dibenzoparadioksyne (PCDD_s) oraz polichlorowane dibenzofurany (PCDF_s). Wśród nich szczególne zagrożenie wykazują pochodne, w budowie których atomy chloru zajmują w cząsteczce PCDD_s położenie 2,3,7,8- tetrachlorodibenzo-p-dioksin – TCDD oraz w cząsteczce PCDF_s ich wielochlorowane analogi-zwane tetrachlorodibenzofuran – TCDF.

W pracy przyjęto powszechnie stosowane w piśmiennictwie uproszczenie, określające wymienione związki wspólnym mianem „dioksyn”, a ich wymiar ujęto w międzynarodowej ekwiwalentnej wartości toksykologicznej jednostki masy (najczęściej nanograma) -I-TEQ – obliczanej na podstawie sumy iloczynów cząsteczkowego współczynnika toksyczności i udziału masowego poszczególnych izomerów PCDD/PCDF i

odniesiono do jednostki objętości lub masy zawierających je produktów spalania odpadów.

Jak wykazały badania toksykologiczne – stanowiące dzisiaj oddzielną gałąź nauki zwaną ekotoksykologią-PCDD/PCDF, a szczególnie ich izomery TCDD, TCDF to jedyne z najbardziej toksycznie działających związków, nigdy nie wytwarzanych przez człowieka celowo, ponieważ dioksyny nie znajdują toksycznych zastosowań.

Wśród wielu potencjalnych, przemysłowych źródeł powstawania chlorowanych dioksyn i furanów, w różnych krajach różnie przypisuje się rolę i udział spalarni wszelkiego rodzaju odpadów. Generalnie spalarnie postrzegane są jako wiodące źródło uwalniania dioksyn. Są jednak kraje jak Szwecja, Austria, Anglia gdzie procesy przemysłowe takie jak metalurgia metali kolorowych, konwencjonalna energetyka węglowa czy wytwarzanie energii cieplnej w lokalnych kotłowniach opalanych węglem lub drewnem dominują w rankingu dioksynowych trucicieli.

Obecna wiedza na temat źródeł, mechanizmów powstawania dioksyn, skutków i metod ich ograniczenia jest nieporównywalna do stanu z początku lat sześćdziesiątych, kiedy badania te rozpoczęto. Jednocześnie wraz z rozwojem ekotoksykologii rosła świadomość ekologiczna społeczeństwa w zakresie szkodliwego oddziaływania dioksyn na ludzi i środowisko naturalne. Zaistniałe katastrofy ekologiczne związane z uwolnieniem do środowiska dużych stężeń dioksyn i wywołane przez nie skutki spowodowały nie tylko przyspieszenie badań podstawowych lecz także wyraźne negatywne nastawienie opinii publicznej do projektów i eksploatacji spalarni odpadów. Hasło „dioksyny” jest straszakiem wielu publikacji w popularnych czasopismach ekologicznych. Niejednokrotnie nadużywa się argumentów aby wzbudzić opór przeciw poglądom, że spalanie odpadów w nowoczesnych instalacjach może być równorzędną, a niekiedy jedyną w stosunku do innych metodą zintegrowanego procesu utylizacji odpadów. Wprowadzenie ostrych norm emisji dioksyn, wdrożenie interdyscyplinarnych wyników badań do współczesnych ciągów oczyszczania spalin, szczególnie w obszarze redukcji ekotoksycznych składników zanieczyszczeń, pozwoliło zdecydowanie ograniczyć i w pełni kontrolować proces spalania i emisję dioksyn.

DIOKSYNY W PROCESACH SPALANIA ODPADÓW

Spalanie wszelkiego rodzaju odpadów to wiodące lecz nie jedyne źródło przedostawania się dioksyn do środowiska naturalnego. Zaliczyć do nich należy: konwencjonalne elektrownie opalane zasolonym węglem kamiennym, procesy przeróbki złomu metali kolorowych a szczególnie aluminium, przemysłowe procesy wytwarzania papieru i celulozy, kotłownie spalające różnego rodzaju drewno impregnowane, ciepłe usuwanie starych powłok lakieru, procesy spalania benzyn etylizowanych czy wtywnie asfaltu.

Dynamiczny rozwój i budowa profesjonalnych, o dużej skali instalacji spalania odpadów komunalnych nastąpiła w rozwiniętych krajach Europy z początkiem lat 60-tych, gdy przyczyny powstawania i zagrożenie ze strony dioksyn były w początkowej fazie rozpoznawania. Równoległe do postępów nauki w rozpoznawaniu dioksyn następował stopniowy rozwój instalacji redukujących te związki.

Prekursory dioksyn w odpadach komunalnych

Pomimo, że w zintegrowany proces utylizacji odpadów włączona jest w różnym stopniu rozbudowana segregacja odpadów, w tym tworzyw sztucznych, to mimo to znaczna część tej frakcji trafia do spalania z tzw. resztą śmieciową. Przedostaje się ona tam w postaci opakowań, w większości z tworzyw sztucznych, wśród których mogą się znajdować również opakowania wyprodukowane z polichloroku winylu. Do spalania trafiają również różnego rodzaju chemikalia, wycofane ze stosowania w rolnictwie środki ochrony roślin zawierające chlorowane fenole czy zużyte oleje transformatorowe, w których składzie znajdują się polichlorowane bifenyle (PCB_s). Wszystkie te związki, to prekursorzy dioksyn, mające w tym przypadku praźródło w składzie odpadów. Dominujące jednak praźródło stanowią tworzywa sztuczne, występujące głównie pod postacią opakowań jednorazowego użytku. Są one bezpośrednio odpowiedzialne za obciążenie środowiska emisją ekotoksycznych zanieczyszczeń, do grupy których oprócz chlorowanych także bromowych i fluorowanych dioksyn i furanów zaliczyć należy przede wszystkim metale (głównie rtęć, kadm, selen, arsen) czy węglowodory wieloaromatyczne.

Przyjmując 5% udział (objętościowo) tworzyw sztucznych w krajowych odpadach komunalnych i roczną produkcję odpadów komunalnych na poziomie 45 mln m³/a. Łatwo wyliczyć, że ilość trafiających rocznie na krajowe wysypiska tworzyw sztucznych wynosi ponad 2 mln m³/a. Pozostaje jeszcze trudna do oszacowania ilość opakowań z tworzyw sztucznych porzuconych w lasach, na szlakach turystycznych lub spalanych w piecach domowych. Nietrudno sobie wyobrazić jakie skutki mogą mieć dla środowiska trwające dziesiątki lat procesy powodujące generowanie różnego rodzaju toksycznych związków, w tym zupełnie nowych i nieznanych, o istnieniu których będzie się można przekonać w przyszłości, w przypadku ujawnienia zagrożenia.

Zachodzi zatem pytanie czy zorganizowany proces spalania tworzyw sztucznych jest dla środowiska i ludzi alternatywą bezpieczniejszą, jaki jest wpływ rosnącej zawartości w odpadach tworzyw na emisję dioksyn podczas procesu ich spalania. Odpowiedzi na to pytanie udzielił Europejski Związek Wytwórców Tworzyw Sztucznych, który poprzez cykl badań określił wpływ wzrastającego udziału tworzyw sztucznych zawartych w odpadach na kształtowanie się i emisję dioksyn podczas procesu spalania odpadów [3].

Spalanie odpadów, z różną zawartością tworzyw, przeprowadzono w spalarni odpadów MHKW Wurzburg, w Niemczech, wyposażonej w dwie linie o wydajności 12,5 t/h każda. Średnia wartość opałowa spalanych odpadów wynosiła 8,5 MJ/kg, a średnia zawartość masy tworzyw sztucznych wynosiła 8,5–12%.

Wśród poddanych spalaniu tworzyw sztucznych znajdowały się następujące ich rodzaje (wagowo):

— polietylen i polipropylen	63%	(60%)
— polistyren	6%	(18%)
— polichlorek winylu	4%	(12%)

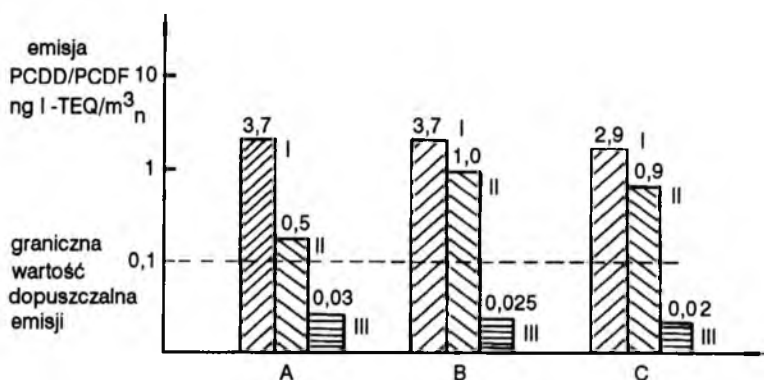
W nawiasach podano udział tych tworzyw w polskich odpadach komunalnych. Średnia zawartość sumy związków chloroorganicznych w badanych odpadach nie przekraczała dopuszczalnej normą granicy 5 μg/kg

Badania przeprowadzono dla trzech zakresów zawartości tworzyw:

A – średniej, typowej dla danego regionu zawartości tworzyw sztucznych, B – zwiększonej o około 7,5% zawartości tworzyw sztucznych w stosunku do A,

C – wysokiej zawartości tworzyw sztucznych, zwiększonej (15–22%) w stosunku do A.

Otrzymane wyniki emisji dioksyn przedstawiono graficznie na rycinie 1. Wyniki uszeregowano według badanego zakresu zawartości tworzyw -A, B, C oraz według zastosowanych metod redukcji dioksyn – I, II, .



Ryc. 1. Wpływ zawartości tworzyw sztucznych i zastosowanych metod oczyszczania spalin na poziomie emisji dioksyn.

I – emisja bez użycia metod redukcji dioksyn

II – emisja z zastosowaniem I- stopnia redukcji dioksyn – metody strumieniowo-sorpcyjnej

III – emisja z zastosowaniem I i II stopnia redukcji dioksyn – dodatkowo filtr złożowy z węglem aktywnym.

Fig. 1. Influence of plastics content in waste and applied waste incineration methods on the level of chlorinated dioxins emission:

I – emission of dioxins for no dioxin reduction system

II – emission of dioxins for one-stage dioxin reduction system (the stream-sorptive method)

III – emission of dioxins for two-stage dioxin reduction system with fixed bed filled with active coal.

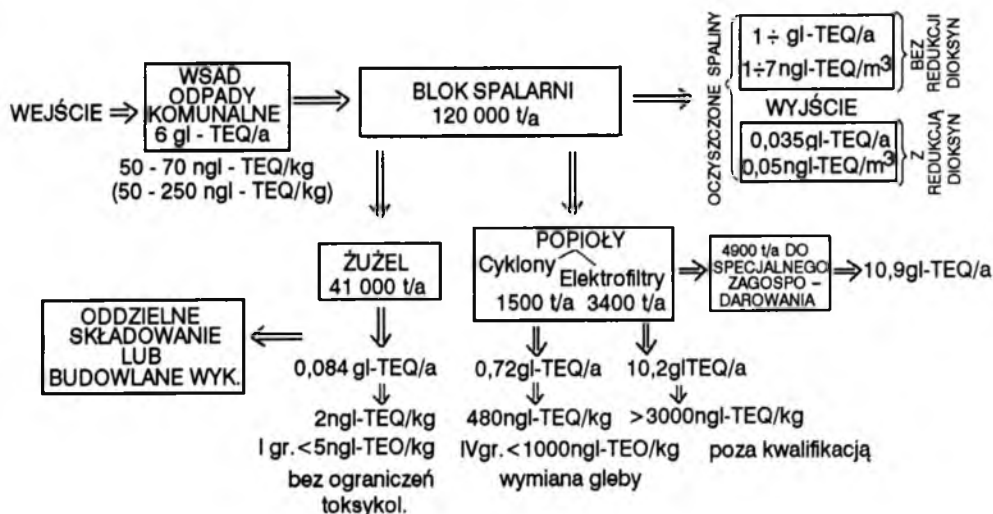
Prezentowane wyniki badań nie potwierdziły wpływu wzrastającej ilości tworzyw na wartość emisji dioksyn. W obrębie badań-bez zastosowania metod eliminacji dioksyn-otrzymano typową dla współczesnych standardów konstrukcyjnych palenisk i kotłów w przedziale 2–4 ng I-TEQ/m³. Przy prawidłowo prowadzonym procesie spalania nie obserwuje się zatem wzrostu stężenia dioksyn mimo wzrastającego udziału związków chloroorganicznych w odpadach. Po zastosowaniu odpowiednich metod eliminacji dioksyn otrzymano istotnie zredukowane wartości – nie przekraczające dopuszczalnych norm.

Bilans transportu dioksyn w procesie spalania

Bilans transportu masy dioksyn na drodze od ich zawartości w materiale wsadowym-czyli w odpadach komunalnych – do zawartości w gazowych i stałych produktach spalania jest zdecydowanie odmienny od klasycznych procedur bilansowych dla typow-

ych procesów cieplnych czy fizykochemicznych. Wyniki bilansu transportu masy dioksyn powstających w procesie spalania wyraźnie dowodzą, że ilość masy dioksyn zawarta w stałych i gazowych produktach spalania znacznie przekracza ilość wynikającą z zawartości w wyjściowym materiale wsadowym. Dochodzi do pewnego paradoksu: proces spalania niszczy dioksyny a jednocześnie, kolejny jego etap, powoduje ich rekombinację. Powstaje bilansowa nadwyżka masy dioksyn, której powodem są zjawiska ujęte pod nazwą syntezy *De Novo* oraz oparte na teorii mechanizmów katalitycznych.

Schematyczne przedstawienie transportu i bilansu masy dioksyn dla typowego bloku spalarni odpadów komunalnych ilustruje rycina 2.



Ryc. 2. Bilans transportu dioksyn dla typowego bloku spalarni odpadów komunalnych, podstawowe dane bloku;

- wydajność - 120 000 t/a
- strumień spalin - 100 000 m³/h
- czas eksploatacji około 8000 h/a.

Fig. 2. Balance of chlorinated dioxins transport in typical municipal waste incineration unit. Basic features;

- capacity - 120 000 t/a
- exhaust flow - 1000 000 m³/h
- period of operation about 8000 h/a.

Według dostępnych danych z piśmiennictwa średnia zawartość dioksyn w 1 kg masy odpadów komunalnych mieści się w przedziale 50 - 70 ng I-TEQ. Górna zawartość dioksyn odpadów szpitalnych może osiągnąć 250 ng I-TEQ/kg. Powstałe w procesie spalania dioksyny wydalane są poprzez gazowe i stałe produkty spalania. Przyjmując wariant pracy instalacji oczyszczania spalin bez redukcji dioksyn można stwierdzić, że bezpośrednio do atmosfery dociera około 25% sumy wydalanych dioksyn. Pozostałe

75% zawierają stałe produkty spalania. Natomiast jeśli uwzględnimy efekty współczesnych instalacji redukcyjnych dioksyny – do poziomu wymaganego przez normy wielu krajów Unii Europejskiej – to wówczas zdecydowana większość emitowanych dioksyn (ponad 95%) zawarta jest w stałych produktach spalania-pyle z elektrofiltrów lub filtrów tkaninowych, żużłu, plackach filtracyjnych, itp.

Zamieszczone dane (ryc. 2) zawartości dioksyn w żużlu (0,08 g I-TEQ rocznie) oraz w pyle pobranym z elektrofiltra (10,2 g I-TEQ/a) wyraźnie potwierdzają skutki rekombinacyjnych zdolności dioksyn. Pył z elektrofiltra zawiera ponad 10^2 (w niektórych przypadkach nawet 10^3) krotnie więcej dioksyn niż żużel wytrącony bezpośrednio na wyjściu strefy pieca.

Dioksyny zawarte w stałych produktach spalania odniesiono do 1 kg masy tych produktów. Otrzymaną w ten sposób toksyczność produktu porównano z wartościami granicznymi skażeń podłoża czy gleby [2], przedstawionymi w tabeli I.

Tabela I. Graniczne wartości skażenia gleby dioksynami.
Limits for chlorinated dioxins soil pollution.

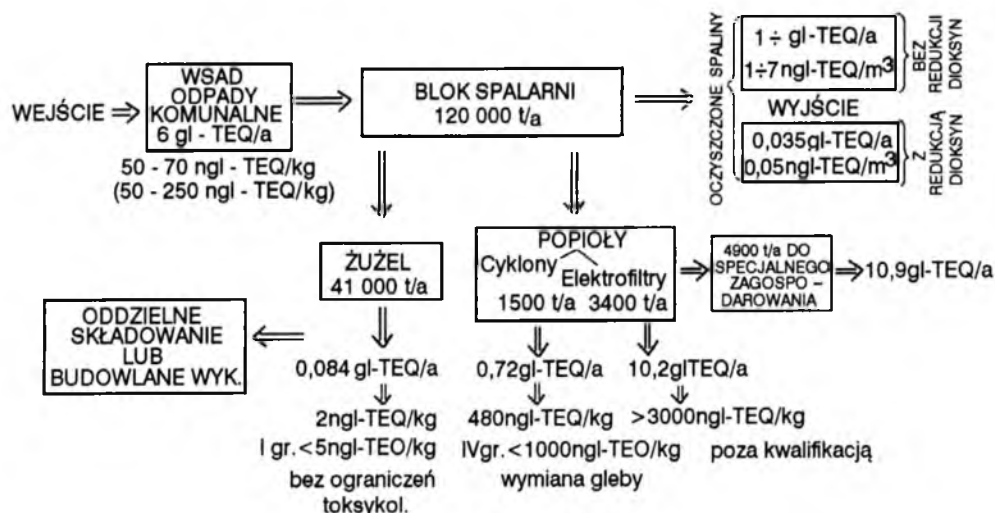
Przedział skażenia [ng I-TEQ/kg]	Uwarunkowania
< 5 ng I-TEQ/kg	„nie ma żadnych ograniczeń” w rolniczym wykorzystaniu terenu
(5÷40) ng I-TEQ/kg	ogrodniczo i rolniczo do wykorzystania dla roślin, których owoce nie mają bezpośredniego kontaktu z glebą
(40÷100) ng I-TEQ/kg Y tolerancją dla owoców z drzew i krzewów, jednak z kontrolą zawartości dioksyn w pozostałych produktach, z tolerancją dla terenów przeznaczonych na place zabaw dla dzieci	tolerancją dla owoców z drzew i krzewów, jednak z kontrolą zawartości dioksyn w pozostałych produktach, z tolerancją dla terenów przeznaczonych na place zabaw dla dzieci
(100÷1000) ng I-TEQ/kg	w rolnictwie i ogrodnictwie ziemia nie może być wykorzystana. Podlega wymianie. Z ostrożnością dla placów zabaw
> 1000 ng I-TEQ/kg	bezwzględna wymiana ziemi uprawnej i terenów placów zabaw

Ujęte w tabeli I dane sporządzone są w oparciu o wyniki badań zawartości dioksyn w glebie lub podłożu w aspekcie transferu ziemia-rośliny, rośliny-organizmy żywe a także transferu ziemia-ręka-usta-w przypadku placu zabaw, gier itp. Odnosząc do zawartych w tabeli I przedziałów skażeń wyniki zawartości dioksyn w stałych produktach spalania (ryc. 2) można stwierdzić, że tylko popioły i żużel wydalone z gorącej strefy paleniska nie stanowią zagrożenia. Świadomość tego faktu powoduje, tę obecnie trwają intensywne prace i badania nad bardziej bezpiecznymi sposobami oczyszczania dioksyn w pozostałych produktach spalania odpadów komunalnych. Zaawansowane są również projekty użycia tych produktów budowlanych pod fundamenty dróg, autostrad

czy innych budowli. Tymczasem są one w różny sposób deponowane, najczęściej w formie zeszlonej. W niektórych spalarniach niemieckich i austriackich są – odpowiednio zabezpieczone – lokowane w podziemnych wyrobiskach kopalń soli.

REGULACJE PRAWNE

Zintegrowana gospodarka odpadami komunalnymi to szeroki łańcuch działań, począwszy od zabiegów gwarantujących zmniejszenie powstawania ilości odpadów u źródła a skończywszy na różnych, wzajemnie połączonych metodach ich utylizacji. Stąd też wszelkiego rodzaju ustawodawstwo prawne w tym zakresie powinno objąć kompleksowo cały łańcuch tych działań w tym szczególnie każde jego ogniwo. Schematyczne przedstawienie niezbędnego zakresu regulacji prawnych w zintegrowanym procesie gospodarki odpadami komunalnymi ilustruje rycina 3.



Ryc. 3. Zakres regulacji prawnych w zintegrowanym procesie zagospodarowania odpadów komunalnych.

Fig. 3. Scope of legislature for integrated municipal waste utilisation process.

Współczesnym rozumieniem dążeń tej gospodarki jest unikanie tworzenia odpadów. Działalność ta powinna leżeć u podstaw piramidy obrazującej cały proces. W przypadku naszego kraju u podstaw tej piramidy leży ciągle składowanie, natomiast unikanie stanowi jej szczypty wierzchołek. Wprawdzie polskie przepisy wynikające z ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska (z 31.I 1980r.) określają, że jednostki organizacyjne oraz osoby fizyczne wytwarzające opakowania, które po zużyciu zagrażałyby środowisku są zobowiązane określić sposób ich powtórnego wykorzystania, gromadzenia lub likwidacji, w sposób zapewniający ochronę środowiska. Wydany jednak przepis jest bardzo nieczytelny, mało precyzyjny, niemal nie egzekwowany, stąd też nie respektowany.

Wśród europejskich ustaw dotyczących unikania odpadów a szczególnie całej gamy jednorazowych opakowań użytkowych i transportowych, które jak wspomniano są prądródłem wydziela-

nia grupy ekotoksycznych zanieczyszczeń, godne odnotowania są przepisy niemieckie. Od 1 stycznia 1993 roku rozszerzono znacznie wprowadzone tam wcześniej ogólne przepisy dotyczące zwrotnego zagospodarowania przez twórcę (poprzez powtórne wykorzystanie lub utylizację) szerokiego zakresu opakowań, od plastikowych kubków po opakowaniach artykułów spożywczych, kosmetykach po opakowania ochronne na czas transportu. Jednocześnie zabroniono opakowania te kierować do spalania. Aby sprostać narzuconym wymogom prawnym wytwórcy opakowań utworzyli specjalny system zwany *Duales System Deutschland* (DSD). Swoje opakowania oznaczyli zielonym punktem (*Der Grüne Punkt*). W ramach organizowana jest utylizacja oznaczonych w ten sposób opakowań. Dziś system ten i całość wymuszających go przepisów staje się wzorem dla wielu innych państw członkowskich Unii Europejskiej. W oparciu o obowiązujące przepisy zakłada się, że do lipca 1995 roku 80% zużytych opakowań w Niemczech będzie zagospodarowane przez ich producentów.

W zakresie ogólnie rozumianego unikania tworzenia odpadów istnieje w ustawodawstwie rozwiniętych krajów europejskich cały szereg zapisów dotyczących segregacji i związanego z nią recyklingu. Są to przepisy rozpoczynające się od nakazów (łącznie z przewidywanymi karami) dotyczących selektywnej zbiórki odpadów po szczegółowe przepisy odnośnie recyklingu i selekcji szczególnie niebezpiecznych dla środowiska odpadów.

Natomiast w zakresie kolejnego ogniwa współczesnej gospodarki odpadami jakim jest ich składowanie (w kraju ciągle jedyny sposób ich „zagospodarowania”) – utrzymuje się pogląd, że około 2000 roku składowiska rozwiniętych krajów Europy służyć będą tylko do deponowania pozostałości po zintegrowanym procesie zagospodarowania odpadów – to znaczy po ich spalaniu, kompostowaniu, odzysku.

Krajowe uregulowania prawne

W Polsce niestety brak jest jakiegokolwiek, nie mówiąc już o kompleksowym, systemu prawnego regulującego problem gospodarki różnego rodzaju odpadów. Pierwsze pakiety uregulowań prawnych w tym zakresie złożone są do odpowiednich komisji sejmowych i czekają na rozpatrzenie. W związku z tym istnieje jedynie możliwość adaptacji przepisów z pokrewnych lub zbliżonych tematycznie dziedzin ochrony środowiska. Przykładowo Rozporządzenie RM z dn. 11.XX 1990 roku dotyczy składowania odpadów niebezpiecznych. Wymienia 152 rodzaje odpadów, z których 100 zalicza do I lub II kategorii uciążliwości. Kolejnym zarządzeniem, które również w organicznym zakresie można adaptować do emisji zanieczyszczeń ze spalania odpadów jest obecnie obowiązujące rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dn. 12.II. 1990 roku (Dz.U. nr 15 z 14.. 1990 r.) w sprawie ochrony powietrza pod kątem potrzeb konwencjonalnej energetyki węglowej. Ogólnie w Europie odpowiednie przepisy dla potrzeb energetyki są bardziej liberalne od przepisów dotyczących emisji zanieczyszczeń ze spalarni odpadów. Ponadto, nasze krajowe rozporządzenie nie ujmuje szeregu typowych dla spalarni zanieczyszczeń, w tym wartości granicznych dla dioksyn i furanów. Wyznaczenie normy emisji dioksyn musi pociągać za sobą konieczność prowadzenia odpowiednich kontroli. Pomijając fakt, że pomiary emisji dioksyn są bardzo drogie, wymagają precyzyjnych pomiarów, to tylko nieliczne ośrodki naukowe w kraju mogą się podjąć ich oznaczenia.

Przykłady ustaw europejskich

Europejskie uregulowania prawne w zakresie emisji zanieczyszczeń ze spalarni odpadów są zróżnicowane pod względem mocy prawnej obowiązujących ustaw. Rozróżnić można rozporządzenia o charakterze ogólnopaństwowym, rozporządzenia o charakterze administracyjnym, decyzje lokalnych władz i urzędów ochrony środowiska oraz ustawy oparte o respektowanie zasady *CAT-Best Available Technology*, czyli obowiązku stosowania najlepszej dostępnej technologii. Są kraje gdzie całość ustaw dotyczących ochrony środowiska wpisana jest w konstytucję danego kraju (np. Niemcy-artkuł 20a Ustawy Zasadniczej nt. „Naturalnych podstaw życia

w ramach obowiązującego porządku konstytucyjnego” – wcielony do Konstytucji Niemiec w marcu 1994 r.).

Pośród wiodących ustaw europejskich regulujących prawne postępowanie dotyczące gospodarki odpadami różnych typów wymienić należy:

— Niemcy – BImSchG (*Bundes-Immissionsschutzgesetz*) a szczególnie 17 BImSchV (17 Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe) z dnia 23.XI.1990 r. z późniejszymi zmianami obowiązującymi od 1 maja 1993 r.. Ponadto ustawy o charakterze administracyjnym jak 7 TA Luft, TA Abfall oraz w zakresie wymagań czystości wód z procesu mokrego oczyszczania spalin – 7a WHG (*Wasserhaushaltsgesetz und Anforderungen*).

— Austria – LRG-K (*Luftreinhaltegesetz für Kesselanlage*) z dnia 23.VI.1988 r. oraz LRV-K (*Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen*) z dnia 13.I.1989 r.

— Holandia – RV 89 (*Richtlijn Verbranden 1989*) z dnia 15.V.1989 r.

— Szwajcaria – LRG 1991 (*Luftreinhaltegesetz Schweiz 1985*) z późniejszymi poprawkami z 20.I.1991 r.

— w obrębie państw członkowskich Unii Europejskiej obowiązują dyrektywy EU z dnia 8.VI.1989 r. (Dyrektywa nr 89/369 CEE dotycząca określenia dopuszczalnych emisji zanieczyszczeń nowych spalarni natomiast Dyrektywa nr 89/429 CEE dotycząca norm emisji z istniejących spalarni i wymuszająca podjęcie szeregu działań modernizacyjnych w ciągu oczyszczania spalin. W 1993 r. opracowano nowy projekt norm emisji (głównie w zakresie SO₂ i NO_x), co do którego państwa członkowskie miały się wypowiedzieć do 1 lipca 1995 roku.

Wśród wymienionych ustaw najbardziej rozbudowaną i rygorystyczną ustawą, stanowiącą wzór dla ustaw wielu innych państw, w tym dla Unii Europejskiej jest niemiecka ustawa 17 BImSchV. Wymieniona ustawa [4] m.in. nakłada obowiązek wykorzystania ciepła ze spalania odpadów, gdy ich pojedyncze frakcje mają wartość opałową większą od 11 MJ/kg, a sprawność spalania przekracza 75%. Najbardziej jednak interesujące są ustalenia tej ustawy dotyczące dioksyn. Wprowadza ona normę emisji dioksyn wynoszącą 0,1 ng I-TEQ/m³ dla wszystkich nowo-wbudowanych instalacji spalania odpadów (a także dla innych przemysłów emiterów dioksyn). Dla instalacji starego typu norma ta obowiązuje z dniem 1.XII.1996 r.

Ustawa bardzo precyzyjnie reguluje przepisy odnośnie dotrzymania optymalnych warunków prowadzenia procesu spalania, od którego w silnym stopniu uzależniony jest strumień generowanych dioksyn. Zgodnie z ustawą:

— minimalny czas przebywania spalin (czas retencji gazowych produktów spalania) w komorze spalania musi wynosić min. 2 sekundy, przy czym,

— minimalna temperatura procesu spalania powinna wynosić 850° C,

Ustawa-17 BImSchV-reguluje także całą procedurę poboru próbek dla zawartości dioksyn, a głównie określa min. czas poboru próbki 6 godz., max. 8 godz. Podaje również warunki odniesienia, do których należy odnosić zawartość dioksyn w gazach spalinowych, są to: zawartość tlenu w spalinach – (11%), ciśnienie spalin – (1013 mbar), spaliny w stanie suchym.

Tak ściśle sprecyzowanej procedury pomiaru dioksyn nie określają ustawy innych państw europejskich. W obrębie państw EU nie ma dotychczas obowiązującej normy emisji dioksyn. Odpowiednie komisje EU przy współdziałaniu CEN Euronorm opracowały projekt wstępny dotyczący procedury poboru próbek i procedury oznaczania dioksyn. Został on przedstawiony odpowiednim władzom EU z końcem 1994 roku. Działania wspomnianej komisji EU kładą nacisk na wprowadzenie szeroko rozbudowanej frakcyjnie, selektywnej zbiórki odpadów, dzięki której będzie można ograniczyć koszty instalacji redukcji dioksyn.

Pośród innych państw Europy Zachodniej normę określającą dopuszczalny poziom emisji równy 0,1 ng I-TEQ/m³ wprowadziły: Austria, Holandia, Szwecja. Norma określająca dopuszczalny poziom emisji dioksyn powinna ukazać się również w USA, w II-giej połowie 1995 roku.

Szwajcaria, która przoduje w Europie jeśli chodzi o spalanie odpadów komunalnych, (spala 80% wszystkich odpadów komunalnych) nie ma normy określającej poziom emisji dioksyn. Popularny jest tam pogląd, że wystarczające są skuteczne działania w zakresie unikania dioksynogennych odpadów oraz w zakresie prawidłowo prowadzonych technik spalania, dzięki którym nie będzie się przekraczać emisji dioksyn rzędu 1 ng I-TEQ/m_n^3 . Uważa się, że nie ma ekonomicznych uzasadnień dla wprowadzenia ostrzejszych norm, dla osiągnięcia których, jak się szacuje, należałoby – inwestując w odpowiednie urządzenia redukujące dioksyny-podrożyć koszt instalacji o około 25%.

Jak wykazał przedstawiony bilans transportu dioksyn, zdecydowana ich większość wydalania jest ze stałymi produktami spalania odpadów. Należy się spodziewać, że już w niedalekiej przyszłości zostaną ustalone wartości graniczne zawartości dioksyn także w odniesieniu do stałych produktów spalania: żużla, różnego rodzaju popiołów, wód płuczkowych. Obowiązujące obecnie przepisy nakładające obowiązek składowania pozostałości – w odpowiednio zeszlonej formie, z nie większą niż 10% (wagowo) zawartością frakcji rozpuszczalnych-na specjalnych składowiskach, już wkrótce mogą okazać się nie wystarczające. Czynnikiem ten jest najlepszym bodźcem dla poszukiwania przez interdyscyplinarne zespoły naukowo-badawcze nowych, bezpieczniejszych rozwiązań w tym względzie.

W tabeli II podano adaptowane pod kątem spalania odpadów krajowe wymagania i obowiązujące w wybranych państwach europejskich

Tabela II. Porównanie krajowych i europejskich norm podstawowych składników emisji zanieczyszczeń.

Comparison of Polish and European limits for most common pollutants

Rodzaj emisji	Wymagania (Polska)	17BImSchV (Niemcy)	7 TA Luft (Niemcy)	Normatywy Unii Europejskiej		LRV-K (Austria)	LRG 1991 (Szwajcaria)
	g/GJ	g/GJ	g/GJ	(8.VI.89) g/GJ	(projekt) g/GJ	g/GJ	g/GJ
pył	90	6	18	18	6	9	6
SO ₂	200	30	61	182	30	30	30
NO ₂	170	121	303	brak normy	brak normy	60	50
				mg/m _n ³			
CO	250	50	100	100	50	50	50
HCl	30	10	50	50	10	10	20
HF	3,0	1,0	2,0	2,0	1,0	0,7	2,0
PCDD/PCDF ng I-TEQ/m _n ³	brak normy	0,1	0,1	brak normy	0,1	0,1	brak normy

(wszystkie dane liczbowe-oprócz wartości dla PCDD/PCDF-dotyczą wartości średniodobowych)

TA-Technische Anleitung LRV-K = Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen LRG = Luftreinhaltegesetz

17 BImSchV = Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes

WSPÓŁCZESNE METODY REDUKCJI DIOKSYN

Pomiędzy teorią i mechanizmami tworzenia dioksyn w procesie spalania a mechanizmami tworzenia tlenków azotu popularnie zwanych związkami NO_x zauważalna jest pewna analogia. Oba obowiązki powstają w procesie spalania i w dużym stopniu zależą od warunków realizacji tego procesu. Na strumień ich emisji można oddziaływać bezpośrednio sterując procesem spalania, można również zredukować je w późniejszej fazie oczyszczania spalin. Stąd też również dla dioksyn wprowadzić można, podobnie jak w przypadku tlenków azotu, dwie podstawowe metody ich redukcji: pierwotne i wtórne.

Pierwotne metody redukcji dioksyn

Pierwotne metody redukcji dioksyn to zespół tych wszystkich działań, które dzięki rozpoznaniu mechanizmów tworzenia dioksyn, pozwalają już na etapie spalania minimalizować przyczyny powodujące powstawanie dioksyn.

Liczne badania przebiegu procesu spalania przeprowadzone w wielu spalarniach odpadów dowiodły, że związki typu chlorowanych (bromowanych i fluorowanych) dioksyn i furanów mogą być metodami termicznymi istotnie ograniczone. Decyduje tutaj:

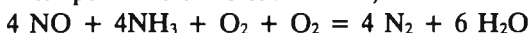
- dynamika pierwszej, tzw. niskotemperaturowej fazy spalania z określonym czasem retencji produktów spalania oraz temperatury, zwykle 850 – 900° C,
- przebieg wysokotemperaturowego dopalania, w granicach temperatury 1200° C,
- cyrkulacja, temperatura i turbulencja powietrza pierwotnego i wtórnego,
- prędkość procesu schładzania gazów spalinowych, szczególnie istotna w zakresie temperatur 240–300° C [6], która decyduje o rozmiarach rekombinacji dioksyn. Wcześniejsze badania określały ten zakres jako 300–500° C.

Technicznie najtrudniej jest zrealizować ostatni z wymienionych czynników. Trudność ta jest efektem ograniczeń technologicznych wynikających z teorii podstawowych praw wymiany ciepła.

Pomimo dobrze rozpoznanych mechanizmów tworzenia dioksyn – zarówno na etapie procesu spalania jak i podczas schładzania spalin – przedsięwzięte w celu ich redukcji metody pierwotnie nie są w stanie sprostać wymogom obowiązujących norm emisji dioksyn. Stosując wszystkie dostępne środki – określane wspólnym mianem metod pierwotnych – nie udało się jak dotąd osiągnąć emisji poniżej 1 ng I-TEQ/ m_n^3 .

Technika SNCR

Metoda SNCR (Selective Noncatalytic Reduction) to metoda znana przede wszystkim do redukcji tlenków azotu w obszarze komory spalania. Polega na bezpośrednim wtrysku roztworu amoniaku w postaci 25% aerozolu do przestrzeni nad komorą spalania poprzez odpowiednio rozmieszczone dysze. W temperaturze około 850–900° C, zachodzi następująca reakcja:



Pozostający w spalinach nadmiar amoniaku usuwany jest zwykle w dwustopniowym układzie mokrego oczyszczania spalin.

Metoda SNCR – jak potwierdziły wyniki badań, otrzymane w MVA Bremerhaven, w Niemczech – skutecznie hamuje proces syntezy *De Novo* dioksyn (tabela III). Poniżej przedstawiono zawartości dioksyn w spalinach, z i bez zastosowania techniki SNCR [1].

zawartość dioksyn w spalinach – wymiar: ng I-TEQ/ m_n^3	
bez zastosowania SNCR	z zastosowaniem SNCR
7,5	1,7
6,5	0,6
6,0	0,4
zawartość dioksyn w pyłe z elektrofiltra – wymiar: ng I-TEQ/kg	
bez zastosowania SNCR	z zastosowaniem SNCR
6,4	1,7

Tabela III. Przykład skuteczności redukcji dioksyn metodą strumieniowo-pyłową.
Efficiency of the stream-sorptive method of chlorinated dioxins reduction (an example)

Temperatura spalin °C	Dioksyne ng I- TEQ/m ³		Stopień redukcji %
	przed oczyszczeniem	po oczyszczeniu	
200	0,79	0,96	92,5 dodatkowo układ SNCR
200	0,77	0,06	92,6 dodatkowo układ SNCR
160	1,39	0,04	97,4

Największe osiągnięcia we wdrażaniu techniki SNCR i wspomaganie redukcji dioksyn ma firma Von Roll, która tego typu metodę stosuje się w około 35 spalarniach na terenie Szwajcarii, Niemiec, Holandii.

Wtórne metody redukcji dioksyn

Dokonyują pasywnej destrukcji tych związków. Wspólną cechą tych metod (poza SCR) jest tworzenie tzw. balastu, czyli produktu odpadowego o bardzo wysokim stopniu dioksyn. Powstały balast musi być również utylizowany. Zwykle zawracany jest do spalania wraz (lub oddzielnie) z odpadami.

Do najbardziej popularnych wtórnych metod redukcji dioksyn można zaliczyć:

- metody strumieniowo-sorpcyjne (ok. 53% zastosowań),
- metody katalityczne (ok. 33% zastosowań),
- metody filtrów złożowych na węglu aktywnym (14%).

Metoda strumieniowo-sorpcyjna, zwana także strumieniowo-pyłową, ma najszersze zastosowanie spośród wtórnych metod redukcji dioksyn we współczesnych instalacjach oczyszczania spalin. Do strumienia spalin wprowadza się odpowiednik kompozycji sorpcyjnych (koks, koksik z węgla brunatnego, węgiel aktywny, mieszanina koksu z wapnem- system Filsorption^(R) II), które absorbują dioksyne, i wraz z pyłem wychwytyją je w układzie filtrów tkaninowych. Zużyty addytyw jako balast, o przeciętnej zawartości dioksyn 50 µg I-TEQ/g, kierowany jest z powrotem do spalania rusztowego lub do oddzielnej neutralizacji w wysokotemperaturowym reaktorze.

Wiodącą rolę we wdrażaniu tego typu metod redukcji dioksyn odgrywają firmy Von Roll a przede wszystkim ABB Flukt, która oferuje system zwany Filsorption^(R) oraz najnowsze rozwiązanie-system Filsorption^(R) II. Polega on na wprowadzeniu mieszaniny wapna i koksu powodującej intensyfikację procesu redukcji substancji organicznych, zwłaszcza dioksyn. W tabeli przedstawiono dane, które ilustrują skuteczność metody strumieniowo-pyłowej.

Tabela IV obrazuje przykład skuteczności metody Filsorption w oparciu o dane berlińskiej spalarni odpadów MVA Ruhleben (wydajność spalarni – 400 000 t/a).

Metoda katalityczna SCR

Metoda selektywnej redukcji katalitycznej SCR (Selective Catalytic Reduction) została przeniesiona do Europy z Japonii, gdzie wdrożona została po raz pierwszy w 1987 roku przez firmę Mitsubishi.

Dzięki zastosowaniu katalizatora, którego aktywną fazę stanowi pięciochlorek wanadu oraz trójtlenek wolframu na nośniku tytanowym, proces redukcji tlenków azotu i zbieżny do niego proces redukcji dioksyn może zachodzić w znacznie niższych temperaturach, rzędu 180–320° C.

Tabela IV. Przykład skuteczności redukcji dioksyn metodą Filsorption^R firmy ABB Fläkt. Efficiency of the Filsorption^R method of chlorinated dioxins reduction (ABB Fläkt), an example

Zawartość dioksyn w gazach spalinowych	Dioksyny ng I- TEQ/m _n ³		Stopień redukcji %
	przed oczyszczeniem	po oczyszczeniu	
Minimalna	4,67	0,022	99,29
Maksymalna	27,77	0,082	99,65
Średnia	10,04	0,048	99,44

Mechanizm destrukcji dioksyn jest w tym przypadku odmienny niż w dwóch pozostałych wymienionych metodach wtórnych. Niewątpliwie jego podstawą jest proces odchlorowania, dzięki któremu następuje destrukcja dioksyn. Jednocześnie nie występuje balast, a zatem nie ma produktu odpadowego skażonego dioksynami. Szczegółowy opis adaptacji metody SCR do redukcji dioksyn, na przykładzie spalarni MVA Spittelau podaje praca [5].

Stopień skuteczności metody SCR dla redukcji dioksyn zobrazowano wynikami eksploatacyjnymi spalarni MVA Spittelau (tabela V) skuteczność destrukcji dioksyn przekracza 90%.

Tabela V. Sprawność redukcji dioksyn metodą katalityczną SCR, na przykładzie Spalarni Spittelau-Wiedeń. Efficiency of the SCR method of chlorinated dioxins reduction (Based on the example of Spittelau-Vienna Incineration Plant).

Strumień objętości spalin × 10 ³ m ³ /h	Temperatura spalin przed układem SCR °C	Dioksyny ng I- TEQ/m _n ³		Stopień redukcji %
		przed katalizatorem	za katalizatorem	
200	280	1,64	0,051	96,90
200	280	1,40	0,093	93,35
200	280	3,28	0,065	98,02
200	280	1,81	0,036	96,95
200	280	0,95	0,052	94,52
200	280	3,48	0,068	98,04

Filtr złożowy z węglem aktywnym

Adsorpcyjny system z wykorzystaniem filtra złożowego z węglem aktywnym jest relatywnie jednym z nowszych w dziedzinie redukcji dioksyn z gazów odlotowych powstałych w procesie spalania odpadów komunalnych.

Obecnie najszersze zastosowanie ma przeciwpływowy system adsorbcyjnego oczyszczania spalin, gdzie kierunki wzajemnego przemieszczania się warstwy filtrującej aktywnego węgla (koks) i przepływu strumienia spalin są przeciwne. System ten to typowy przykład instalacji suchego oczyszczania spalin.

W instalacji tej istotne znaczenie ma odpowiednio zaprojektowany ruszt, którego konstrukcja zapewni równomierne rozprowadzenie wpływającego do absorbera strumienia spalin (od dołu do góry), a w konsekwencji równomierny przepływ przez całą objętość złoża aktywnego koks.

Konstrukcja rusztu zapewnia automatyczne przemieszczanie się zużytej warstwy koksu i jednocześnie uzupełnienie świeżego koksu poprzez zbiornik usytuowany w górnej części adsorbera. Odpowiednio realizowany cykl odprowadzenia i uzupełnienia koksu zapewnia uzyskanie równomiernej koncentracji pochłanianych zanieczyszczeń w całym poprzecznym przekroju warstwy aktywnego koksu, która posiada najwyższy stopień koncentracji przejętych zanieczyszczeń.

W złożu filtracyjnym następuje nie tylko redukcja grupy związków chloroorganicznych, ale także redukcja metali ciężkich, pyłu, HCl, HF, SO₂.

Jako czynnik aktywny stosowany jest zwykle:

- aktywny koks węgla brunatnego,
- aktywny koks węgla kamiennego, oraz
- węgiel aktywny pozyskiwany z innych źródeł.

Wymienione metody wtórnej redukcji dioksyn z procesu oczyszczania spalin mogą występować jako pojedyncze instalacje lub w kombinacji. Nie zamykają listy najnowszych zdobyczy nauki i techniki w dziedzinie redukcji dioksyn. Opracowywane są kolejne, nowe technologie.

Zastosowanie współczesnych instalacji spalania dowodzi, że stężenie dioksyn w stałych i gazowych produktach spalania można istotnie ograniczyć i zachować jego poziom w zakresie wymagań prawnych.

T. Pająk

DIOXINS IN MUNICIPAL WASTE INCINERATION PROCESS THREATS, NORMS, CONTEMPORARY RESEARCH AND COUNTERACTIONS

Summary

Within the group of organochlorine, posing a positive danger the natural environment, the most interesting, controversial and objectionable for ecologist are dioxins. In professional journals the name „dioxins” is a simplification which commonly refers to a certain group of organic chemical compounds, or, to be more precise, their derivatives called polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). The latest research has confirmed the existence of yet another group of similiar character polybrominated and polyfluorinated. Though other sources of industrial dioxins emission exist their first and foremost sources are incineration processes, in particular the processes of municipal, hospital and other toxic and chemical waste incineration. The compounds mentioned above, but all their isomers – tetrachlorodibenzodioxin (TCDD), tetrachlorodibenzofuran (TCDF) – are highly toxic and lack of emission control may prove highly hazardous for health and natural environment.

The paper discusses a number of issues connected with dioxin emission during incineration of solid and gaseous municipal waste. A balance of the transport of dioxins between their source (i.e. the waste), through the process of their incineration and recombination, to the final stage – their presence in solid and gaseous incineration products. Following that European legislature on dioxin emission is discussed together with the presentation of state-of-the-art installations for reducing the amount of dioxins in exhausted gasses. Most of the research has been based on author's own observations and research done while taking active part in operation of selected waste incineration plants. The remaining data have been gathered from reference papers on current experiments carried out in European waste incineration plants.

Summing up, the paper maintains that the incineration of municipal waste in state-of-the-art installations conforming to emission norms does not endanger the natural environment with dioxins emitted in exhaust gasses. This danger is, however, present in the solid incineration products due to high concentration of dioxins there. Operators are fully aware of this fact and

attempt to counteract it. The awareness of presence of dioxins emitted in the process of waste incineration should be decisive factor while choosing technology and installation, which fitted appropriate cleanup equipment will guarantee level of dioxin emission safe for the environment and conforming to the norms of dioxin emission.

PIŚMIENICTWO

1. *Brunner M., Brömeke V.*: Dioxinverlauf über SCR-Technik mit Flugstromverfahren und neue Ergebnisse bei der SNCR-Technik. Seminar VDI „Dioxin- und Gesamtemissions-Minimierungstechnik“. München, 1994. -2. *Greim H., Mangelsdorf J., Sterzl H.*: Toxikologische Bewertung der Emissionen aus Sonderabfallverbrennung. *Abfallwirtschafts Journal* 9/90, s. 515–523. – 3. *Kerber G.*: Beeinflussung der Rauchgasemissionen bei veränderlichen Kunststoffanteilen im Restabfall. Seminar VDI. München, 1994. -4. *Lange M.*: Neue und bevorstehende nationale und EU-Vorschriften sowie Normen für Feuerungs- und Verbrennungsanlagen. Seminar VDI. München, 1994. -5. *Pajak T.*: Emisja dioksyni innych zanieczyszczeń z procesu spalania odpadów komunalnych na przykładzie spalarni Spittelau-Wiedeń oraz Uppsala-Energi. I Ogólnopolskie Sympozjum „Dioksyny-Człowiek- Środowisko”. Kraków, 1994. -6. *Wissmann G.*: Neue Dioxin-Untersuchungsergebnisse an unterschiedlichen industriellen Anlagen insbesondere Verbrennungsanlagen. Seminar VDI. München, 1994.

Otrzymano 1995.10.20