

ZASTOSOWANIE INHIBITORÓW DO OGRANICZANIA EMISJI DIOKSYN Z PROCESÓW METALURGICZNYCH

Patrycja ŁECHTAŃSKA, Grzegorz WIELGOSIŃSKI
Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 175
patrycja.lechtanska@wipos.p.lodz.pl, wielgos@wipos.p.lodz.pl

STRESZCZENIE

Dioksyny mogą powstawać w procesach spalania w wyniku trzech mechanizmów. Mogą formować się z substancji zwanych prekursorami tj. chlorobenzenów czy chlorofenoli lub powstawać w wyniku reakcji dekompozycji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Trzecią drogą jest powstawanie PCDD/F z niecałkowicie spalonych związków zawierających w swojej budowie węgiel np. sadzy oraz węglowodorów, czyli podczas syntezy *de novo*. Wiadome jest, iż współobecne w spalinach związki mogą mieć różnorodny wpływ na przebieg i szybkość tworzenia się dioksyn. Wśród inhibitorów ograniczających powstawanie dioksyn znajdują się związki azotu N oraz siarki S, jak również tlenki i wodorotlenki metali alkalicznych. Większość badań nad inhibitorami dioksyn przeprowadzana była w skali laboratoryjnej, w której to uzyskany poziom redukcji emisji PCDD/F dla niektórych inhibitorów sięgał nawet 99%. Prace wykonano w ramach Grantu Ministerstwa Nauki nr N N523 417935

1. Wstęp

Polichlorowane dibenzo-p-diksyny PCDD oraz polichlorowane dibenzofurany PCDF są obecne na Ziemi od czasów jej powstania. Tworzyły się bowiem wszędzie tam, gdzie istniał ogień, materia organiczna oraz takie halogenopierwiastki jak chlor czy brom. Śladowe ilości dioksyn odkryto w próbkach osadów morskich pochodzących sprzed 6000 r. p.n.e. pobranych u wybrzeży Japonii. Ich obecność była jednak wynikiem naturalnych procesów zachodzących w środowisku (wybuchy wulkanów, pożary lasów czy burze z wyładowaniami elektrycznymi). Nigdy natomiast dioksyny nie były produktem celowej działalności człowieka. Niestety, ich powstawanie wiąże się nieodzownie z obecnością ludzi, a wraz z rozwojem gospodarczym ilość PCDD/F wzrasta.

Pod koniec lat sześćdziesiątych XX w. zdano sobie sprawę z faktu, iż wprowadzanie do środowiska dioksyn jest bardzo niekorzystne (zatrucie środowiska oraz negatywny wpływ na ludzi). Przeprowadzone następnie w Stanach Zjednoczonych i Europie intensywne badania nad polichlorowanymi dioksynami potwierdziły ich negatywne oddziaływanie na organizm człowieka (akumulacja w tłuszczach, prawdopodobne działanie kancerogenne). Dlatego też od lat dziewięćdziesiątych XX w. podejmowane są działania, mające na celu eliminację ze środowiska dioksyn, a tam gdzie nie jest to całkowicie możliwe jak największą ich redukcję. W trosce o środowisko oraz przyszłe pokolenia podejmowane są wszelakie działania, zarówno legislacyjne jak i naukowo-badawcze nad opracowaniem systemu bezpiecznego korzystania ze środowiska, bez wprowadzania do niego niebezpiecznych substancji jakimi są między innymi polichlorowane dibenzo-p-diksyny oraz polichlorowane dibenzofurany.

Jednym ze znaczących, zorganizowanych źródeł emisji dioksyn do powietrza jest przemysł metalurgiczny obejmujący zarówno hutnictwo metali żelaznych jak i nieżelaznych. Od kilku lat trwają zarówno w Polsce jak i na świecie badania nad określeniem wielkości emisji dioksyn z różnego rodzaju procesów metalurgicznych. Jest to bardzo istotne, gdyż zgodnie z przyjętymi postanowieniami Konwencji Sztokholmskiej zobowiązaliśmy się do ograniczania emisji dioksyn do środowiska, w tym także z procesów metalurgicznych.

2. Powstawanie dioksyn w procesach termicznych

Dioksyny mogą powstawać w procesach spalania w wyniku trzech mechanizmów. Mogą tworzyć się z substancji zwanych prekursorami takich jak chlorobenzeny czy chlorofenole lub powstawać w wyniku reakcji dekompozycji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Trzecią drogą jest powstawanie PCDD/F z niecałkowicie spalonych związków zawierających w swojej budowie węgiel np. sadzy oraz węglowodorów czyli podczas syntezy *de novo* [1]. Synteza *de novo* jest reakcją powstawania dioksyn poza strefą spalania z cząsteczkowego węgla oraz organicznego i nieorganicznego chloru, w obecności popiołu lotnego w temperaturze 200-400°C, przy czym najszybciej zachodzi ona w temperaturze ok. 300°C. Szczegółowo mechanizmy te zostały opisane w pozycji literaturowej [2].

3. Emisja dioksyn z procesów metalurgicznych

Hutnictwo metali żelaznych jak i nieżelaznych wiąże się w Polsce z długoletnią tradycją. W Polsce przemysł metalurgiczny dzieli się na dwa sektory: sektor hutnictwa metali żelaznych i stali (głównie procesy spiekania) oraz sektor hutnictwa metali nieżelaznych takich jak aluminium, miedź, cynk, ołów oraz srebro. W obu wymienionych sektorach wyróżnić można również procesy związane z odlewaniem dla uzyskania stopów żelaza i stali, czy stopów metali nieżelaznych np. aluminium oraz miedzi (mosiądz, brąz). Huty żelaza i stali mają znaczący wpływ na poziom krajowej emisji dioksyn oraz furanów. Mimo zmniejszającej się w ostatnich latach produkcji metali żelaznych i nieżelaznych wielkość emisji PCDD/F od roku 1999 utrzymuje się na podobnym poziomie.

W obszarze całego przemysłu metalurgicznego nie były przeprowadzane jak dotąd szczegółowe pomiary emisji dioksyn. Jednak od kilku lat zarówno w Polsce, ale także na świecie, obserwuje się wzmożone zainteresowanie wielkością emisji dioksyn z przemysłu metalurgicznego. Podejmowane są próby zestawienia danych dotyczących uwolnień PCDD/F z tego sektora.

Całkowita emisja dioksyn do powietrza w roku 2009 oszacowana została w Polsce na 393,3 g I-TEQ, z czego na emisję PCDD/F z procesów metalurgicznych przypada ok. 8%. Powołując się na dane przedstawiane przez Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji w tabeli 1 sporządzono zestawienie wielkości emisji PCDD/F ze wszystkich źródeł przemysłu metalurgicznego w Polsce w latach 2008 i 2009.

Tabela 1. Źródła emisji dioksyn i furanów do powietrza z przemysłu metalurgicznego w Polsce w latach 2008-2009 wg Krajowego Centrum Inwentaryzacji Emisji

Źródło emisji	Aktywność [Gg]		Emisja PCDD/F [mg TEQ]	
	2008	2009	2008	2009
Σ			35 494,0	30 210,2
Procesy spalania w przemyśle				
Spiekalnie rud żelaza	6 306,4	4 362,6	8 513,6	5 889,4
Wtórna produkcja ołowiu	39,6	40,8	316,9	326,3
Wtórna produkcja cynku (podst. system redukcji zanieczyszczeń)	31,2	32,2	3 124,9	3 217,5
Wtórna produkcja miedzi (miedź konwertorowa)	44,1	57,6	0,4	0,6
Wtórna produkcja miedzi (miedź z innych pieców)	84,8	76,5	4 238,3	3 824,7
Wtórna produkcja aluminium (w tym przeróbka złomu, systemy oczyszczania o niższej skuteczności)	32,1	29,8	4 817,8	4 469,7
Wtórna produkcja aluminium (w tym przeróbka złomu, systemy oczyszczania o wyższej skuteczności, lepsza kontrola wsadu)	182,0	168,9	728,0	675,4
Procesy produkcyjne				
Produkcja surówki - wielkie piece	4 933,8	2 984,0	49,3	29,8
Produkcja stali - piece konwertorowo-tlenowe	5 225,1	3 235,7	104,5	64,7
Produkcja stali - piece elektryczne	4 502,3	3 892,8	13 506,8	11 678,4
Produkcja aluminium	46,7	16,9	93,5	33,7

4. Stosowane inhibitory PCDD/F

Wiadome jest, iż współobecne w spalinach związki mogą mieć różnorodny wpływ na przebieg i szybkość tworzenia się dioksyn. Przykładowo chlorki miedzi CuCl oraz CuCl_2 przyspieszają powstawanie dioksyn. I tu od razu nasuwa się wniosek, iż procesy metalurgiczne związane z odlewaniem i przeróbką miedzi są potencjalnymi źródłami emisji dioksyn do atmosfery. Udowodniono także, iż dodatek Mg(OH)_2 i CaO powoduje zwiększenie stężenia PCDD/F [3], [4].

Istnieją jednak związki mające hamujący wpływ na powstanie dioksyn. Wśród nich są zarówno związki nieorganiczne jak i organiczne. Takimi inhibitorami okazały się być związki azotu N oraz siarki S jak również tlenki i wodorotlenki metali alkalicznych [5].

4.1. Związki azotu

Działanie inhibitujące związków azotu potwierdzają wykonane z ich udziałem badania. Kuzuhara [1] przeprowadzając doświadczenie, podczas którego spalał w piecu elektrycznym próbki grafitu oraz jego popiołu, porównał działanie mocznika oraz amoniaku. Udowodnił, że

zarówno pierwszy, jak i drugi związek ograniczają powstawanie PCDD/F, przy czym lepszym inhibitorem okazał się mocznik (ok. 60% redukcji). Dodatkowo zwiększenie stężenia pogłębia efekt inhibitujący. Wyniki te znalazły potwierdzenie w badaniach innych naukowców (tabela 2), przeprowadzanych w skali zarówno laboratoryjnej jak i technicznej [6-8].

Tabela 2. Wyniki badań nad zdolnościami inhibitującymi amoniaku w stosunku do powstawania PCDD/F [6-7]

Eksperyment	Inhibitor	Ilość PCDD/F	Poziomy redukcji
Skala laboratoryjna – popiół lotny + gaz syntetyczny w temperaturze 300°C	brak	10,1 µg/g popiołu	84%
	300 mg NH ₃ /m ³ + gaz syntetyczny	1,6 µg/g popiołu	
Skala techniczna – spalarnia	brak	6,34 ng TE/m ³	86%
	Nastrzyk wodnego roztworu NH ₃ w temperaturze 900°C	0,91 ng TE/m ³	

Związkami azotu wykazującymi szczególnie wysokie stopnie redukcji dla PCDD/F okazały się być aminy oraz inne związki zawierające w swej budowie grupę, bądź grupy aminowe.

Przeprowadzono szereg badań nad monoetanoloaminą MEA oraz trietanoloaminą TEA, większość jednak w skali laboratoryjnej. Oba inhibitory rozpuszczano w metanolu, następnie mieszano z pyłem pochodzącym z elektrofiltra spiekalni, po czym metanol odparowywano. Próbkę pyłu wraz z dodanym inhibitorem (5 g) w różnych stężeniach spalano w temperaturze 325°C i 400°C. Zaobserwowano, że nie tylko zwiększenie stężenia dodanego inhibitora ma pozytywny wpływ na wielkość redukcji PCDD/F. Efekt ten wzmaga się także w wyższej temperaturze. Dla dodatku MEA w temperaturze 400°C w ilości 2% mas. spalanej próbki redukcja PCDD/Fs sięgała blisko 90% [9].

Zostały także przeprowadzone badania na większą skalę (instalacja pilotowa) z wykorzystaniem mocznika jako inhibitora. Wstrzykiwany był on do strumienia gazów w temperaturze 720°C, co przełożyło się na 70 % wynik redukcji dioksyn [10-12].

4.2. Związki siarki

W 1986 roku Griffin [13] zauważył, że wyższa zawartość siarki w węglu może skutkować zmniejszeniem emisji PCDD/F z procesu jego spalania. Przełożyło się to w rezultacie na wykonanie szeregu badań nad związkami siarki dodawanymi jako potencjalne reduktory emisji dioksyn z procesów spalania. Najczęściej w badaniach wykorzystywany był gazowy SO₂ dozowany przeważnie w zakresie temperatur odpowiadających przebiegowi syntezy *de novo* (ok. 300-350°C) lub tworzenia z prekursorów.

Podczas przeprowadzania badań w skali laboratoryjnej jednoznacznie nie ustalono wpływu dodawanego w roli inhibitora SO₂ na emisję dioksyn. Natomiast w czasie badań prowadzonych w skali półtechnicznej oraz technicznej dodatek związków siarki zdecydowanie wpływał na zmniejszenie emisji PCDD/F, nawet do 99%. Związki siarki mogą być dodawane zarówno w postaci gazowej (SO₂ i SO₃) lub jako stały dodatek mieszany razem z paliwem [14].

4.3. Inne substancje

W roli inhibitorów wykorzystywane były także liczne sorbenty alkaliczne, używane do kontrolowania poziomu emisji kwaśnych gazów (HCl, HF, HBr, SO₂) powstających w procesach spalania węgla. Badaniom poddano większość popularnych sorbentów tj. CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaSO₄, MgCO₃, MgO, Mg(OH)₂, MgSO₄, a także mniej popularne w tej dziedzinie: BaO, BaCO₃, Ba(OH)₂, BaSO₄, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃. Ich dodatek wpływa na znaczną redukcję gazów kwaśnych w tym HCl, czyli źródła chloru będącego jednym z niezbędnych czynników w procesie tworzenia się PCDD/F. Sorbenty mogą być dodawane bezpośrednio do pieca lub do płuczek, zarówno mokrych jak i suchych. Tworzą wtedy w reakcji z kwasami stałe produkty, które można łatwo usunąć z gazów:



Zmniejszające się w ten sposób stężenie HCl powinno przekładać się na zmniejszoną emisję dioksyn. Jednak wyniki prowadzonych w tym zakresie badań są dość kontrowersyjne, albowiem nie stwierdzono jednoznacznie, który z wymienionych związków powodowałby redukcję PCDD/F. Zaobserwowane w każdym z przypadków zmniejszanie się stężenia HCl nie zawsze przekładało się na zmniejszenie stężenia dioksyn w badanych gazach. Jak dotąd zjawisko to nie zostało jeszcze wyjaśnione [14].

5. Podsumowanie

Zestawienie danych literaturowych na temat substancji wykorzystywanych dotychczas w roli inhibitorów PCDD/F przedstawione zostało w tabeli 3. Praktycznie wszystkie badane substancje testowane były wyłącznie w warunkach laboratoryjnych. Brak jest jak dotychczas jednoznacznych danych potwierdzających wysoką skuteczność przedstawianych inhibitorów w warunkach przemysłowych, a jedynie w takich mogą one znaleźć swoje zastosowanie. Dlatego niezbędne jest przeprowadzenie badań w skali technicznej w celu określenia optymalnej ilości inhibitora dodawanego do procesu w celu zminimalizowania emisji PCDD/F poniżej ustalonych limitów, optymalnej temperatury, w której powinien być wprowadzany inhibitor oraz samego wyboru rodzaju inhibitora wraz z analizą ekonomiczną zasadności stosowania, np. w porównaniu do innych metod ograniczania emisji.

Tabela 3. Zestawienie danych literaturowych obejmujących dotychczasowe badania nad inhibitorami PCDD/F

Nr	Rozmiar badań	Charakterystyka inhibitora	Uzyskany poziom redukcji
1	Instalacja pilotowa w skali laboratoryjnej [15, 16]	• SO₂ 100, 200 ppm • NH₃ 100, 200 ppm • MM 100 ppm • DMA 100 ppm • Mocznik 93, 467, 935 ppm (0,1; 0,5; 1%) w paliwie	Nastrzyk inhibitora za piecem w temperaturze 670-740°C spowodował osiągnięcie następujących poziomów redukcji PCDD/F: SO ₂ – 62%, NH ₃ – 68%, MM – 47%, DMA – 78%, mocznik – 90%
2	Skala laboratoryjna [17]	• SO₂ 10 ml/min • H₂O₂ 6% • H₂SO₄ 9% <u>Próbka (0,44 g):</u> Popiół z filtrów spalarni odpadów komunalnych Purotherm PL8 Austrii: • CuCl₂·2H₂O – 0,064 mmol • NaCl – 0,428 mmol • C – 1,998 mmol • CuSO₄ – 0,073 mmol	Rezultaty po spalaniu próbek w temperaturze 340°C przez 1 h podane odpowiednio dla PCDD i PCDF: SO ₂ 31% i 17%, H ₂ O ₂ 87% i 67% H ₂ O ₂ + SO ₂ 94% i 71% H ₂ SO ₄ 40% i 80% H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ 59% i 95%
3	Skala laboratoryjna [18]	• SO₂ 150 ppm	Próbka popiołu (2g) spalana w temperaturze 300°C przez 30 min w trójstopniowym piecu elektrycznym z doprowadzeniem 10% O ₂ /N ₂ o natężeniu przepływu 360 ml/min. Efekt redukcyjny: PCDD – 62-87% PCDF – 75-95%

4	Skala laboratoryjna [19]	• TiO_2 • ZrO_2 • $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ • Al_2O_3 • $\text{H}_2\text{NSO}_4\text{H}$ • NaVO_3 • $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ • S • $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$ • Wytłoczki po produkcji oliwy • $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}(\text{O})$ • $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ • $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ • P_2S_5 • $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ • Cr_2O_3 • $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ • $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ • $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{S}$ • $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ Inhibitory dodawano w stosunkach: 1,3,5% masy próbki <u>Próbka:</u> PVC – odpad z produkcji dywanów + odpady stałe wstępnie oczyszczone – Rethmann Plano GmbH - 20% wag. węgiel brunatny Puertollano (Hiszpania) 80% wag.	Próbkę (10g) spalano w piecu laboratoryjnym w temp. 400°C przez 30 min. Doświadczenie potwierdza właściwości siarki oraz azotu zawartych w substancjach wykorzystywanych jako inhibitory PCDD/F. Najsilniejszy efekt redukcji obserwowano dla $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ na poziomie 98-99%. Dodatkowo stwierdzono, iż obecność Cr_2O_3, TiO_2, Al_2O_3 zwiększa ilość powstających w procesie spalania dioksyn.
5	Skala półtechniczna - piec rusztowy [20]	• $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5% masy próbki <u>Próbka:</u> Drewno + odpady medyczne	Próbki pobierano przez 4 godz. Redukcja PCDD/F na poziomie 76%.

6	Skala laboratoryjna [21]	CaO - 20, 50, 100, 150 mg	Kolejne dawki inhibitora dozowano przez 2 h do szklanej tuby, do której wdmuchiowano uprzednio podgrzany i odparowany PCP (pentachlorofenol 5 g) jako źródło chloru. Następnie w temperaturze 280, 350 i 450°C ulegały one spalaniu. Największy poziom redukcji PCDD/F zaobserwowano dla temperatury 350°C i dodatku CaO 150 mg – ok.99%
7	Skala laboratoryjna [11]	- Mocznik $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - Wodorofosforan (V) sodowo amonowy ($\text{NaNH}_4 \text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Stężenie: 0,1; 0,5; 1% doprowadzanego paliwa ($4,7\text{dm}^3/\text{h}$)	Do pieca wyposażonego w palnik, spalającego olej grzewczy jako paliwo, dozowano dwa inhibitory w temp. 725°C. Jako źródło chloru dodawano do paliwa tetra chloroetylen a katalizatorem dla tworzenia dioksyn był azotan miedzi. Dla stężeń 0.1 oraz 0.5 % lepszym inhibitorem okazał się mocznik – 45% redukcji PCDD/F, natomiast 1% - owe stężenie $\text{NaNH}_4 \text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pozwoliło na uzyskanie 99% redukcji PCDD/F.
8	Skala laboratoryjna [22, 23]	- Mocznik - ASA (kwas amidosulfonowy $\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$) - HOSA (kwas hydroksyamino-O-sulfonowy $\text{H}_3\text{NO}_4\text{S}$) - SA (sulfonamid) S_8 (czysta siarka) ok.10% 5 g próbki, dodawana czysta lub w postaci wodnego roztworu do paliwa - Mieszanina S/mocznik/paliwo (3,5; 6,5; 90)	Ok. 5 g paliwa (RDF) wraz z dodanym uprzednio inhibitorem umieszczano w nagrzanej do 1000°C strefie spalania na czas 15 min. Najlepsze efekty redukcji PCDD/F otrzymano dla związków zawierających w swojej budowie siarkę (ASA, HOSA, SA) – 98% redukcja dla HOSA. Najmniejszy efekt redukcyjny (28%) otrzymano w tych warunkach dla mocznika.

9	Skala przemysłowa – inhibitor dodawany do pyłów z elektrofiltra [24]	• TEA • MEA 0,5; 1; 2% mas. 5 g próbki	Pył pochodzący z elektrofiltra z belgijskiej huty żelaza mieszany był z dwoma inhibitorami a następnie spalany w temperaturach 325°C (przez 2 i 4 h) oraz w 400°C (przez 2 h). Uzyskany efekt redukcyjny: PCDD – 83±8% (MEA 1%, 400°C, 2 h) PCDF – 90±1% (MEA 1%, 325°C, 2 i 4 h)
10	Skala laboratoryjna [25]	• EDTA • NTA kwas nitrylotriooctowy $C_6H_9NO_6$ • Na₂S • Na₂S₂O₃	Próbka (2 g) popiołu pochodząca z holenderskiej spalarni odpadów komunalnych przygotowana wg schematu: • Popiół 84-98% • węgiel aktywny 2% • NaCl 5% • Inhibitor 0-10% spalana była w piecu laboratoryjnym w temperaturze 348°C przez 60 min. Efekt redukcji: • PCDD – 92±1% dla EDTA • PCDF – 79±3 % dla Na₂S
11	Skala laboratoryjna [26]	• SO₂ 0,16; 0,33; 0,65 dm_n³/min • S₈ czysta siarka 0,68; 1,3% • Węgiel brunatny 55,57% Próbka: trociny + PVC + źródło siarki	Badaną próbkę paliwa (trociny + PVC) mieszano z różnymi związkami siarki jako inhibitorów PCDD/F i spalano w laboratoryjnym piecu z fluidalnym w 1000°C. Najwyższy stopień redukcji uzyskano dla dodatku zarówno węgla jak i czystej siarki do paliwa – 99,86%

12	Różne skale – od laboratoryjnej po przemysłową [14]	• 2-aminoetanol 1,6% • TEA 1,6% • Mocznik 1,6% • Pirydyna 1,6% • Glikol etylenowy 1,6% • 3-aminopropanol 1,6% • Chinolina 1,6% • Siarczek amonu 1,6% • Trietyloamina 1,6% • Heksametylodysilazan 1,6% • Cyjanamid 1,6% • Glikol etylenowy 1% • CaO 2% • MEA 2% • Monoizopropanolamina 2% • TEA+KOH 2% • TEA+NaOH 2% • HNO₃ 25 %strumienia gazów • H₂SO₄ 25 %strumienia gazów • NH₄OH 20 %strumienia gazów • Tiofen 1μl dodawany do próbki • C₂S 7 ml dodawane do próbki	Popiół wraz z domieszką inhibitora spalany w temp. 300°C przez 1 h. Uzyskany efekt redukcji PCDD/F mieścił się w zakresie 5-99,7%. Najwyższe poziomy redukcji otrzymano dla amin – zawsze powyżej 99,0 %. Najniższy 5% efekt redukcyjny uzyskano dla cyjanamidu.
13	Skala laboratoryjna [27]	• SO₂ • SO₃ jako stały katalizator Próbka: różne podłoża CuO+ CaCl₂ + węgiel aktywny	W temperaturze 350°C próbki popiołu umieszczane na różnych podłożach spalano przez 30 min. Najlepszy efekt redukcji PCDD/F – 92,4% uzyskano dla układu CuO+ CaCl₂ + SO₃.

Literatura

1. Kuzuhara S., Sato H., Tsubouchi N., Ohtsuka Y., Kasai E.: Effect of nitrogen-containing compounds on polychlorinated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran formation through de Novo synthesis, *Environmental Science and Technology*, 2005, 39, 795-799
2. Wielgosiński G.: Emisja dioksyn z procesów termicznych i metody jej ograniczania, Wyd. PAN, Łódź 2009 r.
3. Naikwadi K.P., Karasek F.W.: Prevention of PCDD formation in MSW incinerators by inhibition of catalytic activity of fly ash produced, *Chemosphere* 1989, 19, 299- 304
4. Naikwadi K.P., Albrecht I.D., Karasek F.W.: Mechanism of formation of PCDD/F in industrial waste incineration and a method of prevention of their formation, *Chemosphere* 1993, 27, 335 – 342
5. Wielgosiński G., Grochowalski A., Holzer M., Cwiakalski W., Łechtańska P.: Dioxin emission from secondary copper smelter, *Organohalogen Compounds*, 2011, 73, 78-82
6. Takacs L., Moilanen G.L.: Simultaneous control of PCDD/F, HCl and NO_x emission from municipal solid waste incinerators with ammonia injection, *J Air Waste Manag Assoc*, 1991, 41, 716 - 722
7. Takacs L., McQueen A., Moilanen G.L.: Development of the ammonia injection technology (AIT) for the control of PCDD/F and acid gases from municipal solid waste incinerators, *J Air Waste Manag Assoc*, 1993, 43, 889 – 897
8. Vogg H., Metzger M., Stieglitz L.: Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration, *Waste Management Res*, 1987, 5, 285–294
9. Xhrouet C., Nadin C., de Pauw E.: Amines compounds as inhibitors of PCDD/Fs de Novo Formation on sintering process fly ash, *Environmental Science and Technology*, 2002, 36, 2760 - 2765
10. Tuppurainen K., Halonen I., Ruokojärvi P., Tarhanen J., Ruuskanen J.: Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanism: a review, *Chemosphere*, 1998, 36, 1493 – 1511
11. Tuppurainen K., Aatamila M., Ruokojärvi P., Halonen I., Ruuskanen J.: Effect of liquid inhibitors on PCDD/F formation. Prediction of particle-phase PCDD/F concentrations using PLS modelling with gas-phase chlorophenol concentrations as independent variables, *Chemosphere*, 1999, 38, 2205 - 2217
12. Tuppurainen K., Asikainen A., Ruokojärvi P., Ruuskanen J.: Perspectives on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during municipal solid waste (MSW) incineration and other combustion processes, *Accounts Chem Res*, 2003, 38, 652 – 658
13. Griffin R.D.: A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion, *Chemosphere*, 1986, 15 (9-12), 1987-1990.
14. Bukens A., Huang H.: Comparative evaluation of the techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration, *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 62, 1 – 33
15. Ruokojärvi P., Asikainen A., Tuppurainen K., Ruuskanen J.: Chemical inhibition of PCDD/F formation in incineration processes, *Science of the Total Environment*, 2004, 325, 83 – 94
16. Ruokojärvi P., Aatamila M., Tuppurainen K., Ruuskanen J.: Effect of urea on fly ash PCDD/F concentrations in different particle sizes, *Chemosphere*, 2001, 43, 757 - 762

17. Pekarek V., Puncochar M., Bures M., Grabic R., Fiserova E.: Effects of sulfur dioxide, hydrogen peroxide and sulfuric acid on the de novo synthesis of PCDD/F and PCB under model laboratory conditions, 2007, 66, 1947 – 1954
18. Shao Ke, Yan Jianhua, Li Xiaodong, Lu Shengyong, Wei Yinglei, Fu Muxing: Inhibition of de novo synthesis of PCDD/Fs by SO₂ in a model system, *Chemosphere* 2010, 78, 1230–1235
19. Pandelova M., Lenoir D., Schramm K.-W.: Inhibition of PCDD/F and PCB formation in co-combustion, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149, 615–618
20. Pandelova M., Stanev I., Henkelmann B., Lenoir D., Schramm K.-W.: Correlation of PCDD/F and PCB at combustion experiments using wood and hospital waste. Influence of (NH₄)₂SO₄ as additive on PCDD/F and PCB emissions, *Chemosphere*, 2009, 75, 685–691
21. Wenbin Liu, Minghui Zheng, Bing Zhang, Yong Qian: Inhibition of PCDD/Fs formation from dioxin precursors by calcium oxide, *Chemosphere* 2005, 60, 785–790
22. Samaras P., Blumenstock M., Lenoir D., Schramm K.-W., Kettrup A.: PCDD/F prevention by novel inhibitors: addition of inorganic S- and N-compounds in the fuel before combustion, *Environmental Science and Technology* 2000, 34, 5092 - 5096
23. Samaras P., Blumenstock M., Lenoir D., Schramm K.-W., Kettrup A.: PCDD/F inhibition by prior addition of urea to the solid fuel in laboratory experiments and results statistical evaluation, *Chemosphere* 2001, 42, 737-743
24. Xhrouet C., de Pauw E.: Prevention of dioxins de novo formation by ethanolamines, *Environmental Chemistry Letters*, 2003, 1, 51-56
25. Addink R., Paulus R., Olie K.: Prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds, *Environmental Science and Technology* 1996, 30, 2350 – 2354
26. Ogawa H., Orita N., Horaguchi M., Suzuki T., Okada M., Yasuda S.: Dioxin reduction by sulfur component addition, *Chemosphere*, 1996, 32 (1), 151 – 157
27. Shao K., Yan J., Li X., Lu S., Fu M., Wei Y.: Effects of SO₂ and SO₃ on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by de novo synthesis, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 2010, 1 (5), 363-369