

MOŻLIWOŚCI OGRANICZANIA EMISJI DIOKSYN - REALIZACJA POSTANOWIEŃ KONWENCJI SZTOKHOLMSKIEJ

Grzegorz WIELGOSIŃSKI
Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
e-mail: wielgos@wipos.p.lodz.pl

STRESZCZENIE

W pracy omówiono podstawowe postanowienia Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych oraz warunki jej implementacji w Polsce. Przedstawiono najważniejsze źródła emisji dioksyn w Polsce oraz omówiono znane metody ograniczania emisji dioksyn do atmosfery.

1. Wprowadzenie

W dniu 23.05.2001, podczas Międzynarodowej Konferencji Pełnomocników Rządów w Sztokholmie, Polska podpisała Konwencję w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Od miejsca podpisania konwencja ta nazywana jest Konwencją Sztokholmską [1]. Powodem powstania konwencji była potrzeba regulacji zagadnień związanych z produkcją i użytkowaniem niektórych substancji organicznych, tzw. trwałych związków organicznych (POPs - persistent organic pollutants). Konwencja wprowadziła istotne ograniczenia w produkcji, użytkowaniu, eksporcie i imporcie trwałych zanieczyszczeń organicznych oraz ściśle wymagania dotyczące ewidencji i monitoringu. Najważniejszymi postanowieniami, wynikającymi z Konwencji Sztokholmskiej, są między innymi:

- wprowadzenie zakazu produkcji i użytkowania następujących substancji: aldryna, chlordan, dieldryna, endryna, heptachlor, heksachlorobenzen (HCB), mirex, toksafen oraz polichlorowane bifenyle (PCBs),
- ograniczenie produkcji i użytkowania DDT,
- ograniczenie importu i eksportu wyżej wymienionych substancji wyłącznie do przypadków mających na celu ich bezpieczne dla środowiska unieszkodliwianie,
- wprowadzenie do prawodawstwa przepisów ograniczających produkcję i użytkowanie pestycydów mających charakter trwałych zanieczyszczeń organicznych,
- zobowiązanie do „ciągłej minimalizacji” lub „ostatecznego wyeliminowania” uwolnień do środowiska: dioksyn i furanów (PCDD/Fs), heksachlorobenzenu (HCB) oraz polichlorowanych bifenyli (PCBs); oznacza to między innymi konieczność wdrażania do praktyki przemysłowej wymagań najlepszej dostępnej techniki – BAT (Best Available Techniques) w następujących dziedzinach: spalarnie odpadów, papiernie stosujące chlor do bielenia, huty żelaza i stali oraz huty miedzi, aluminium i cynku, rafinerie przetwarzające oleje odpadowe, krematoria, elektrownie, elektrociepłownie oraz niektóre inne rodzaje działalności.

2. Krajowy Program Wdrażania Konwencji Sztokholmskiej

W 2004 roku został przyjęty Krajowy Program Wdrażania Konwencji Sztokholmskiej [2]. Jej implementacja wymaga podjęcia i realizacji przedsięwzięć, których podstawowym celem będzie zapobieganie przedostawaniu się TZO do środowiska, a także usuwanie ze

środowiska pozostałości po stosowaniu i produkcji substancji i preparatów zawierających TZO. Przedsięwzięcia te są aktualnie realizowane w kolejności wynikającej z realnych i potencjalnych zagrożeń przez TZO, znajdujące się w środowisku oraz prawdopodobieństwa uwolnienia tych zanieczyszczeń do środowiska z istniejących składowisk, magazynów i instalacji.

W zakresie ochrony czystości powietrza najważniejszym elementem Krajowego Programu Wdrażania Konwencji Sztokholmskiej jest ograniczenie, w drodze stosowania najlepszych dostępnych technik (BAT) i innych rozwiązań technicznych, emisji polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDDs), polichlorowanych dibenzofuranów (PCDFs), polichlorowanych bifenyli (PCBs) i heksachlorobenzenu (HCB) powstających w sposób niezamierzony w procesach spalania paliw i odpadów, a także w niektórych przemysłowych procesach produkcyjnych prowadzonych w wysokich temperaturach.

Dioksyny – polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDDs) i furany – polichlorowane dibenzofurany (PCDFs), powstają jako niepożądany produkt uboczny praktycznie we wszystkich procesach spalania, w tym również podczas spalania odpadów komunalnych, przemysłowych, medycznych, czy osadów ściekowych, a także podczas spalania paliw kopalnych, w szczególności węgla kamiennego, brunatnego czy biomasy, oraz niektórych produkcyjnych procesach przemysłowych, takich jak produkcja pestycydów, papieru i celulozy, a także w hutnictwie żelaza i stali oraz przy produkcji metali nieżelaznych. Jeszcze w latach 70. i 80. ubiegłego wieku głównym źródłem emisji PCDD/Fs w większości krajów świata były spalarnie odpadów komunalnych. Obecnie, w wyniku zaostrzenia norm emisji oraz dzięki rozwojowi nowych technologii spalania, a także dzięki zastosowaniu wydajnych systemów oczyszczania spalin, sytuacja uległa zmianie i współczesne spalarnie emitują spaliny, zawierające dioksyny i furany w takim stężeniu, jakie występuje w zanieczyszczonym powietrzu miejskim. Wycofanie z produkcji chloroorganicznych środków ochrony roślin i zaprzestanie bielienia papieru chlorem spowodowało znaczne zmniejszenie emisji dioksyn i furanów również z tych procesów. Znaczącym źródłem zarówno w Polsce jak i w wielu krajach Europy jest dziś przemysł metalurgiczny, obejmujący zarówno hutnictwo metali żelaznych jak i nieżelaznych, a także wtórny przerób złomu. Bardzo poważnym problemem pozostaje jednak nadal niekontrolowane spalanie odpadów gospodarczych w piecach domowych. Jest to w tej chwili główne źródło emisji dioksyn do powietrza w większości krajów Europy jak i w Polsce [3]. Wielkość oraz strukturę emisji PCDD/Fs do atmosfery w Polsce na przestrzeni ostatnich lat przedstawiono w tabeli 1 [4].

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika jednoznacznie, że za około 50% krajowej emisji PCDD/Fs odpowiada spalanie paliw w gospodarce komunalnej, czyli w elektrociepłowniach i ciepłowniach miejskich, lokalnych kotłowniach i indywidualnych systemach grzewczych. Według danych z europejskiej inwentaryzacji emisji dioksyn podobnie jest w większości krajów Unii Europejskiej [3]. W chwili obecnej emisja PCDD/Fs z procesów spalania odpadów jest stosunkowo niewielka i można uznać, że wprowadzenie w życie postanowień Dyrektywy 200/76/EC [5] dotyczącej spalania odpadów przyniosło oczekiwany skutek. Z pośród źródeł przemysłowych największy udział w emisji dioksyn i furanów do atmosfery ma obecnie przemysł metalurgiczny, dla którego opracowana została specjalna strategia ograniczania emisji [6].

Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany zaliczane są do grupy tzw. *endocrine disrupters* - substancji zakłócających działanie układu wydzielania wewnętrznego. Od lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku PCDD/Fs uważane były za jedne z najsilniejszych trucizn spośród znanych w tej chwili związków chemicznych. Jednakże pomimo bardzo wysokiej toksyczności niektórych dioksyn i furanów w odniesieniu do niektórych organizmów zwierzęcych, trudno porównywać je z innymi silnymi truciznami

Tabela 1. Źródła emisji PCDD/Fs do atmosfery w Polsce w latach 1996-2005 [4]

Źródło emisji	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Procesy spalania w sektorze produkcji energii	11,97	23,71	11,77	9,38	7,20	7,37	7,21	7,36	7,29	7,25
Procesy spalania w gospodarce komunalnej	232,97	199,78	169,42	174,64	227,67	207,17	200,64	188,77	189,03	204,21
Procesy spalania w przemyśle	3,27	4,80	4,50	5,33	50,14	44,99	45,74	31,33	37,60	33,63
Procesy produkcyjne	77,18	83,28	68,94	60,68	34,07	33,08	31,81	14,01	16,40	14,88
Transport drogowy	1,06	1,38	0,92	0,58	1,45	0,88	0,64	0,63	0,64	0,63
Inne pojazdy i urządzenia	-	-	-	-	0,21	0,06	0,08	0,07	0,07	0,08
Zagospodarowanie odpadów	39,76	24,80	34,80	34,80	12,69	41,09	35,58	32,32	25,12	44,03
Rolnictwo	-	-	-	-	-	0,61	0,64	1,97	0,71	0,65
Inne	-	-	-	-	-	112,24	111,03	205,94	110,14	111,00
Razem	366,21	337,74	290,35	285,41	333,43	447,49	433,37	482,40	387,00	416,36

występującymi w środowisku, ponieważ ich działanie w stężeniach, z jakimi spotykamy się na co dzień, nie jest natychmiastowe. Według danych toksykologicznych trudno uznać, aby w odniesieniu do organizmu człowieka wykazywały one tzw. toksyczność ostrą [7]. Szkodliwe działanie PCDD/Fs polega przede wszystkim na zakłócaniu endokrynnych funkcji organizmu, skutkującymi 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 [8]. Nie potwierdziły się natomiast informacje o kancerogenności dioksyn [9]. Szkodliwego oddziaływania dioksyn i furanów na organizm ludzki jednak nie sposób bagatelizować, stąd całkowicie uzasadnione są wszelkie działania zmierzające do ograniczenia ich emisji do środowiska.

Metody ograniczania emisji dioksyn z procesów technologicznych można z grubsza podzielić na dwie grupy – metody pierwotne i metody wtórne.

Metody pierwotne, to ingerencja w proces technologiczny i stworzenie takich warunków jego przebiegu, by ilość powstających dioksyn była możliwie najmniejsza [10]. Wśród metod pierwotnych na pierwszym miejscu stawia się unikanie obecności chloru w procesach termicznych. Na drugim miejscu stawiana jest temperatura, zaś na dalszych dopalanie gazów spalinowych (w celu zminimalizowania obecności tlenku węgla i sadzy), odpylanie gazów gorących, bądź też takie dobranie szybkości przepływu przez systemy odzysku ciepła by zawarty w gazach pył nie osiadał na nich. A także poprowadzenie procesu spalania, tak aby było ono jak najbardziej zbliżone do spalania całkowitego i zupełnego. Badania procesu spalania i powstawania mikrozanieczyszczeń organicznych (np. produktów niepełnego rozkładu) w tym procesie wykazały jednoznacznie, że jednym z najważniejszych parametrów decydujących o emisji tych zanieczyszczeń, w tym również i dioksyn, ma stężenie tlenku węgla w spalinach, a więc jakość procesu spalania.

Dobre wyniki w zakresie ograniczania ilości powstających dioksyn daje również zastosowanie inhibitorów. Są to najczęściej związki azotu (a także siarki), które powodują blokadę metalicznych centrów aktywnych w cząsteczkach pyłu lotnego, na powierzchni

których przebiega synteza „*de novo*”. Reasumując należy stwierdzić, że przedstawione powyżej metody pierwotne ograniczania emisji dioksyn mają szansę w sposób znaczący ograniczyć ilość powstających dioksyn. Niemożliwe jednak jest całkowite wyeliminowanie ich powstawania, zaś praktyka pokazuje, że również wątpliwe jest ograniczenie stężenia dioksyn w spalinach poniżej wymaganego progu 0,1 ng TEQ/m³ spalin (dla spalarni odpadów) przy wykorzystaniu jedynie metod pierwotnych.

Wśród wtórnych metod ograniczania emisji dioksyn największe znaczenie mają następujące metody:

- adsorpcja na węglu aktywnym (na złożu stałym bądź też metoda strumieniowa),
- katalityczny rozkład dioksyn na katalizatorze wanadowym,
- metoda filtracyjno-katalityczna „REMEDIA[®]”,
- metoda absorpcyjno-adsorpcyjna „ADIOX[®]”,
- metoda radiacyjna (z wiązką elektronów),
- metoda wyładowań koronowych,
- adsorpcja w nanorurkach węglowych,
- nanokataliza.

Pierwsze cztery z wymienionych powyżej metod znalazły już powszechne zastosowanie w instalacjach, służących do termicznego przekształcania odpadów. W odniesieniu do emisji dioksyn z sektora metalurgicznego zastosowanie znalazły pierwsze trzy metody, choć obiecujące wyniki daje również zastosowanie inhibitorów. Ostatnie cztery metody znajdują się aktualnie w fazie badań i trudno ocenić szansę ich technicznego wykorzystania. Niestety mało realne wydaje się wykorzystanie choćby jednej z omówionych powyżej metod w odniesieniu do sektora komunalnego, będącego największym źródłem emisji PCDD/Fs do atmosfery zarówno w Polsce jak i w większości krajów Unii Europejskiej.

Literatura

1. Konwencja Sztokholmska w sprawie Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych. UNEP 2001.
2. Krajowy Program Wdrażania Konwencji Sztokholmskiej. Ministerstwo Środowiska, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 2004.
3. The European Dioxin Emission Inventory. Stage II. European Commission DG ENV, Bruxelles, 2000.
4. European Parliament and the Council Directive 2000/76/EC of 4 December 2000 on the incineration of waste. OJ No L 196, p. 1, 2000/12/10.
5. GUS - Rocznik Statystyczny Ochrona Środowiska, GUS, Warszawa, 1998-2007.
6. Możliwości ograniczania emisji dioksyn w sektorze metalurgicznym w Polsce. Ministerstwo Środowiska, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 2005.
7. Kogevinas M.: Human health effect of dioxins: cancer, reproductive and endocrine system effects. Human Reproductive Update, 2001, 7, 331-339.
8. Gregoraszczyk E. L.: Dioksyny – czynniki zaburzające funkcje endokrynne. VIII Konferencja Naukowa „Dioksyny w Przemysle i Środowisku”, Kraków, 2005.
9. Cole P., Trchopoulos D., Pastides H., Starr T., Mandel J. S.: Dioxin and cancers: a critical review. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2003, 38, 378-388.
10. Wielgosiński G.: Emissions from waste incineration plants – primary methods of emission reduction. Energetic Policy, 2003, 6, 131-140.