

# EMISIJA POLIKLORIRANIH DIBENZO-P-DIOKSINA I POLIKLORIRANIH DIBENZOFURANA (PCDD/PCDF) IZ RAZLIČITIH INDUSTRIJSKIH DJELATNOSTI

Željko Topić  
Željko Keliš  
Zoran Kovačević  
Goran Butković

Šibenik, 13.-17.09.2011.

## ŠTO SU PCDD / PCDF?

- \* PCDD (dioksini) i PCDF (furani) – skupina postojanih kloriranih organskih tvari
- \* neželjeni sporedni produkt u industrijskim procesima prerade i proizvodnje
- \* izgaranje organskih tvari u prisutnosti klora (njegovih organskih ili anorganskih spojeva)

# MEHANIZMI NASTAJANJA PCDD / PCDF

## Termički procesi

- \* „De novo” sinteza (temp. 250 – 500°C)
- \* Formiranje iz prekursora (npr. iz kloriranih fenola)

## Kemijske reakcije pri nižim temperaturama

- \* Kemijske reakcije ispod 300 °C (npr. kloriranje fenola)
- \* Reakcije organskih tvari sa aktivnim klorom (npr. izbjeljivanje)
- \* Fotokemijske reakcije (djelovanje UV zračenja na dioksin prekursore)
- \* Biološki procesi (npr. iz klorfenola)

## GLAVNE KATEGORIJE I PODKATEGORIJE IZVORA PCDD / PCDF

- \* Proizvodnja energije (fosilna goriva, odlagališni plin itd.)
- \* Spalionice otpada (krutog komunalnog otpada, opasnog otpada, medicinskog otpada, spaljivanje životinjskih ostataka itd.)
- \* Proizvodnja željeza i obojenih metala (proizvodnja željeza i čelika, cinka, bakra, aluminija itd.)
- \* Proizvodnja mineralnih proizvoda (cement, vapno itd.)
- \* Nekontrolirani procesi izgaranja (gorenje biomase, požari na odlagalištima)

# TOKSIČNOST

- \* Izražava se s obzirom na 2,3,7,8-TCDD (Tetraklordibenzo-p-dioksin)
- \* TEF - Toxicity Equivalence Factor
- \* TEQ - Toxic Equivalent

$$* TEQ = \sum([PCDD_i \times TEF_i ]_n) + \sum([PCDF_i \times TEF_i ]_n)$$

i = individualni kongeneri

n = broj kongenera

## PCDD / PCDF U OKOLIŠU

- \* visoka lipofilna topljivosti (ulja i masti)
- \* niska topljivost u vodi
- \* PCDD/F prvenstveno vezani za čestice
- \* u zraku - u plinskoj fazi i vezani za čestice
- \* ključni parametri (temperatura i tlak para)

# TERMIČKI PROCESI

## Parametri koji utječu na stvaranje PCDD/ PCDF

- \* Utjecaj temperature
- \* Utjecaj kisika –  $\text{HCl} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- \* Utjecaj klora - kloriranje aromatskih spojeva
- \* Utjecaj metala – katalizator
- \* Uloga depozita – nepotpuno izgaranje (vlaga)
- \* Omjer sumpor/klor

# ANALIZA REZULTATA

## -utjecaj temperature

Djelatnost	Radna temperatura	Temperatura hlađenja	Temperatura izlaznih plinova	Oprema za smanjenje emisija
Cementna industrija	1400-1500 °C	140-150 °C (brzo hlađenje)	cca 120 °C	Filterske vreće Rashladni toranj
Spalionica otpada	500-800°C - primarna komora 850-1200°C - termokomora	120-150 °C (kontrolirano hlađenje)	cca 120 °C	Filterske vreće Adsorber s aktivnim ugljenom
Proizvodnja obojenih metala	600-700 °C	100-120 °C (zračno hladilo)	cca 60 °C	Filterske vreće
Sekundarna proizvodnja metala	600-700 °C	-	cca 60 °C	Filterske vreće Sorbalit (vapno i koks)

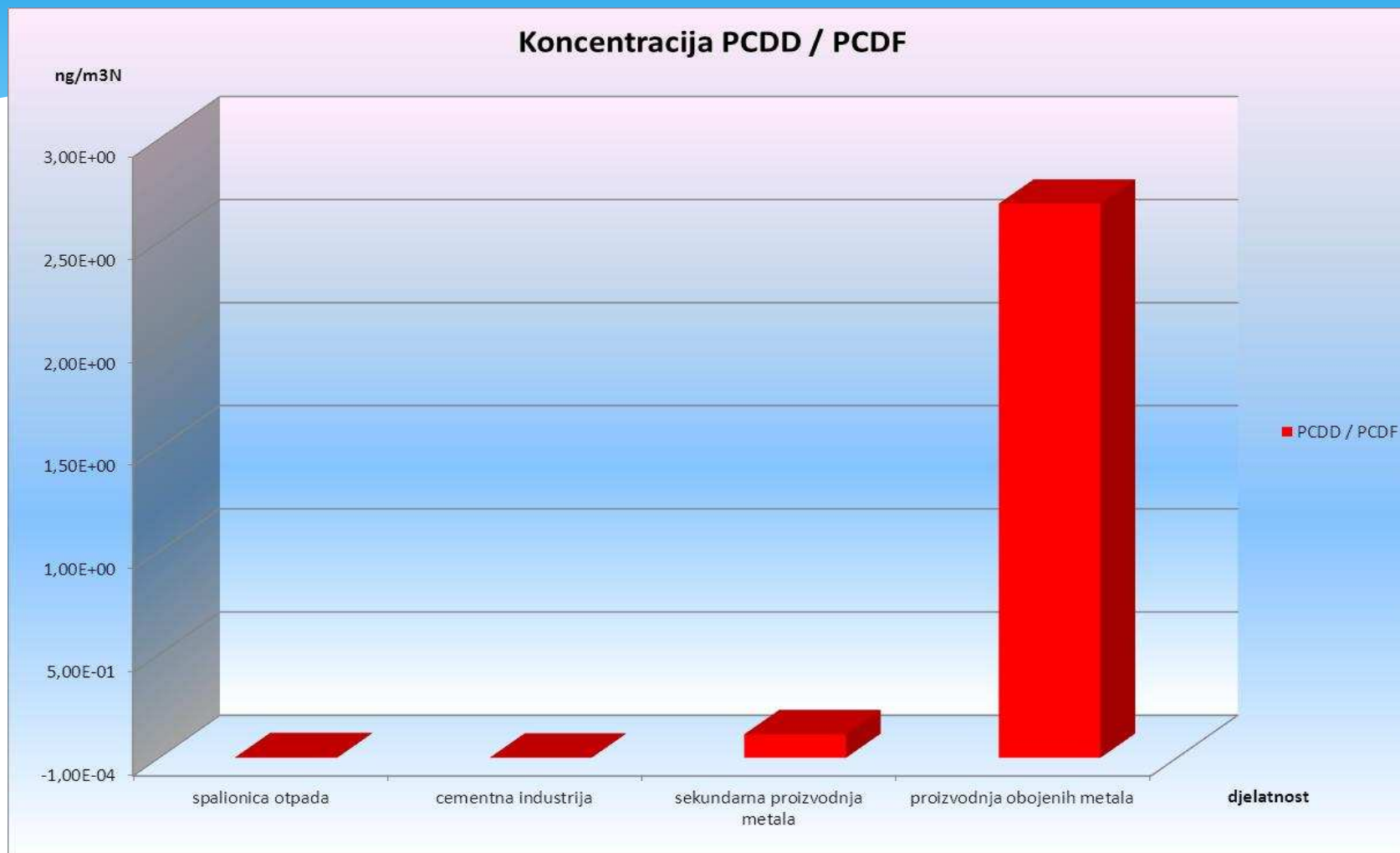


# ANALIZA REZULTATA

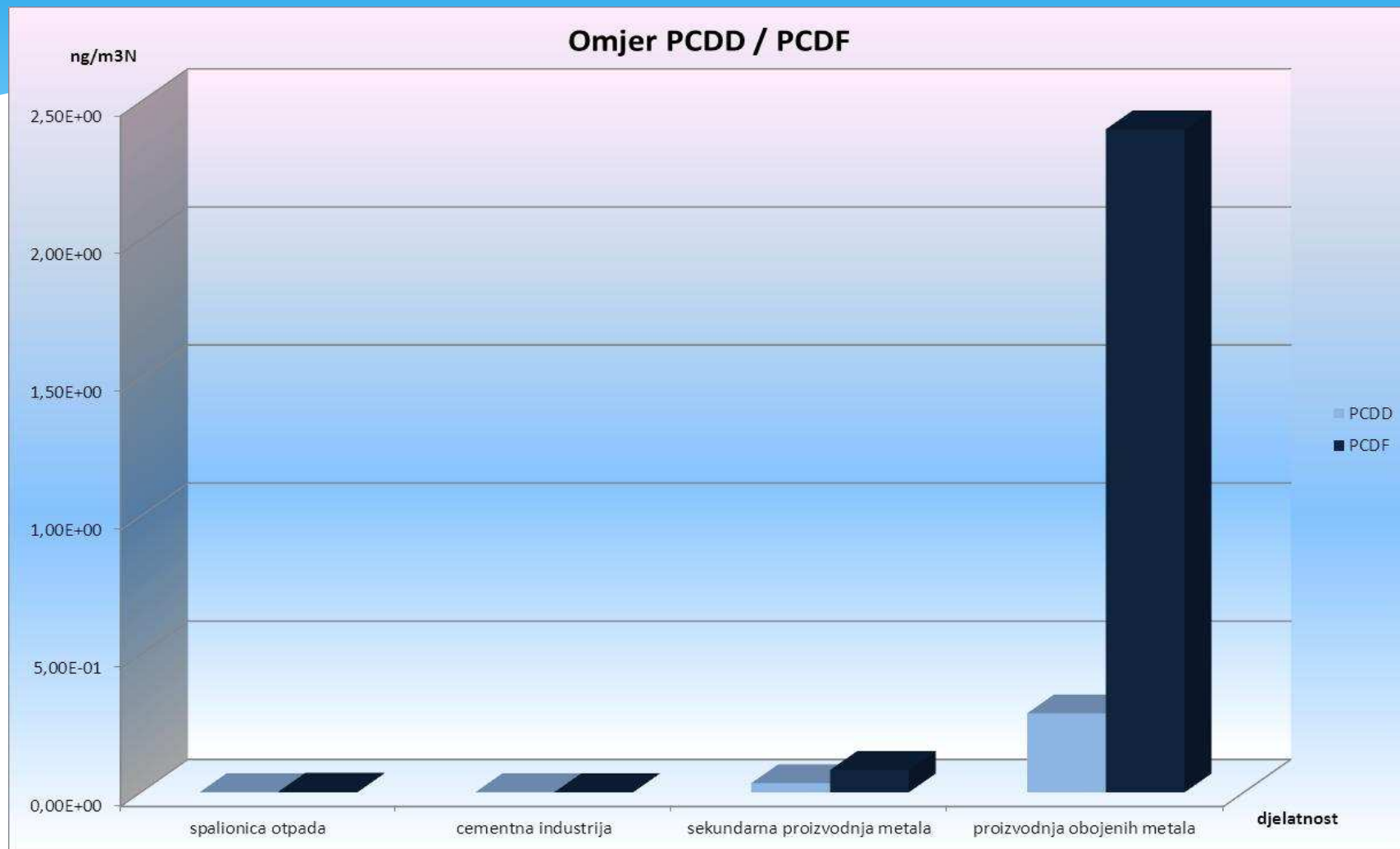
## -utjecaj kisika

Djelatnost	Koncentracija kisika
Cementna industrija	12-13 vol %
Spalionica otpada	10-12 vol %
Proizvodnja obojenih metala	18-19 vol %
Sekundarna proizvodnja metala	19-20 vol %

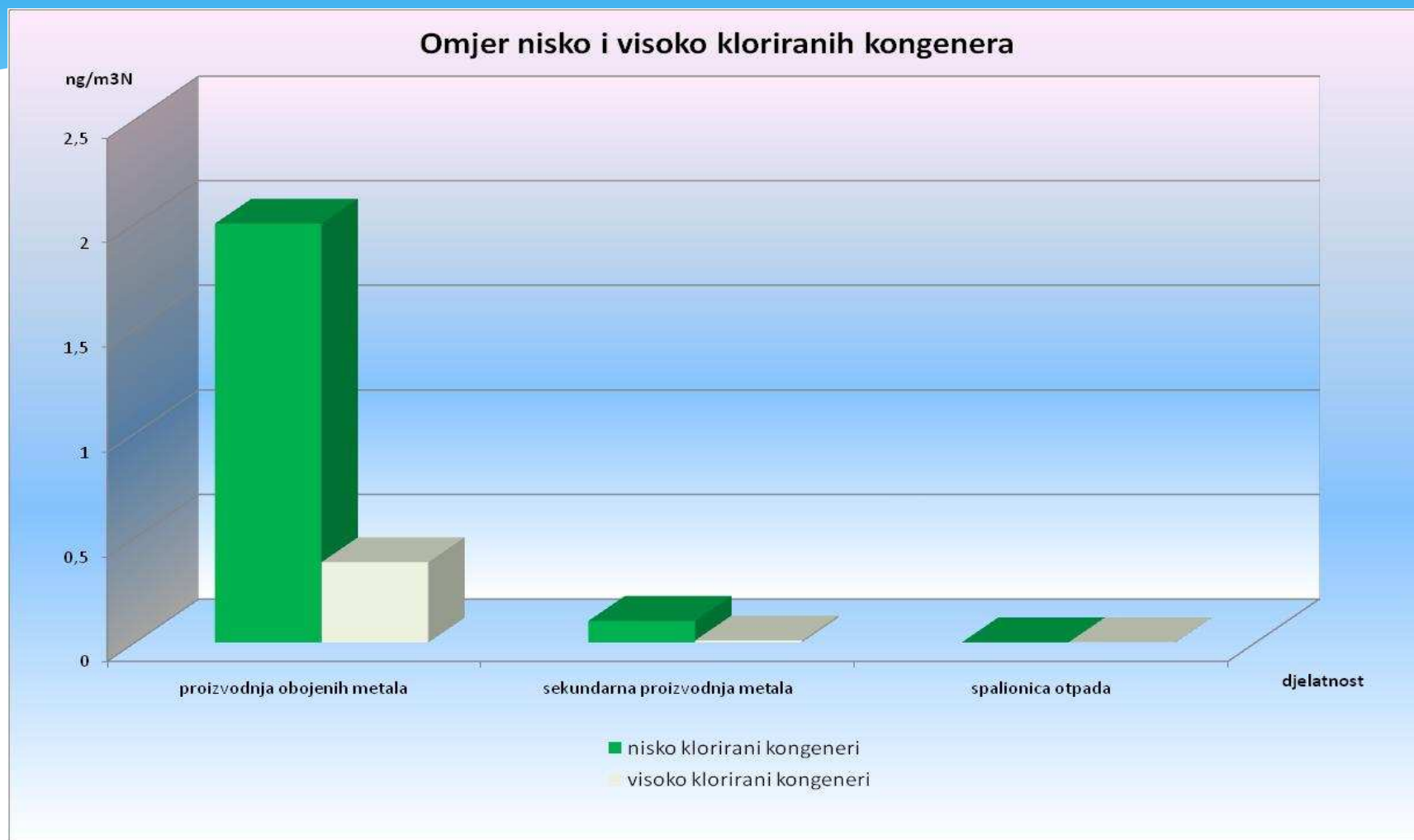
# ANALIZA REZULTATA



# ANALIZA REZULTATA



# ANALIZA REZULTATA

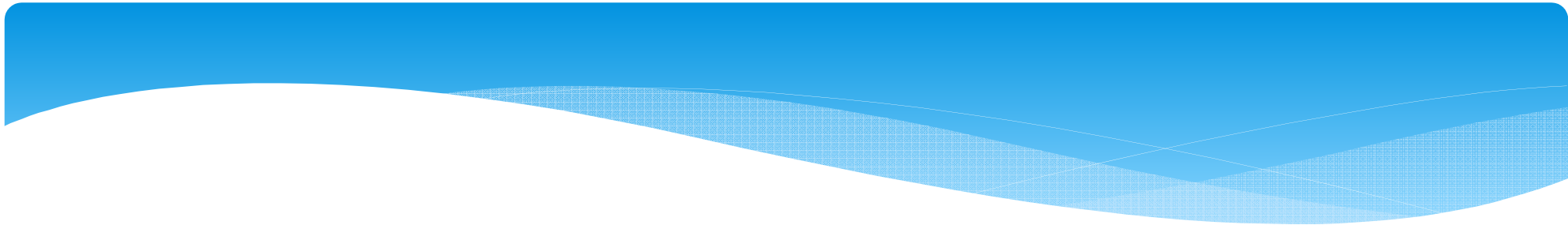


## ANALIZA REZULTATA

- \* Visoko klorirani kongeneri (hexa- do octa-) dominiraju vezani na čestice, nisko klorirani kongeneri (tera- i penta-) u plinskoj fazi
- \* Temperature uvjetuju vrstu i stvaranje PCDD / PCDF
- \* Kisik vrlo vjerojatno uvjetuje smjer reakcije nastajanja klora pa dolazi do lakšeg kloriranja organskih spojeva

# ZAKLJUČAK

- \* Uspostaviti standardne protokole praćenja u skladu s najboljim raspoloživim tehnologijama (BAT)
- \* Otimizirati procese
- \* Uskladiti razinu emisija PCDD/PCDF s propisanim graničnim vrijednostima u referentnim dokumentima (BREF)
- \* U slučaju da nisu postignute zadovoljavajuće razine emisija PCDD/PCDF ugraditi dodatnu opremu za smanjenje



**HVALA**