

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

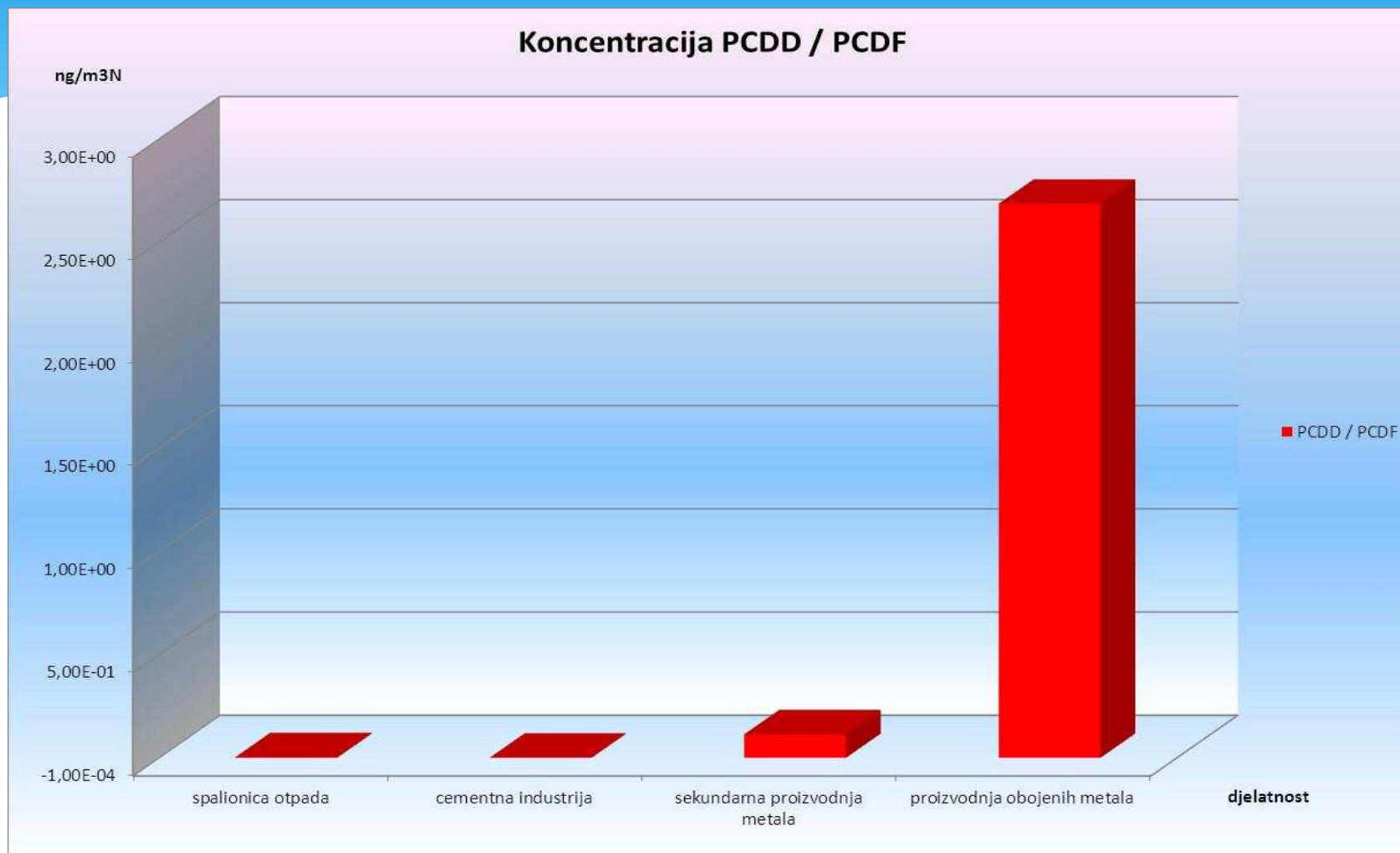
| Djelatnost | Radna temperatura | Temperatura hlađenja | Temperatura izlaznih plinova | Oprema za smanjenje emisija |
|-------------------------------|---|---------------------------------------|------------------------------|---|
| Cementna industrija | 1400-1500 °C | 140-150 °C (brzo hlađenje) | cca 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

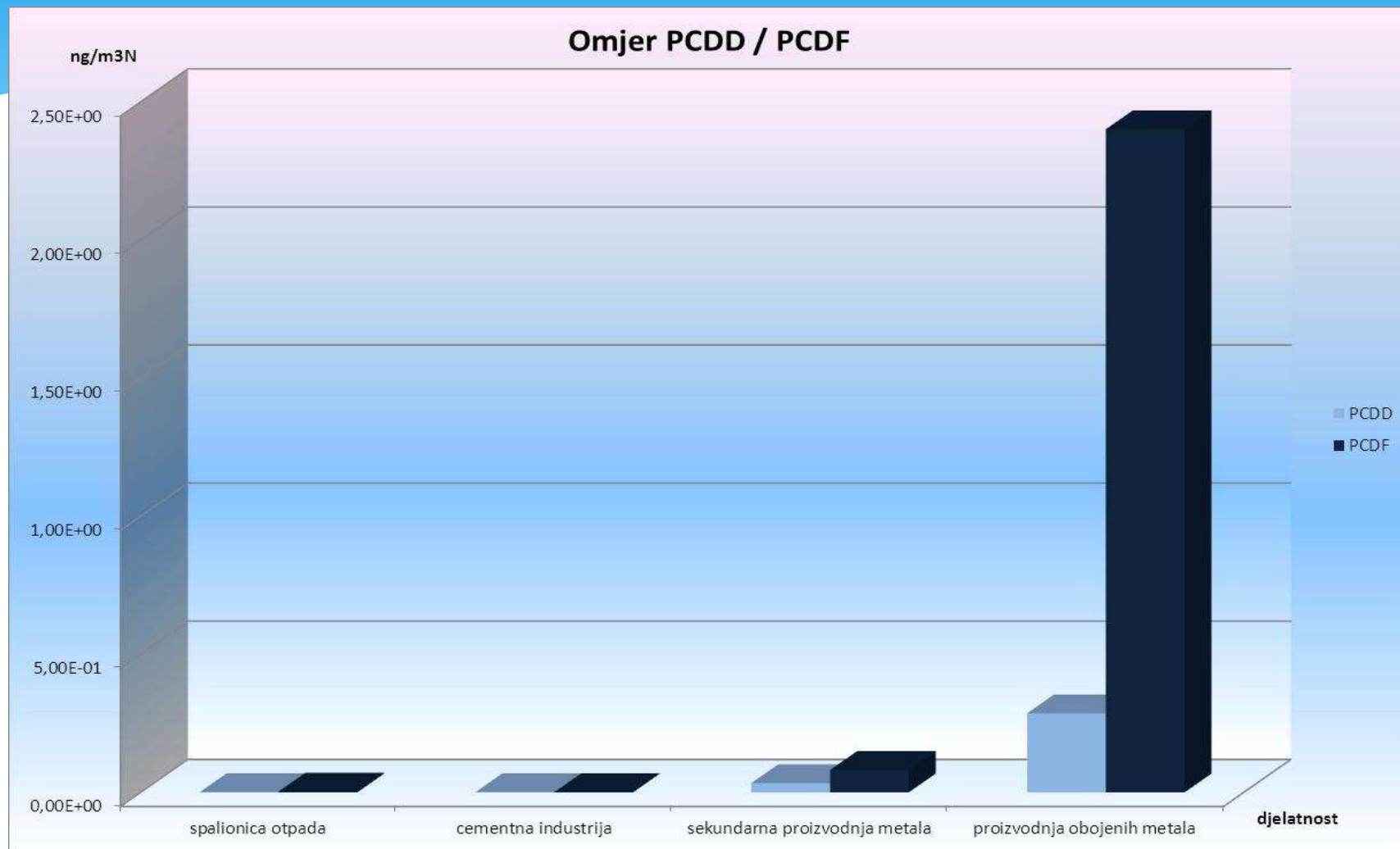
-utjecaj kisika

| 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 % |

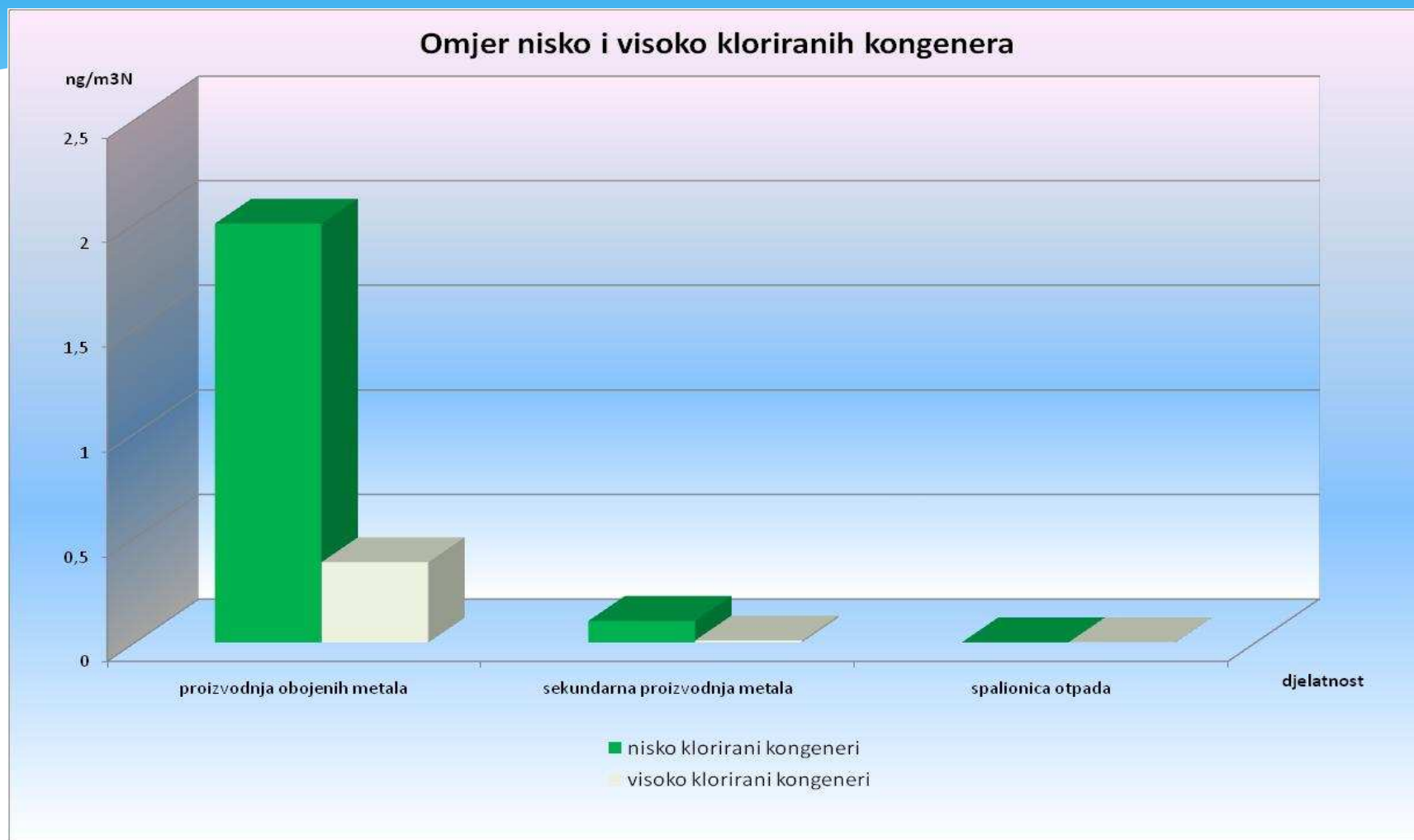
ANALIZA REZULTATA



ANALIZA REZULTATA



ANALIZA REZULTATA

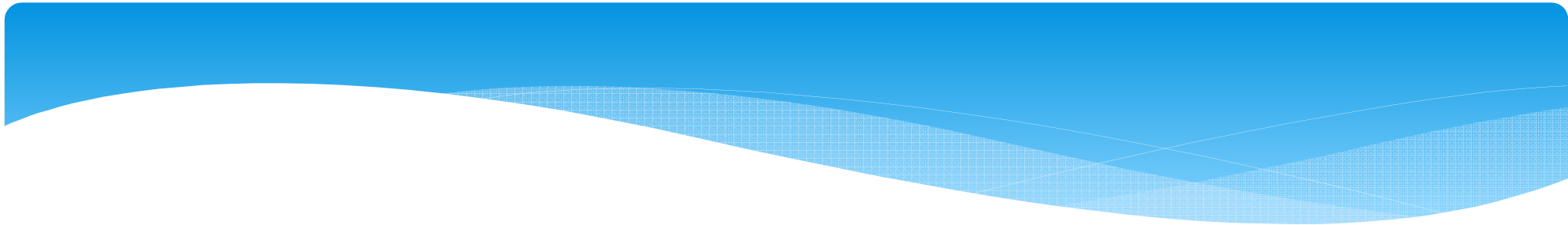


ANALIZA REZULTATA

- * 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