SEA/EIA 2010
Donovaly 25. - 26. máj 2010

Niekoľko poznámok k problematike emisií dioxínov a furánov pri posudzovaní spaľovania odpadov

Edita Virčíková

Anotácia

Problematika emisií dioxínov a furánov pri posudzovaní spaľovní odpadov je predmetom záujmu nielen odborníkov, navrhovateľov, ale aj laickej verejnosti (najmä pri verejnom prerokovávaní zámeru). Polychlorované dibenzo-p-dioxíny (PCDDs) a polychlorované dibenzofurány (PCDFs) patria do skupiny tricyclických aromatických uhľovodíkov. V súčasnosti je známych 75 možných PCDDs a 135 možných PCDFs. Tieto zlúčeniny sú vysokostabilné a extrémne odolné v prírode, sú nerozpustné vo vode, ale rozpustné v lipidoch. Toxicita 210 jednotlivých dioxínov a furánov sa pohybuje v širokom intervale, pričom 17 z nich, ktoré obsahujú atómy chlóru, sú najtoxickejšie. Molekuly PCDD/F nie sú veľmi prchavé, adsorbujú sa v časticiach, ktoré vznikajú počas spaľovania, majú vysokú termickú a chemickú stabilitu, rozkladajú sa pri teplotách nad 1000 ºC. Dioxíny nikdy neboli primárne vyrobené, ale vznikajú ako neželané poloprodukty. Dioxíny a furány (ďalej PCDD/F) sú emitované z termických procesov organických látok a chlóru ako výsledok nedokonalého spaľovania alebo chemických reakcií. Veľké stacionárne zdroje emisií PCDD/F môžu byť: spaľovne odpadu, vrátane spoluspaľovania odpadov, termické metalurgické procesy (napr. výroba hliníka a ďalších neželezných kovov, železa a ocele), spaľovacie zariadenia na výrobu energie, špecifické chemické výrobné procesy, uvoľňujúce medziprodukty a vedľajšie produkty.

Abstract

Dioxins have never been produced intentionally. They may be formed as unwanted by-products in a variety of industrial processes and some domestic ones like household fires. Dioxin is an unwanted by-product of incineration, uncontrolled burning and certain industrial processes. The term "dioxin" refers to a large family of compounds that includes 17 compounds of particular interest because it is thought that these compounds have similar mechanisms of toxicity. Through regulation and voluntary efforts releases of dioxin to the environment have been dramatically reduced. These reductions were achieved through a combination of regulatory activities, improved emission controls, voluntary actions on behalf of industry, and the closing of a number of facilities. We can wait uncertainties during the assessment of the EIA, which are associated with the atmospheric emissions of PCDD and PCDF. In this article very briefly the problem of these emissions is described.

Spaľovanie odpadov v procese EIA z pohľadu emisií PCDD/F

V procese EIA je potrebné vypočítať predpokladané hodnoty koncentrácií PCDD/F, čo môže spôsobovať ťažkosti. Najjednoduchšie je vychádzať z emisných faktorov. Avšak napr. emisné faktory dioxínov (ich vznikajúce množstvo) sa pre rôzne spaľovacie procesy

od seba navzájom líšia. Bolo dokázané, že prítomnosť chlóru a tranzitných kovov, vrátane medi zvyšuje tvorbu dioxínov zo spaľovania odpadov, zatiaľ čo prítomnosť síry im zabraňuje. Množstvo vznikajúcich PCDD/F v posudzovaných 17 rôznych spaľovacích zariadeniach bolo takmer lineárne závislé od priemerného obsahu medi či chlóru v spaľovanom odpade. Inverzná lineárna závislosť avšak platí pre spaľovanie síry. Veľmi nebezpečným zdrojom dioxínov je prepaľovanie medených drôtov obalených izoláciou z PVC a spaľovanie odpadov na báze PVC alebo obalov z pesticídov v domácich kúreniskách.

Množstvo emisií PCDD/F závisí od viacerých faktorov, predovšetkým od režimu spaľovania (prebytok vzduchu, doba výdrže na teplote spaľovania, teplota spaľovania, atď.), konštrukcie, typu zariadenia a použitých odlučovacích techník.

Podľa [1] priemerné hodnoty PCDD/F v produktoch spaľovania komunálneho odpadu sú:

Parameter (ng/g)	Troska/popol	Popolček/úlet	Polosuchý filter	Mokrý filter
PCCD	0,25-0,48	115-1040	0,7-32	-
PCDF	0,54-0,102	48-280	1,4-73	-
I – TEQ	0,0018-0,002	1,5-2,5	0,8-2,0	-

Giuglano a kol. (2002) publikovali údaje o rozložení dioxínov zo spaľovania komunálneho odpadu o kapacite 400 t/deň. Spaľovňa obsahuje dva tkaninové filtre, dvojstupňové mokré čistenie spalín, selektívnu katalytickú redukciu NO_x a PCDD/PCDF:

Zdroj	µg I – TEQ/t odpadu	PCDD/PCDF (%)
Troska/popol	7,59	72,7
Popolček	0,58	5,6
Zvyšok z tkaninového filtra	1,94	18,6
Zvyšok z mokrej pračky	0,16	1,5
Emisie z komína		
Plynná fáza	0,15	1,5
Tuhé znečisťujúce látky	0,02	0,2
Celkom	10,44	100

Spaľovanie odpadu zahŕňa obecne komunálny odpad, nebezpečný odpad, zdravotnícky odpad a spaľovanie kalov. Hlavné opatrenia na zníženie emisií PCDD/F zo zariadení na spaľovanie odpadu sú:

1. Primárne opatrenia vzhľadom na spaľovaný odpad, vrátane spracovania vstupného materiálu znížením halogenovaných látok a ich náhrada nehalogenovanými nie sú vhodné pre spaľovanie komunálneho alebo nebezpečného odpadu. Účinnejšia je zmena spaľovacieho procesu a inštalácia druhotných opatrení na čistenie spalín. Spracovanie vstupného materiálu je užitočné primárne opatrenie pre zníženie odpadu a má dodatočné prínosy k recyklácii. To môže viesť k nepriamemu zníženiu PCDD/F znížením množstva odpadu, ktorý je potrebné spáliť.
2. Primárne opatrenia vzhľadom na technológiu procesu – optimalizácia podmienok spaľovania je významným a účinným opatrením pre zníženie PCDD/F emisií (obyčajne teplota 850° C alebo vyššia, prehodnotenie pridávania kyslíka v závislosti od tepelných hodnôt a zloženia odpadu, dostatočná zádržná doba - 850° C, cca 2 sekundy - a turbulencia plynu, odstránenie oblastí so studeným plynom v spaľovacom zariadení a pod.). Spaľovne s fluidným lôžkom dosahujú rovnaké výsledky vzhľadom na emisie aj pri teplotách nižších ako 850° C. Pre jestvujúce

zariadenia by to vyžadovalo zmenu postupu alebo výmenu spaľovacieho zariadenia. Toto opatrenie nemusí byť ekonomicky vhodné pre všetky krajiny. Obsah uhlíka v popole musí byť minimalizovaný.

3. Opatrenia na kontrolu fyzikálnych parametrov procesu spaľovania a odpadových plynov (napr. teplotné stupne, stupeň chladenia, obsah O_2, atď.) - predstavujú možnosti pre zníženie obsahu PCDD/F v spalinách s prijateľnou účinnosťou. Syntézy „de novo“ sa uskutočňujú pri teplotách okolo 250° C až 450° C. Tieto opatrenia sú predpokladom pre ďalšie zníženie na dosiahnutie požadovaných úrovní pri výstupe zo zariadenia: rýchle ochladzovanie spalín (veľmi účinné a relatívne lacné), pridávanie inhibítorov ako trietanolamín alebo trietylamín (môže tiež znížiť oxidy dusíka), použitie systémov na zachytávanie tuhých znečisťujúcich látok pre teploty medzi 800° C a 1000° C, napr. keramické filtre a cyklóny, použitie nízkotepelných systémov s elektrickým výbojom, odstránenie ukladania úletového popolčeka v spalinách.
4. Čistenie spalín:

- bežné lapače prachu na zníženie PCDD/F viazaných na častice,
- selektívna katalytická redukcia alebo selektívna nekatalytická redukcia,
- adsorpcia na aktívnom uhlíkatom materiáli,
- rôzne typy adsorpčných metód a optimalizované pracie systémy so zmesou aktívneho uhlia, vápnom a vápencovým roztokom v reaktoroch s pevným lôžkom, pohyblivým lôžkom a fluidných reaktoroch. Účinnosť záchytu pre plynné PCDD/F možno zlepšiť použitím vhodnej obaľovanej vrstvy aktívneho koksu na povrchu tkaninových filtrov,
- oxidácia peroxidom vodíka,
- katalytické spaľovacie metódy používajúce rôzne typy katalyzátorov (napr. Pt/Al_2O_3 alebo chromitan medný s rozličnými promotormi na stabilizáciu povrchu a na zníženie opotrebovanosti katalyzátora).

Tieto metódy sú schopné dosiahnuť úroveň emisií 0,1 ng TE/m^3 PCDD/F v odpadovom plyne. Avšak pri používaní systémov s aktívnym uhlím alebo koksom v adsorbéroch alebo filtroch treba zabezpečiť, aby fugitívny uhlíkový prach nezvyšoval tok PCDD/F emisií. V adsorbéroch a odprašovacích zariadeniach pred katalyzátormi sa zhromažďujú zvyšky PCDD/F, ktoré musia byť opätovne spracované alebo primerane zneškodnené.

Emisné limity PCDD/F zo spaľovania odpadov

V novonavrhovanej vyhláške MŽP SR, ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o ovzduší v zozname znečisťujúcich látok, pre ktoré sa určujú emisné limity sú uvedené v 4. skupine – perzistentné organické polutanty (POPs): polychlorované dibenzo-p-dioxíny (PCDD) a polychlorované dibenzofurány (PCDF), pričom hodnota emisného limitu pre PCDD+PCDF sa vzťahuje na celkovú koncentráciu PCDD a PCDF po prepočte na toxický ekvivalent (ide o súčet hmotnostných koncentrácií konkrétnych dioxínov a furánov po vynásobení príslušným toxickým ekvivalentom).

Emisný limit v SR pre sumu PCDD+PCDF platí pre spaľovanie odpadov a spoluspaľovanie odpadov v cementárenských peciach a ostatných technologických zariadeniach: 0,1 ng TE/m^3 a vzťahuje sa na štandardné stavové podmienky, suchý plyn, O_2 ref: 11 % objemu. Emisný limit neplatí pre:

a) experimentálne zariadenia používaných na výskum, vývoj a testovanie spaľovacích procesov, ak nespaľujú viac ako 50 t/rok odpadu,

b) spaľovacie zariadenia, v ktorých sa nakladá výlučne s týmito odpadmi:

1. rastlinný odpad z poľnohospodárstva a lesného hospodárstva,
2. rastlinný odpad z potravinárskeho priemyslu, ak sa teplo zo spaľovania využíva na výrobu energie,
3. vláknitý drevný odpad z prvotnej výroby celulózy a výroby papiera z celulózy, ak je spoluspaľovaný v mieste vzniku a teplo zo spaľovania sa využíva na výrobu energie,
4. drevný odpad okrem drevného odpadu, ktorý by dôsledku ošetrenia konzervačnými látkami alebo ochrannými nátermi mohol obsahovať halogénované organické zlúčeniny alebo ťažké kovy, a takto ošetreného drevného odpadu pochádzajúceho zo stavebných a búracích prác,
5. korkový odpad,
6. plynné odpady vypúšťané do ovzdušia,
7. rádioaktívny odpad,
8. telá mŕtvych zvierat,
9. odpad, ktorý pochádza z prieskumu nálezísk ropy a plynu a ich ťažby, ak sa ťažba zabezpečuje z ťažobných ostrovov, kde sa odpad aj spaľuje.

Odporúčané emisné limity EÚ, vzťahujúce sa na 11% koncentráciu kyslíka v odpadovom plyne, sa vzťahujú na nasledujúce typy spaľovní:

- komunálny tuhý odpad (spaľovanie viac ako 3 ton za hodinu) - 0,1 ng TE/m^3
- zdravotnícky tuhý odpad (spaľovanie viac ako 1 tony za hodinu) - 0,5 ng TE/ m^3
- nebezpečný odpad (spaľovanie viac ako 1 tony za hodinu) - 0,2 ng TE/ m^3

V SR je vo vyhláške nakladanie s odpadmi riešené nasledovne:

5	NAKLADANIE S ODPADMI	Veľký zdroj	Stredný zdroj
5.1	Spaľovne odpadov:		
	a) klasifikovaných ako nebezpečné s projektovanou kapacitou v t /deň	> 10	> 0
	b) komunálnych s projektovanou kapacitou v t/h	> 3	> 0
	c) iného odpadu ako nebezpečného odpadu a komunálneho odpadu s projektovanou kapacitou v t/deň	> 50	> 0
	d) experimentálne zariadenia na vývoj a testovanie s projektovaným výkonom spáleného odpadu v t/rok	-	≥ 50

Záver

Porovnanie medzi rôznymi opatreniami na zníženie PCDD/F v spalinách zo spaľovania odpadov je veľmi zložité (napr. z pohľadu rôznej kapacity a vybavenia spaľovní). Z toho vyplýva, že túto problematiku je potrebné v procese EIA posudzovať veľmi zodpovedne a opatrne a vždy s ohľadom na navrhované technické (najmä) riešenia, a taktiež na možnosti tvorby a odstraňovania aj ďalších znečisťujúcich látok (napr. spaľovne nebezpečného odpadu môžu byť vážnym zdrojom emisií PCDD/F). Vo väčšine prípadov nemožno uviesť priamy vzťah pre znižovanie samotných PCDD/F. Súhrn dostupných údajov pre rôzne opatrenia na zníženie emisií je možné nájsť v materiáloch BREF. Informácie z BREF-ov, ale nie len z nich, by mali byť primárnymi informáciami pri návrhu akejkoľvek spaľovne.

Literatúra

1. Giuglano M., Cernuschi S., Grosso M., Miglio R., and Aloigi E., 2002. PCDD/F

mass balance in flue gas cleaning units of a MSW incineration plant. Chemosphere 46,1321-1328.
2. Thomas, V., McCreight, C., 2007. Relation of Chlorine, Copper and Sulfur to Dioxin Emission Factors. Journal of Hazardous Materials. Article in Press.
3. Materiály BREF.
4. Návrh novej vyhlášky MŽP SR č. 338/2009, ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o ovzduší.

Prof. Ing. Edita Virčíková, CSc.
Technická univerzita v Košiciach
Letná 9, 042 00 Košice
Edita.Vircikova @tuke.sk
0905/540812