

## Zanieczyszczenie środowiska



Samoozyszczenie oraz usuwanie zanieczyszczeń metodami chemicznymi

1

1

### Do zanieczyszczeń powietrza należą:

- 1) gazy i pary związków chemicznych, np. tlenki węgla ( $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ ), siarki ( $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ ) i azotu, amoniak ( $\text{NH}_3$ ), fluor, węglowodory (łańcuchowe i aromatyczne), a także ich chlorowe pochodne, fenole;
- 2) cząstki stałe nieorganiczne i organiczne (pyły), np. popiół lotny, sadza, pyły z produkcji cementu, pyły metalurgiczne, związki ołowiu, miedzi, chromu, kadmu i innych metali ciężkich;
- 3) mikroorganizmy - wirusy, bakterie i grzyby, których rodzaj lub ilość odbiega od składu naturalnej mikroflory powietrza;
- 4) kropelki cieczy, np. kwasów, zasad, rozpuszczalników.

2

2

## Zanieczyszczenia powietrza powstające w procesach spalania

Pyły  
Tlenki siarki  
Tlenki azotu  
Związki organiczne (w tym TZO-trwałe związki organiczne)

### Oczyszczanie

Rezygnacja lub ograniczanie produkcji  
Zapobieganie powstawaniu  
Zmniejszanie emisji (pierwotne i wtórne)

3

3

## TOZ - Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne (POP - Persistent Organic Pollutants)

Zapisy Konwencji Sztokholmskiej służą ochronie środowiska i zdrowia ludzi przed 12 trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi (TZO). Substancje te charakteryzują się dużą toksycznością, dobrą rozpuszczalnością w tłuszczach i podlegają bioakumulacji, dlatego są poważnym zagrożeniem dla ludzi oraz środowiska naturalnego. Konwencja przewiduje:

- utrzymanie przyjętych ograniczeń w produkcji TZO oraz doprowadzenie do pełnego zakazu ich stosowania,
- unieszkodliwienie zarówno zapasów, jak i odpadów zawierających TZO,
- ograniczenie ich emisji i uwolnień z niezamierzonej produkcji,
- monitoring i kontrola ich występowania w środowisku.

Konwencja Sztokholmska została przyjęta w 2001 r. i obowiązuje od maja 2004 r.

USTAWA z dnia 13 czerwca 2008 r. o ratyfikacji Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych, sporządzonej w Sztokholmie dnia 22 maja 2001 r. (Dz.U. z 2008 r. Nr 138, poz. 864.)

4

4

Trwałe zanieczyszczenia organiczne są substancjami chemicznymi, zawierającymi atomy węgla najczęściej w postaci pierścieni aromatycznych albo łańcuchów prostych lub rozgałęzionych a także atomy chloru, tlenu i wodoru. Ich specyficzna struktura chemiczna powoduje, że trudno ulegają chemicznemu, fotolitycznemu i biologicznemu rozkładowi. Mogą dzięki temu długo pozostawać w środowisku (od kilku tygodni do kilku lat) i wywoływać w nim niekorzystne zmiany. Większość z tych substancji charakteryzuje się małą rozpuszczalnością w wodzie a wysoką w tłuszczach, co - na skutek dużej trwałości tych związków - prowadzi do ich bioakumulacji w tkance tłuszczowej ludzi i zwierząt.

Najtrudniejszym obecnie problemem z obszaru Konwencji Sztokholmskiej jest ograniczenie emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych, które tworzą się i są uwalniane do środowiska w sposób niezamierzony, przy okazji prowadzenia procesów produkcyjnych w innych głównych celach jak np. w procesach produkcji stali, cementu, miedzi, aluminium, chemikaliów itp. Do tej grupy zaliczane są PCDD/PCDF, HCB i PCB.

5

5

Dodatkowym czynnikiem, który komplikuje bardzo skutecznie problem, jest ilość emitowanych PCDD/PCDF do atmosfery. Dla Polski emisja PCDD z różnych procesów, wyniosła w 1999 roku **376128 mg TEQ** to znaczy mniej niż pół kilograma. W tym emisja PCDD/PCDF z małych źródeł spalania wyniosła 231768 mg TEQ. W rzeczywistości masa tych związków chemicznych jest nieco większa ale i tak, uwzględniając terytorium Polski, śladowa. Emisja z poszczególnych źródeł przemysłowych (i nie przemysłowych) mierzona jest w **µg (mikrogramach –  $10^{-6}$ g) na tonę produktu** lub nawet w **ng (nanogramach –  $10^{-9}$ g) na tonę produktu** lub spalane go paliwa a czasem w pikogramach ( $10^{-12}$ g) ilości. Są to więc ilości **niezwykle małe**.

6

6

## Eliminacja

- **Aldrin** CAS No: 309-00-2
- **Chlordane** CAS No: 57-74-9
- **Dieldrin** CAS No: 60-57-1
- **Endrin** CAS No: 72-20-8
- **Heptachlor** CAS No: 76-44-8
- **Hexachlorobenzene** CAS No: 118-74-1
- **Mirex** CAS No: 2385-85-5
- **Toxaphene** CAS No: 8001-35-2
- **Polychlorinated Biphenyls (PCB)**

## Ograniczenia

- **DDT** (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) CAS No: 50-29-3

## Wytwarzanie niezamierzone

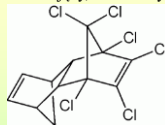
- **Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDF)**
- **Hexachlorobenzene (HCB)** (CAS No: 118-74-1)
- **Polychlorinated biphenyls (PCB)**

**Chemical Abstracts Service (CAS)** - to największa na świecie chemiczna naukowa baza danych. CAS Registry przyznaje numery identyfikacyjne i nazwy systematyczne związkom chemicznym. Baza liczy ponad 90 milionów związków organicznych i nieorganicznych (90 972 205 na dzień 11.12.2014).

7

**Aldryna** (heksachloroheksahydrodimetyloaftalen),  $C_{12}H_8Cl_6$  – związek z grupy węglowodorów halogenowanych.

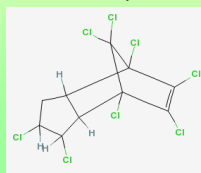
Silnie trujący, stosowany jako insektycyd



## Chlordan

1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methano-indan,

Octachlor,  $C_{10}H_6Cl_8$  insektycyd z grupy związków dienowych o działaniu podobnym do DDT; chlordan bywa również stosowany jako herbicyd.

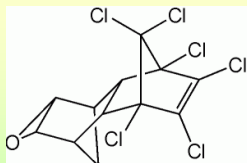


8

## Dieldryna

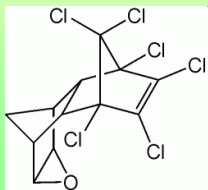
1,2,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalene

syntetyczny insektycyd chlorowcoorganiczny. W środowisku lub we wnętrzu organizmu dieldryna powstaje po szybkim rozpadzie aldryny i ma do niej podobną strukturę chemiczną. Jest ona trwała w środowisku i ulega bioakumulacji.



## Endryna $C_{12}H_8Cl_6O$

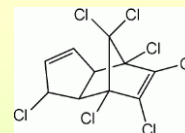
Insektycyd używany przy uprawach bawełny, kukurydzy i ryżu



9

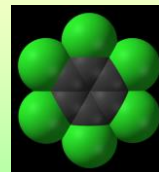
## Cheptachlor $C_{10}H_5Cl_7$

Insektycyd podobny do chlordanu



## Heksachlorobenzen, perchlorobenzen $C_6Cl_6$

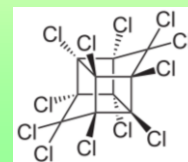
Używany jako fungicyd



## Mireks - Perchloropentacyclodecane

$C_{10}Cl_{12}$

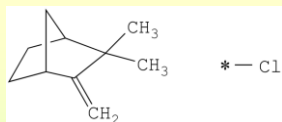
Insektycyd



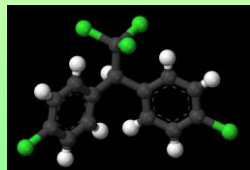
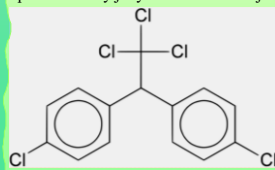
10

## Toksafen $C_{10}H_{10}Cl_8$

Używany był jako insektycyd



**Dichlorodifenylotrichloroetan (DDT)** dwuchlorodwufenylotrójchloroetan, 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenyl)etan). Syntezę DDT przeprowadził po raz pierwszy w 1874 austriacki chemik Othmar Zeidler. Właściwości owadobójcze tego związku odkrył Szwajcar Paul Müller, za co otrzymał Nagrodę Nobla w 1948 r. DDT znany jest pod nazwą handlową *Azotox*, *Diox*, *Tritox* - środek owadobójczy. DDT uznano za skuteczny insektycyd w latach 30-rych XX wieku. DDT jest obecnie produkowany jedynie w dwóch krajach - w Chinach i Indiach.



11

W latach minionych wytwarzano w Polsce jedynie DDT, który został wycofany z produkcji i użytkowania.

Z substancji nie objętych Konwencją pentachlorofenol wycofany został przed kilkoma laty z produkcji.

Natomiast Aldryna, Chlordan, Dieldryna, Endryna, Heptachlor, Heksachlorobenzen, Mireks, Toksafen i polichlorowane bifenyle nigdy nie były w Polsce produkowane.

12

**Przykładowe wielkości emisji PCDD/F [g TEQ] i PCB [kg]**

Kraj	TZO	Rok										
		1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Austria	PCDD/F	166,1	138,8	74,35	68,97	60,51	67,41	59,81	60,32	55,99	51,51	49,21
	PCB											
Belgia	PCDD/F	448,0				447,6	437,5	108,1	122,8	122,9	126,2	
	PCB											
Bułgaria	PCDD/F	554,2					456,0	340,0	309,6	288,4	243,3	232,5
	PCB	258,4					382,2	381,7	227,0	252,8	247,4	228,5
Czechy	PCDD/F	1252	1220	1220	1140	1135	1135	921,3	830,2	766,7	648,2	743,8
	PCB	772,9	722,0	741,3	643,6	629,8	623,9	524,5	447,9	457,7	483,4	474,1
Dania	PCDD/F						15	14	21	20	95	1808
	PCB											
Flandria	PCDD/F	30	33,2	31,2	31,9	32,7	33,8	31,7	32	31,32	32,2	30,69
	PCB						1100	1200				
Francja	PCDD/F	1871	1642	1608	2024	2025	1623	1613	1153	1023	707	570
	PCB	61	68	67	67	64	69	60	50	50	46	42
Holandia	PCDD/F	811		585		343	66,57	60,7	55,3	43,99	34,8	
	PCB	9		0,253		0,283	0,033					
Litwa	PCDD/F								5,620	5,970	5,020	4,377
	PCB								12,45	14,20	12,69	10,75
Niemcy	PCDD/F	1198										
	PCB	437,9				30894	309					
Norwegia	PCDD/F	129,8	98,37	95,18	95,61	94,33	70,92	50,13	42,51	35,33	39,67	34,12
	PCB											
Polska	PCDD/F	529,1	535,4	577,1	591,8	529,5	524,5	484,2	439,5	381,3	381,1	333,4
	PCB	2425	2387	2322	2348	2330	2323	2348	2342	2253	2331	2265
Słowacja	PCDD/F	189,4					158,9		124,6	138,1	128,8	143,5
	PCB	163,5					138,1		127,4	138,6	136,2	125,9
Węgry	PCDD/F	156,8	150,9	126,1	121,8	104,1	116,5	108,2	103,3	93,84	92,84	90,83
	PCB	134,9	119,6	107,8	106,4	104,5	101,1	98,79	95,60	92,18	93,02	88,29
Włochy	PCDD/F	2172	1152	1126	1077	988,9	856,4	623,9	420,0	393,1	377,4	347,2
	PCB	7123	6244	6048	5554	4993	4439	3895	3395	2894	2217	1706

TEQ =  $\sum (m \times \text{TEF})$     TEF toxicity equivalent factor    TEQ - toxicity equivalent quantity

13

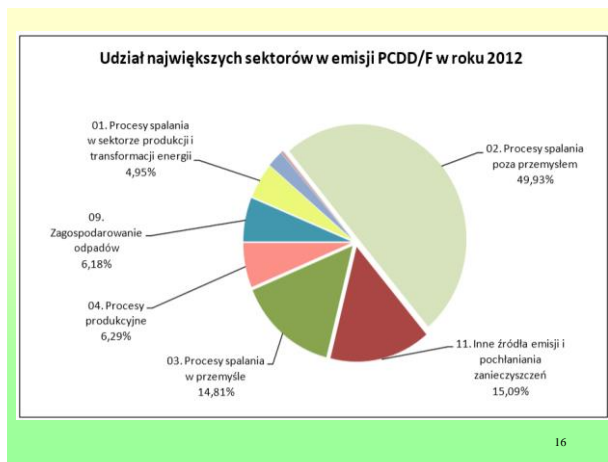
	Skala międzynarod. I-TEF	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
2,3,7,8-TCDD	1,0	1,0	1,0
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1,0	1,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,001
OCDD	0,001	0,0001	0,0003
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,05
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0003

14

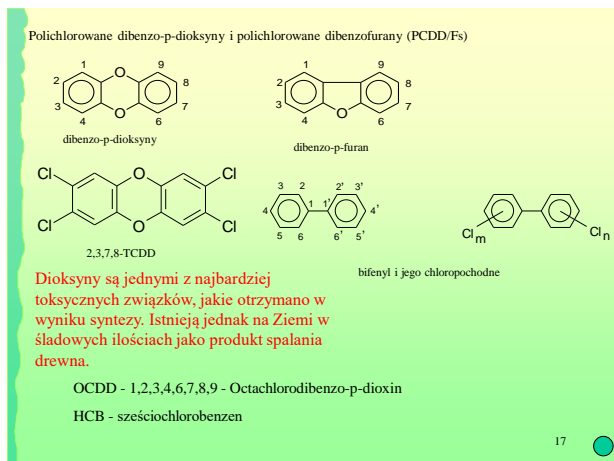
Tabela 2-9. Emisja dioksyn i furanów w latach 2011 i 2012.

Źródło emisji	Emisja dioksan i furanów (g I-TEQ)	
	2011	2012
<b>Razem</b>	275,6	277,6
01. Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii	12,3	13,7
02. Procesy spalania poza przemysłem	136,2	138,6
03. Procesy spalania w przemyśle	41,5	41,1
04. Procesy produkcyjne	18,0	17,5
05. Wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych	-	-
06. Zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów	7,0	6,7
07. Transport drogowy	0,8	0,7
08. Inne pojazdy i urządzenia	0,1	0,1
09. Zagospodarowanie odpadów	16,9	17,2
10. Rolnictwo	0,1	0,1
11. Inne źródła emisji i pochłaniania zanieczyszczeń	42,7	41,9

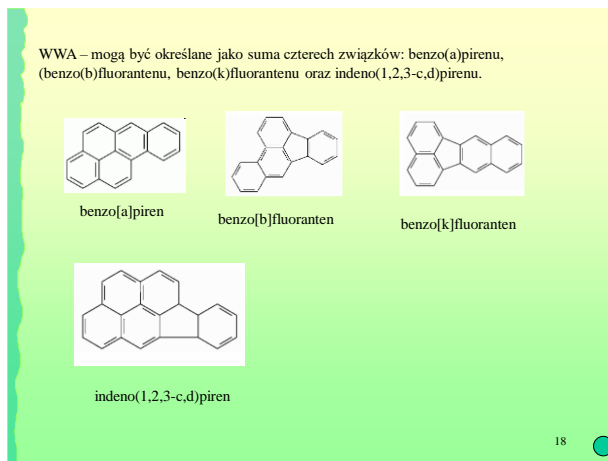
15



16



17



18

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne należą do głównej grupy związków chemicznych odpowiedzialnych za zanieczyszczenie środowiska. Ich źródłem są procesy spalania różnego rodzaju paliw do silników, ogrzewania mieszkań itp.

Istotny udział w tworzeniu WWA mają również niektóre procesy przemysłowe (np. produkcja koksu, aluminium lub przeróbka smoły węglowej) oraz naturalne czynniki, takie jak wybuch wulkanów czy wielkie pożary lasów. Dodatkowym źródłem emisji tych związków i narażenia na nie jest palenie tytoniu. WWA nie występują w środowisku w postaci pojedynczych związków – zawsze tworzą mieszaniny wieloskładnikowe

19

Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany, heksachlorobenzen i polichlorowane bifenyle tworzą się i są uwalniane w sposób niezamierzony z procesów termicznych z udziałem substancji organicznych i chloru w wyniku niepełnego spalania lub reakcji chemicznych. Względnie wysoki poziom powstawania i uwalniania tych substancji chemicznych do środowiska mogą powodować źródła przemysłowe następujących kategorii:

- spalanie odpadów, w tym spalanie współpalające odpady komunalne, niebezpieczne lub medyczne, albo osady ściekowe;
- piece cementowe spalające odpady niebezpieczne;
- produkcja masy papierniczej z zastosowaniem chloru pierwiastkowego lub substancji chemicznych wytwarzających chlor pierwiastkowy jako wybielacza;
- następujące procesy termiczne w hutnictwie: wtórna produkcja miedzi, spiekalnie w hutnictwie żelaza i stali, wtórna produkcja aluminium, wtórna produkcja cynku.

20

19

20

- piece cementowe spalające odpady niebezpieczne
- wtórna produkcja miedzi
- spiekalnie w hutnictwie żelaza i stali
- wtórna produkcja aluminium
- wtórna produkcja cynku
- pozostałe procesy termiczne w hutnictwie
- spalanie paliw kopalnych w kotłowniach komunalnych lub przemysłowych
- instalacje opalane drewnem i innymi rodzajami biomasy stosowanymi jako paliwa
- źródła spalania na obszarach zamieszkałych
- procesy produkcji substancji chemicznych uwalniających w sposób niezamierzony trwale zanieczyszczenia organiczne, zwłaszcza produkcja chlorofenoli i chloranilu
- pojazdy silnikowe, zwłaszcza spalające benzynę ołowiovą
- barwienie (chloranilem) i wykańczanie (ługowanie) tkanin i skór wyprawionych
- rafinerie przerabiające oleje odpadowe
- wytłewanie kabli miedzianych
- produkcja celulozy i papieru z zastosowaniem chloru pierwiastkowego lub substancji chemicznych zawierających chlor i uwalniających go w procesach bielenia celulozy i papieru

Chloranil jest używany jako fungicyd oraz jako utleniacz przy syntezach organicznych, szczególnie produkcji półproduktów do wytwarzania barwników.



21

Podstawowe właściwości PCDD/Fs – trwałość, lipofilowość powodują silną sorpcję PCDD/Fs na glebie i pyłach zwieszonych oraz słabą biodegradację, a w związku z tym kumulację PCDD/Fs w osadach dennych, osadach ściekowych i biokumulacja w organizmach wodnych i ziemnych (tkance tłuszczowej) – głównie izomerów tetra-, penta-, hexa- hepta i okta.

PCDD/Fs ulegają utlenieniu dopiero w ostrych warunkach, w wysokiej temperaturze – powyżej 850°C. Znalazło to zastosowanie w procesach destrukcji termicznej odpadów, gdzie wysoka temperatura i nadmiar tlenu sprzyja obniżaniu emisji dioksyn do atmosfery. Duże znaczenie, zarówno przy formowaniu się dioksyn w procesach termicznych, jak i przy ich termicznej destrukcji mają katalizatory. Do katalizatorów wspomagających powstawanie PCDD/Fs zaliczyć możemy jony miedzi(II), żelaza(III), ołowiu(II) i cynku, a do katalizatorów przyspieszających ich rozkład związki chromu lub tytanu.

**Lipofilowość** - to skłonność cząsteczek chemicznych do rozpuszczania się w tłuszczach, olejach

22

22

Oprócz mechanizmu destrukcji termicznej w wysokich temperaturach, innym znanym mechanizmem jest rozkład fotochemiczny przy pomocy promieniowania ultrafioletowego. Proces ten może mieć znaczenie w obniżaniu stężenia PCDD/Fs obecnych w powietrzu atmosferycznym, jak i zalegających w zapadliskach ekosystemu, jako że dioksyny mogą ulegać fotolizie w fazie gazowej, w roztworach, jak i w formie zaadsorbowanej na powierzchni ciał stałych, w czasie ekspozycji na niektóre długości fali obecne w promieniowaniu słonecznym. O ile jednak rozkład termiczny zachodzi do związków prostych, o tyle degradacja fotolityczna to głównie reakcje odszczepienia chloru (dechlorowania), czyli przemiana wyżej chlorowanych do niżej chlorowanych. Obserwacje degradacji zarówno w naturalnym świetle słonecznym, jak i w lampach rtęciowych wykazały, że wyżej chlorowane pochodne są bardziej wrażliwe na fotodegradację niż niżej chlorowane, a PCDDs są nieznacznie bardziej stabilne niż PCDFs. Oba efekty są lepiej widoczne dla rzeczywistego światła słonecznego.

23

23

Badania toksyczności na zwierzętach laboratoryjnych wykazały, że 2,3,7,8 TCDD jest jedną z najsilniejszych trucizn. Dawki letalne wprowadzone wraz z pożywieniem były zmienne w szerokich granicach, w zależności od gatunku zwierzęcia i czasu ekspozycji. Dla świnki morskiej LD<sub>50</sub> wynosiło 0,6 µg/kg, szczura 25 µg/kg, małpy *Macaca* 70 µg/kg, chomika 5 000 µg/kg.

Dla kilku przedstawicieli WWA określono wartości DL<sub>50</sub> odnoszące się do efektu letalnego W zależności od rodzaju substancji, gatunku zwierzęcia i drogi podania, dawki DL<sub>50</sub> wynosiły od 320 do 5000 mg/kg m.c.

Toksyczność cyjanku potasu (KCN) (LD<sub>50</sub>) wynosi 2,86 mg/kg ciała

Arsenik As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LD<sub>50</sub>=35mg/kg).



24

24

## Toksyczność substancji chemicznych

Klasa	Określenie toksyczności	Przypuszczalna dawka śmiertelna dla dorosłego człowieka	
		mg/kg	Na cały organizm
I	Wyjątkowo silnie toksyczna	<5	szczypta, kilka kropli
II	Bardzo silnie toksyczna	5 - 50	ok. 1 łyżeczki
III	Silnie toksyczna	50 - 500	do 30 g
IV	Umiarkowanie toksyczna	500 - 5000	30 - 400g
V	Słabo toksyczna	5-15 g/kg	400 g - 1 kg
VI	Praktycznie nietoksyczna	>15 g/kg	> 1 kg

25

Stopień toksyczności	Nazwa	LD <sub>50</sub> (g/kg masy ciała) droga doustna; szczury	LD <sub>50</sub> (g/kg masy ciała) droga dermalna; króliki	LD <sub>50</sub> (ppm - części na milion) droga inhalacyjna; szczury	Prawdopodobna dawka śmiertelna dla dorosłego człowieka w gramach
1	Nadzwyczaj toksyczna	≤0,001	≤0,005	≤10	≈0,065
2	Bardzo toksyczna	0,05	0,043	100	4
3	Średnio toksyczna	0,5	0,34	1000	30
4	Słabo toksyczna	5,0	2,81	10 000	250
5	Praktycznie nietoksyczna	15,0	22,6	100 000	1000
6	Stosunkowo nieszkodliwa	>15,0	>22,6	>100 000	>1000

26

## Klasy toksyczności pestycydów

Klasa toksyczności	LD <sub>50</sub> [mg/kg]	Stopień zagrożenia
I	do 50	Trucizny
II	51 - 150	Trucizny
III	151 - 500	Substancje szkodliwe
IV	501 - 5000	Substancje szkodliwe
V	Powyżej 5000	Praktycznie nieszkodliwe

27

Zakres LD <sub>50</sub> (mg/kg masy ciała)	Klasa toksyczności
LD <sub>50</sub> <25	Bardzo toksyczna
25 < LD <sub>50</sub> <200	Toksyczna
200 < LD <sub>50</sub> <2000	Szkodliwa
2000 < LD <sub>50</sub>	Nie klasyfikowana

28

W oparciu o dane z przypadku konsumpcji oleju skażonego PCDF określono ilość PCDF nie powodującą negatywnych skutków. Wynosiła ona 19 ng 2,3,4,7,8 PeCDF na kg wagi ciała (1,9 ng I-TEQ/kg).

Oszacowanie ryzyka zachorowania na raka, dla spalarni odpadów miejskich w Mediolanie o wydajności 1 000 Mg/rok wskazało, że dla obszaru 40x40 km, zamieszkałego przez 3,6 mln. osób, średnie ryzyko wynosi 0,36 (przy emisji 5ng I-TEQ/m<sup>3</sup>) lub 0,01 (przy emisji 0,1ng I-TEQ/m<sup>3</sup>). Wartości te odpowiadają odpowiednio 0,005 i 0,00014 prawdopodobnym dodatkowym przypadkom raka w roku wśród całej zamieszkującej ten teren populacji.

$$m \rightarrow 10^{-3} \quad \mu \rightarrow 10^{-6} \quad n \rightarrow 10^{-9} \quad p \rightarrow 10^{-12}$$

29

Jedną z podstawowych metod ograniczania tworzenia się PCDD/PCDF jest prawidłowe prowadzenie procesu spalania tak, aby w miarę możliwości przebiegało ono w sposób całkowity, a warunki spalania były w miarę możliwości jednorodne w całej komorze spalania oraz aby gazy odlotowe o składzie podanym na tworzenie się dioksyn pozostawały, po wyjściu z paleniska, jak najkrócej w zakresie temperatur 200–450°C.

Czynnikiem równorzędnym z warunkami spalania jest unikanie organicznych związków chloru w surowcu, poddawanym spalaniu lub obróbce w wysokich temperaturach. Dotyczy to oczywiście również trwałych chloroorganicznych pestycydów, których pozostałości można znaleźć w masie organicznej spalanych paliw roślinnych jako pozostałości lub zanieczyszczenia.

30

## Procesy oczyszczania gazów odlotowych



### Odpylanie

Mechaniczne usuwanie cząstek stałych ze spalin



### Odsiarczanie

Chemiczne metody polegające na usuwaniu siarki z paliwa lub tlenków siarki ze spalin



### Odazotowywanie

Chemiczne usuwanie tlenków azotu ze spalin (lub zmiany w sposobie spalania/paliwie zmniejszające ilość powstających tlenków azotu)

31

31

## Odsiarczanie węgla.

Stosowane w warunkach przemysłowych sposoby odsiarczania węgla opierają się na wzbogacaniu grawitacyjnym. Jeśli siarka jest związana głównie ze skałą płonną, to można razem z nią odprowadzić ok. 60 % siarki całkowitej, w tym przypadku odsiarczanie odbywa się równocześnie ze wzbogacaniem węgla. Jeżeli siarka związana jest głównie z masą węglową, z odpadami odprowadza się ok. 5 % siarki. Aby taki węgiel odsiarczyć należy koncentrat skruszyć do uziarnienia, przy którym jest oddziela się piryt i skruszony materiał poddać procesom odsiarczania. Jeżeli węgiel odznacza się podwyższoną zawartością siarki, to w procesie wzbogacania można uzyskać koncentraty o zawartości popiołu poniżej 10 % i ok. 0,9 % siarki całkowitej.

32

32

Podczas wzbogacania grawitacyjnego nie ma możliwości całkowitego usunięcia siarki z węgla. Z tego powodu prowadzi się badania nad innymi metodami odsiarczania węgla:

proces chemicznego usuwania siarki polegający na ługowaniu jej z węgla w środowisku kwaśnym lub zasadowym przy podwyższonej temperaturze a często także pod ciśnieniem,

metody mikrobiologiczne polegające na ługowaniu siarki w środowisku kwaśnym w obecności mikroorganizmów,

metody termiczne - powolna piroliza węgla w temperaturze 400 – 1000 °C pod wpływem, której następuje redukcja pirytu oraz uwolnienie siarki z połączeń organicznych,

separacja magnetyczna - metoda mało efektywna ze względu na niską podatność magnetyczną pirytu,

Problemem z przemysłowym zastosowaniem tych metod są wysokie koszty.

33

33

## Odsiarczanie spalin

### Odpadowe

Powstaje odpad zawierający wydzieloną siarkę

### Regeneracyjne

Z odzyskiem siarki w postaci produktów handlowych

### Mokre

W wyniku kontaktu spalin z cieczą przed skierowaniem ich do kominia następuje schłodzenie gazów. W gazach odlotowych do kominia pozostaje zawsze pewna ilość ditlenku siarki, który w tych warunkach łatwo utlenia się do SO<sub>3</sub>. SO<sub>3</sub> szybko reaguje z parą wodną i tworzy się kwas siarkowy. Jest on silnie korozyjny i wymusza konieczność stosowania specjalnych materiałów do budowy kominia. Aby uniknąć wykraplania kwasu w kominie trzeba podgrzewać gazy odlotowe powyżej punktu rosy kwasu siarkowego, co znacznie podwyższa koszty oczyszczania

### Suche

Stosuje się stałe sorbenty (mała efektywność i małe prędkości gazu, duże straty sorbentu podczas regeneracji)

34

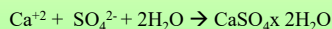
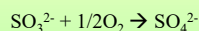
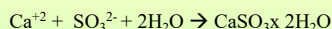
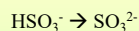
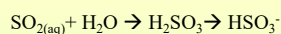
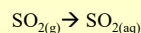
34

## Metoda mokra wapienna

Metoda ta polega na przemywaniu spalin wodną zawiesiną wapna lub kamienia wapiennego w wieży absorpcyjnej, tworząc w efekcie siarczyn wapnia CaSO<sub>3</sub>. Dodatkowe natlenienie CaSO<sub>3</sub> powoduje jego konwersję do CaSO<sub>4</sub>, który po wytrąceniu z roztworu zostaje poddany obróbce (przemywanie oraz odwodnienie) tworząc w efekcie gips (CaSO<sub>4</sub> x 2H<sub>2</sub>O). Mączka kamienia wapiennego lub wapna palonego jest wstępnie przygotowana w formie zawiesiny wodnej w odpowiedniej instalacji. Za pomocą pomp jest następnie przetłaczana do absorbera. Specjalny układ pomp cyrkulacyjnych, rurociągów i systemu dysz zapewnia intensywne przemywanie spalin wewnątrz kolumny absorpcyjnej.

35

35



**Gips** - minerał, uwodniony siarczan(VI) wapnia CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. W wyniku ogrzewania traci częściowo wodę, przechodząc w temperaturze 120-130 °C w gips palony CaSO<sub>4</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O, będący materiałem zaprawowym, ponieważ łatwo pobiera wodę i twardnieje. Gips budowlany (półwodny) otrzymuje się w wyniku wyprażania gipsu w temperaturze 150-185 °C.

36

## Elektrownia Dolna Odra, Zespół Elektrowni Dolna Odra

Instalacje odsiarczania wybudowane w elektrowni Dolna Odra pracują z zastosowaniem technologii mokrej wapiennej, przy zastosowaniu absorberów przeciwpływowych. Instalację odsiarczania spalin (IOS) można porównać do sporej fabryki. Jej podstawową funkcją jest wychwycenie ze spalin dwutlenku siarki i przekształcenie go w gips. Każdy z dwóch absorberów ma wysokość kilkunastopiętrowego budynku i w ciągu miesiąca zatrzymuje ponad 1000 ton dwutlenku siarki. Główny wentylator instalacji jest największą pompą w elektrowni. Mając wysokość piętrowego domu, przetłacza w ciągu godziny 1,8 mln m<sup>3</sup> spalin. W ciągu roku obie instalacje odsiarczania zużywają około 40 tysięcy ton mączki kamienia wapiennego.

Powstałe w procesie odsiarczania ścieki (miesięcznie powstaje ich około 10 tys. m<sup>3</sup>), oczyszczane są we własnej, mechaniczno-chemicznej oczyszczalni, obsługującej obie IOS.



37

37

## Odazotowywanie

Tlenki azotu – NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O

sposób rozmieszczenia palników, kształt komory paleniskowej  
obniżanie temperatury jądra płomienia, zmniejszanie zawartości tlenu w strefie spalania, skracanie czasu przebywania spalin w strefie panowania wysokich temperatur

### Metody odazotowywania spalin

SCR (*selective catalytic reduction*) - selektywna redukcja katalityczna

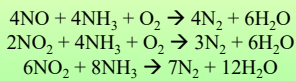
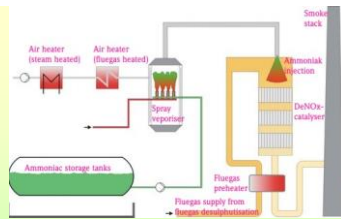
SNCR (*selective noncatalytic reduction*) - selektywna redukcja niekatalityczna

38

38

## Metoda SCR

Redukcja tlenków azotu za pomocą amoniaku w obecności katalizatora



Katalizatory: tlenki tytanu (TiO<sub>2</sub>), wanadu (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), wolframu (WO<sub>3</sub>) lub molibdenu (MoO<sub>3</sub>).

Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.: Energetyka a ochrona środowiska. WNT, Warszawa 1994. 39

39

## Metoda SNCR

Amoniak reaguje z tlenkami azotu w temperaturze 800-1000 °C bez katalizatora, dając azot i wodę.

W innym zakresie temperatur reakcja zachodzi bardzo powoli i amoniak przedostaje się do kominia.

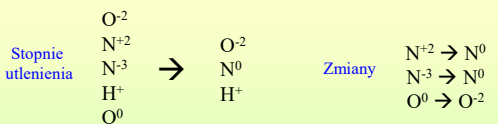
Jednym ze sposobów zmniejszania emisji tlenków azotu jest wprowadzanie do spalin kotłowych ozonu jako utleniacza.

Innym sposobem jest napromieniowywanie spalin wiązką elektronów. Powstałe, w tych warunkach, wolne rodniki reagują z NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> tworząc azotan amonu - NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> i siarczan amonu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

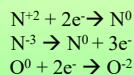
40

40

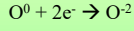
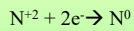
## (NO; NH<sub>3</sub>; O<sub>2</sub>) → (N<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O)



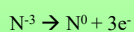
Przemieszczenie elektronów



Redukcja



Utlenianie



Utleniacze



Reduktor



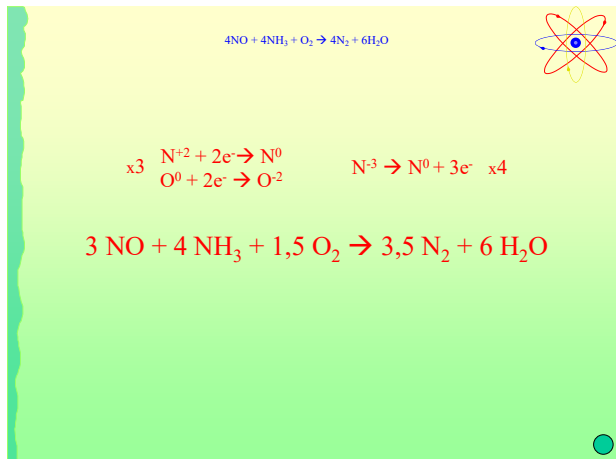
Bilans ilości elektronów:

pobrane (redukcja) = oddane (utlenianie) (utleniacz) (reduktor)

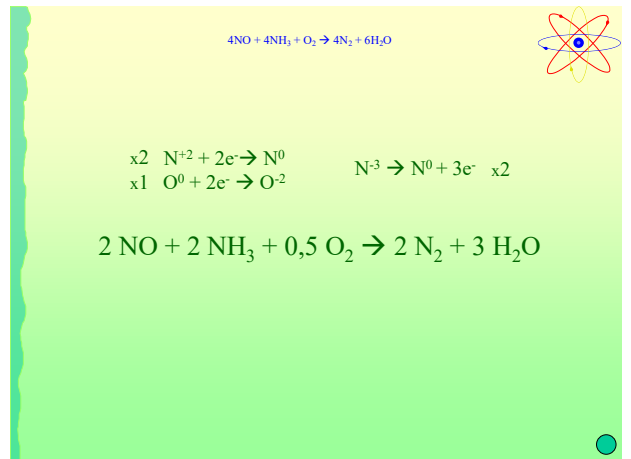


41

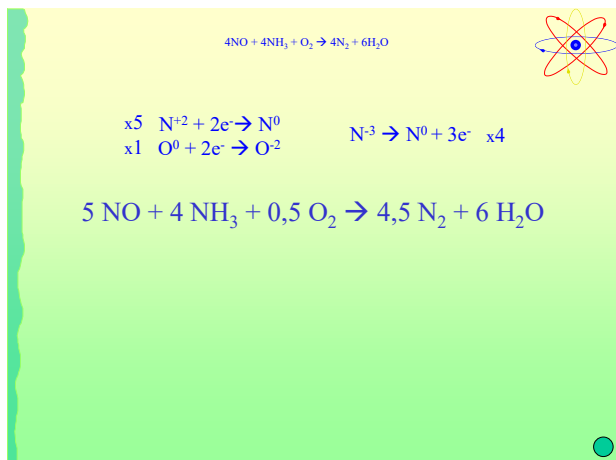
42



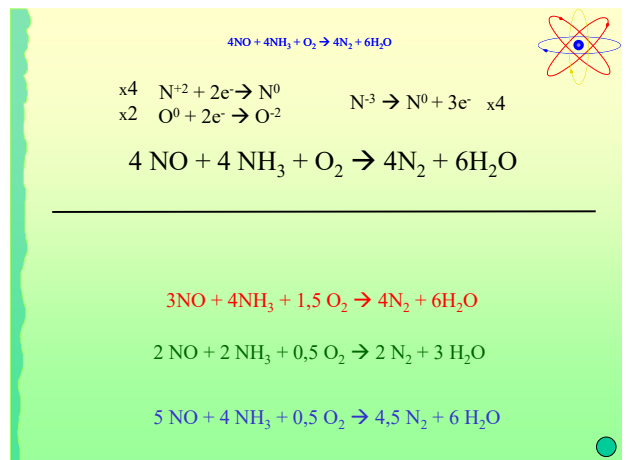
43



44

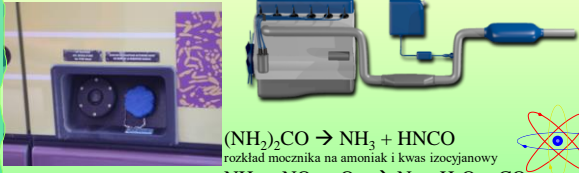


45



46


**AdBlue** - nazwa handlowa 32,5% wysokiej czystości wodnego roztworu mocznika. AdBlue to zarejestrowany znak towarowy. Produkt stosowany w branży motoryzacyjnej jako reduktor w celu rozłożenia w katalizatorze SCR szkodliwych dla środowiska tlenków azotu. W technologii SCR AdBlue jest kierowany pod wysokim ciśnieniem na strumień spalin w katalizatorze, gdzie zachodzi redukcja szkodliwych dla atmosfery tlenków azotu na azot (w postaci dwuatomowych cząsteczek) oraz wodę.



$(\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$   
rozkład mocznika na amoniak i kwas izocyjanowy


$\text{NH}_3 + \text{NO}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
redukcja z udziałem amoniaku

$\text{HNCO} + \text{NO}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
redukcja z udziałem kwasu izocyjanowego



47

47



AdBlue znalazło zastosowanie w systemach SCR w przemyśle motoryzacyjnym w związku z nowymi legislacjami unijnymi regulującymi normy emisji spalin w silnikach Diesla. Od 1 października 2006 roku samochody o tonażu powyżej 3,5 tony obowiązują normy redukcji emisji spalin *EURO 4*, a od 1 października 2009 - *Euro 5*. Zgodnie z normą *EURO 5*, emisja szkodliwych tlenków azotu została zredukowana o 60%, a cząstek stałych (*PM*) o co najmniej 80%. Od 1 września 2014 roku od wszystkich nowych pojazdów ciężarowych i osobowych z silnikami Diesla wymagane będzie spełnienie *EURO 6*, gdzie dopuszczalna emisja tlenków azotu wynosi 80 mg/km (*EURO 5* - 180 mg/km). Od 1 września 2015 r. będzie dotyczyć także rejestracji oraz sprzedaży nowych pojazdów.

48

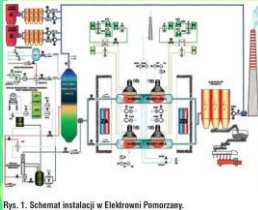
48



### Usuwanie SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> przy użyciu wiązki elektronów

#### Elektrownia Pomorzany w Szczecinie, Zespół Elektrowni Dolna Odra

Technologia została wdrożona w skali przemysłowej na terenie Elektrowni Pomorzany w Szczecinie, należącej do Zespołu Elektrowni Dolna Odra. Należy zaznaczyć, że jest to pierwszy tego typu obiekt na świecie.

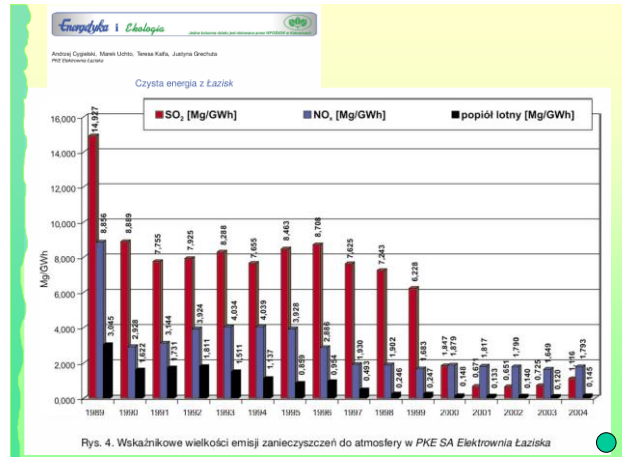


Rys. 1. Schemat instalacji w Elektrowni Pomorzany.

Istotą oczyszczania spalin z tlenków siarki i azotu jest utlenienie SO<sub>2</sub> i NO odpowiednio do SO<sub>3</sub> i NO<sub>2</sub>, a następnie w reakcji z parą wodną i amoniakiem wytworzenie aerozolu siarczanu i azotanu amonu, który może być wydzielony w tradycyjnym odpylaczu i zużyty jako nawóz sztuczny. Akceleratorzy zainstalowane w komorach reakcyjnych mają za zadanie dostarczenie energii niezbędnej do przebiegu procesu.

49

49



50