

December 31, 2001

Ocena składu gazów odlotowych z procesów spopielania odpadów niebezpiecznych pod kątem trudności oczyszczania i toksyczności

Robert Oleniacz

Robert Oleniacz*

Ocena składu gazów odlotowych z procesów spielania odpadów niebezpiecznych pod kątem trudności oczyszczania i toksyczności**

1. Wstęp

Procesy spielania odpadów niebezpiecznych, w tym ich bezpośredniego spalania, wiążą się z emisją toksycznych substancji do powietrza atmosferycznego. Ostateczny skład emitowanych gazów jest wypadkową ilości zanieczyszczeń powstających i unoszonych z danego procesu oraz skuteczności działania zastosowanego systemu oczyszczania gazów odlotowych. Sprawność oczyszczania gazów odlotowych w danym systemie jest z reguły wielkością skończoną, choć może ona podlegać pewnym wahaniom w związku ze: zmianami parametrów termicznych, strumienia objętości i składu gazów (w tym zakresu występowania stężeń poszczególnych substancji) oraz nieoptymalną pracą urządzeń zastosowanych do oczyszczania tych gazów (nieprawidłowe parametry roztworów absorpcyjnych, zużycie sorbentów stałych, przebicie lub zatkanie filtrów, korozja i ogólne wyeksploatowanie się urządzeń oraz innego typu zakłócenia w ich pracy). Przy ustabilizowanej pracy systemu oczyszczania gazów odlotowych najbardziej istotne wahania ilości zanieczyszczeń emitowanych do powietrza wynikają więc głównie ze zmienności składu gazów surowych (nieoczyszczonych) powstających w danym procesie. Zatem wstępna ocena składu gazów surowych unoszonych z procesów spielania określonych rodzajów odpadów niebezpiecznych prowadzonych w danych instalacjach i na stanowiskach badawczych może okazać się bardzo przydatna zarówno przy doborze optymalnego systemu ich oczyszczania [8], jak i prognozie ilości zanieczyszczeń emitowanych do powietrza. Może ona w szczególności prowadzić

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska

** Praca została wykonana w ramach badań własnych AGH nr 10.10.150.490

do określenia stopnia trudności związanego z oczyszczeniem gazów odlotowych do poziomu nie powodującego przekroczeń dopuszczalnych stężeń w gazach emitowanych do powietrza.

W przypadku istniejących instalacji pewien problem stanowi także ogólna ocena toksyczności odprowadzanych gazów (surowych i oczyszczonych), gdyż na tę toksyczność składa się obecność wielu szkodliwych substancji, dla których określone są różne wartości normatywne, ograniczające ich zawartość w gazach emitowanych do powietrza. Stworzenie ujednoliconego kryterium, pozwalającego na ocenę toksyczności odprowadzanych gazów umożliwiłoby m.in. prowadzenie bezpośrednich porównań pod tym względem różnych rodzajów odpadów niebezpiecznych spalanych w danej instalacji lub tych samych rodzajów odpadów spalanych w różnych instalacjach.

Stosowanie łącznego zastępczego wskaźnika toksyczności TET (*Total Equivalent Toxicity*) w odniesieniu do procesu spalania odpadów zaproponował już Wandrasz [10, 11]. Wskaźnik ten uwzględnia wszystkie strumienie substancji toksycznych opuszczające dany proces (popiół, ścieki, emitowane spaliny) i określa ich całkowitą emisję zastępczą w przeliczeniu na składnik o znanej toksyczności. Uwzględnianie wszystkich produktów procesu spalania (spopielania) odpadów powoduje, że łączny zastępczy wskaźnik toksyczności TET w silny sposób uzależniony jest od zawartości w unieszkodliwianych odpadach popiołu ogółem i metali ciężkich oraz siarki, chloru czy fluoru. Może to powodować, że te same odpady spopielane w różnych instalacjach będą miały zbliżoną wartość wskaźnika TET. Zupełnie inne zagrożenia wiążą się ponadto z emisją niektórych metali ciężkich do powietrza niż z ich trwałym związaniem w popiele lub żużlu (np. w procesie wiotryfikacji), tymczasem stałe, ciekłe i gazowe produkty procesu są tutaj traktowane w sposób równorzędny. Biorąc powyższe pod uwagę, sensowne wydaje się ograniczenie stosowania wskaźnika TET do takich substancji, jak całkowity węgiel organiczny czy PCDD/Fs, których zawartość we wszystkich produktach procesu powinna zmierzać do zera.

2. Ocena trudności oczyszczania gazów odlotowych z wybranych substancji

Systemy oczyszczania gazów odlotowych ze spalania (spopielania) odpadów niebezpiecznych projektuje się głównie pod kątem usunięcia pyłu i zawartych w nim metali ciężkich, metali i ich związków występujących w fazie lotnej oraz takich zanieczyszczeń gazowych, jak: dwutlenek siarki (SO_2), chlorowodór (HCl) czy fluorowodór (HF). Przy okazji realizacji procesu odpylania i usuwania kwaśnych zanieczyszczeń gazowych oraz par metali i ich związków (zwłaszcza w systemach mokrych) częściowo zatrzymywane są również toksyczne związki organiczne za-

adsorbowane na powierzchni pyłów i występujące w fazie gazowej, w tym polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany (PCDD/Fs) oraz produkty niezupełnego spalania (w tym CO). Gdy jednak istnieje niebezpieczeństwo, że w gazach odlotowych z procesu spalania danych odpadów – pomimo np. zastosowania ich dopalania oraz szokowego schłodzenia – mogą występować zbyt wysokie stężenia toksycznych związków organicznych (w tym PCDD/Fs), instalację oczyszczania gazów odlotowych wyposaża się dodatkowo w końcowy filtr z węgla aktywnego (tzw. pilotowy) lub instalację do katalitycznego odchlorowania PCDD/Fs [7].

Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej 2000/76/EC z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów, dla wszystkich procesów termicznego przekształcania odpadów, w których podlegają one spopieleniu, wprowadzone zostały dodatkowo normy emisji tlenków azotu (NO_x) jako NO i NO_2 w przeliczeniu na NO_2 , wzorując się na przepisach obowiązujących w Niemczech już od ponad 10 lat (17.BImSchV'90). Najostrzejsza dopuszczalna zawartość w emitowanych gazach NO_x (200 mg/m^3 dla stężeń średnich 24-godzinnych) obowiązywać będzie w przypadku nowych spalarni i instalacji istniejących o wydajności powyżej 6 ton/h (tab. 1) [4].

Tabela 1. Graniczne wartości stężeń zanieczyszczeń powietrza dla gazów emitowanych z procesów spalania odpadów (zgodnie z Dyrektywą 2000/76/EC) [4]

Nazwa substancji	Stężenie dopuszczalne S_d ^{a)}	Czas uśredniania
Pył całkowity	10 mg/m^3	24 godziny
Kadm i tal oraz ich związki wyrażone jako Cd i Tl (łącznie)	$0,05 \text{ mg/m}^3$	30 minut + 8 godzin
Rtęć i jej związki wyrażone jako Hg	$0,05 \text{ mg/m}^3$	30 minut + 8 godzin
Antymon, arsen, ołów, chrom, kobalt, miedź, mangan, nikiel, wanad i cyna oraz ich związki wyrażone jako Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn (łącznie)	$0,5 \text{ mg/m}^3$	30 minut + 8 godzin
Chlorowodór (HCl)	10 mg/m^3	24 godziny
Fluorowodór (HF)	1 mg/m^3	24 godziny
Dwutlenek siarki (SO_2)	50 mg/m^3	24 godziny
Tlenek i dwutlenek azotu (NO i NO_2 w przeliczeniu na NO_2)	200 mg/m^3 ^{b)}	24 godziny
	400 mg/m^3 ^{c)}	24 godziny
Tlenek węgla (CO)	50 mg/m^3	24 godziny
Lotne związki organiczne w przeliczeniu na całkowity węgiel organiczny (C_{org})	10 mg/m^3	24 godziny
Dioksyny i furany (PCDD/Fs)	$0,1 \text{ ng/m}^3$ ^{d)}	6 + 8 godzin

a) w gazie suchym w warunkach termicznych: 273 K i 101,3 kPa w przeliczeniu na 11% tlenu

b) wartość obowiązująca dla istniejących spalarni o nominalnym obciążeniu powyżej 6 ton/h i dla nowych spalarni (w myśl Dyrektywy 2000/76/EC)

c) wartość obowiązująca dla istniejących spalarni o nominalnym obciążeniu 6 ton/h lub mniejszym

d) w odniesieniu do poziomu toksyczności TE w myśl Dyrektywy 2000/76/EC

Ustanowiono wprowadzić szereg wyjątków i okresów przejściowych dla obiektów istniejących (nawet do 2010 r.), a w przypadku instalacji spalających tylko odpady niebezpieczne – także dla obiektów nowych, dla których normy emisji NO_x mają obowiązywać od 1 stycznia 2007 r. (o ile wcześniej nie zostaną wprowadzone w życie przez państwa członkowskie Unii Europejskiej). Nie zmienia to jednak faktu, że wszystkie nowe spalarnie i niektóre istniejące w ciągu najbliższych kilku lat będą musiały być już projektowane lub zmodernizowane z uwzględnieniem potrzeby ograniczenia emisji NO_x . W wielu przypadkach nie będzie to możliwe bez zastosowania selektywnej katalitycznej metody redukcji tlenków azotu, której koszt jest bardzo wysoki.

Jeśli chodzi o normy emisji zanieczyszczeń powietrza ze spalarni odpadów niebezpiecznych, to nowa dyrektywa nie różni się od poprzednich regulacji prawnych (Dyrektywy Rady 94/67/EC z dnia 16 grudnia 1994 r. [3]) w zakresie pozostałych substancji emitowanych do powietrza. Te same wartości dopuszczalne będą także obowiązywały dla procesów spalania pozostałych rodzajów odpadów (w tym komunalnych), przez co zdecydowanie głębsze w tym względzie zmiany dotyczą m.in. spalarni odpadów komunalnych, w przypadku których obecnie obowiązujące przepisy (Dyrektywy 89/369/EEC [1] i 89/429/EEC [2]) były bardzo liberalne. Konkretnie normy emisji wprowadzono również dla procesów współspalania odpadów i paliw tradycyjnych w piecach cementowych, energetyce i innych sektorach przemysłu.

Nowa dyrektywa ma ostatecznie zastąpić dotychczas obowiązujące dyrektywy (94/67/EC, 89/369/EEC i 89/429/EEC) począwszy od 28 grudnia 2005 r., choć będzie już obowiązywała dla nowych obiektów termicznego przekształcania odpadów, które zaczną funkcjonować po 27 grudnia 2002 r. lub po 27 grudnia 2003 r. (o ile zgoda na ich funkcjonowanie nie zostanie wydana przed 28 grudnia 2002 r.) bądź po 27 grudnia 2004 r. (w specjalnych przypadkach) [4].

W oparciu o znajomość zakresu występowania stężeń poszczególnych substancji w gazach unoszonych z procesu spopielenia danych rodzajów odpadów niebezpiecznych w określonej instalacji można wstępnie sklasyfikować te substancje pod kątem stopnia trudności ich usunięcia z gazów odlotowych do poziomu dopuszczalnego do wprowadzania do powietrza. Przy czym – przez usunięcie danych substancji z gazów odlotowych rozumie się tutaj nie tylko ich zatrzymanie w danym systemie zastosowanym do oczyszczania tych gazów, ale także przekształcenie w inne, mniej szkodliwe związki.

Przyjmując za punkt odniesienia wartości dopuszczalne określone dla najdłuższych okresów uśredniania (a więc najostrzejsze), które będą w przyszłości obowiązywać w Unii Europejskiej (tab. 1), przyjęto 6 przedziałów (klas) trudności usu-

wania ze spalin poszczególnych substancji (grup substancji), dla których określone są normy emisji:

- 1) klasa 0 – usuwanie nie jest konieczne (stężenia poniżej wartości dopuszczalnych),
- 2) klasa I – bardzo łatwe usuwanie (najczęściej za pomocą jednej prostej metody),
- 3) klasa II – łatwe usuwanie (za pomocą jednej średnio skutecznej metody lub kombinacji dwóch metod mniej skutecznych),
- 4) klasa III – średnio trudne usuwanie (za pomocą jednej wysoko skutecznej metody lub kombinacji kilku metod mniej skutecznych),
- 5) klasa IV – trudne usuwanie (za pomocą kombinacji jednej wysoko skutecznej i co najmniej jednej mniej skutecznej metody),
- 6) klasa V – bardzo trudne usuwanie (za pomocą kombinacji co najmniej dwóch wysoko skutecznych metod i/lub przy zastosowaniu metod specjalnych).

Wymagane skuteczności usuwania tych substancji ze spalin dla klas trudności I–V, przedstawiono w tabeli 2. Zostały one przyjęte na podstawie analizy technicznych sposobów ograniczania emisji zanieczyszczeń z procesów spalania odpadów niebezpiecznych z uwzględnieniem możliwej do uzyskania całkowitej skuteczności usuwania poszczególnych substancji przy zastosowaniu różnych metod i systemów oczyszczania gazów odlotowych spotykanych w praktyce [7, 8].

Tabela 2. Wymagane skuteczności usuwania ze spalin wybranych substancji dla przyjętych klas trudności oczyszczania gazów odlotowych, %

Rodzaj substancji	Klasa trudności oczyszczania				
	I	II	III	IV	V
Pył ogółem	< 90	< 98	< 99,5	< 99,9	99,9
Cd i Tl (łącznie)	< 70	< 90	< 96	< 99	99
Hg	< 50	< 75	< 90	< 98	98
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn (łącznie)	< 90	< 98	< 99,5	< 99,9	99,9
SO ₂	< 60	< 80	< 95	< 99	99
HCl	< 75	< 95	< 98	< 99,5	99,5
HF	< 60	< 80	< 95	< 99	99
NO i NO ₂ (jako NO ₂)	< 20	< 30	< 60	< 90	90
CO	< 30	< 60	< 80	< 95	95
Lotne związki org. (jako C _{org})	< 50	< 80	< 95	< 99	99
PCDD/Fs ^{a)}	< 60	< 90	< 99	< 99,9	99,9

a) w odniesieniu do poziomu toksyczności TE w myśl Dyrektywy 2000/76/EC

Wraz ze zwiększającą się klasą trudności oczyszczania gazów odlotowych z procesów spalania odpadów niebezpiecznych rośnie także koszt instalacji zapewniających uzyskanie wymaganych skuteczności redukcji emisji zanieczyszczeń do powietrza. Im wyższa jest bowiem sprawność działania danych metod i urządzeń

ochrony atmosfery oraz bardziej złożony system oczyszczania gazów odlotowych, tym większe są z reguły nakłady ponoszone na ich zastosowanie. W przypadku produktów niezupełnego spalania, do których należy zaliczyć CO oraz większość związków organicznych występujących w fazie lotnej, dla osiągnięcia bardzo wysokiej skuteczności usuwania ze spalin (nawet powyżej 99,9%) wystarczyłoby zastosować dodatkowe dopalanie gazów odlotowych w dopalaczu termicznym lub termokatalitycznym. Zastosowanie tego rozwiązania na końcu systemu oczyszczania spalin nie jest jednak wskazane z uwagi na możliwość tworzenia się w tym procesie nowych ładunków zanieczyszczeń (m.in. NO_x czy PCDD/Fs), które byłyby emitowane do powietrza bez żadnych ograniczeń. Dlatego też przy określaniu klas trudności oczyszczania gazów odlotowych z CO i lotnych związków organicznych założono, że do systemu oczyszczania gazów odlotowych kierowane będą spaliny poddane już ewentualnej dodatkowej obróbce termicznej w komorze dopalania spalin, zaliczonej tutaj do integralnej części procesu spalania odpadów. Stąd też w przypadku wyższych klas trudności usuwania ze spalin (III, IV i V) wymagane skuteczności oczyszczania przyjęto na stosunkowo małym poziomie, możliwym jednak do osiągnięcia za pomocą innych metod niż metody termiczne (z wykorzystaniem np. procesu absorpcji lub adsorpcji).

Tabela 3. Minimalne stężenia wybranych substancji w spalinach surowych odpowiadające przyjętym klasom trudności oczyszczania gazów odlotowych, mg/m^3 ^{a)}

Rodzaj substancji	Klasa trudności oczyszczania				
	I	II	III	IV	V
Pył ogółem	10	100	500	2000	10000
Cd i Tl (łącznie)	0,05	0,17	0,50	1,25	5
Hg	0,05	0,1	0,20	0,50	2,5
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn (łącznie)	0,5	5	25	100	500
SO_2	50	125	250	1000	5000
HCl	10	40	200	500	2000
HF	1	2,5	5	20	100
NO i NO_2 (jako NO_2)	200	250	286	500	2000
CO	50	71	125	250	1000
Lotne związki org. (jako C_{org})	10	20	50	200	1000
PCDD/Fs (w ng/m^3) ^{b)}	0,1	0,25	1,0	10	100

a) stężenie średnie w spalinach suchych, w warunkach termicznych: 273 K, 101,3 kPa, w przeliczeniu na 11% O_2 (w przypadku pyłu ogółem, SO_2 , HCl, HF, NO_x , CO i lotnych związków organicznych – średnia 24-godzinna; w przypadku metali ciężkich – wszystkie średnie z prób minimum 30-minutowych, maksimum 8-godzinnych; w przypadku PCDD/Fs – wszystkie średnie z prób minimum 6-godzinnych, maksimum 8-godzinnych)

b) w odniesieniu do poziomu toksyczności TE w myśl Dyrektywy 2000/76/EC

W tabeli 3 zamieszczono minimalne wartości stężeń wybranych substancji w spalinach surowych (przed oczyszczeniem) dla przyjętych klas trudności oczyszczania gazów odlotowych, gwarantujące spełnienie norm emisji przedstawionych w tabeli 1 przy założeniu osiągnięcia minimalnej skuteczności usuwania ze spalin na poziomie przyjętym w tabeli 2.

W przypadku klasy 0 (nie zamieszczonej w tabelach 2 i 3), z uwagi na brak konieczności dodatkowego ograniczania ilości emitowanych zanieczyszczeń, stężenia poszczególnych substancji w spalinach surowych nie mogą przekraczać wartości dopuszczalnych zestawionych w tabeli 1.

Porównanie zmierzonych lub oszacowanych ładunków zanieczyszczeń powstających w procesie spalania określonych rodzajów odpadów niebezpiecznych z danymi przedstawionymi w tabeli 3 powinno być przydatne do oceny stopnia trudności usunięcia rozpatrywanych substancji z gazów odlotowych do poziomu dopuszczalnego, obowiązującego już w przypadku większości tych substancji w krajach Unii Europejskiej. Zamieszczone dane mogą mieć także zastosowanie dla procesów spalania odpadów innych niż niebezpieczne, które obejmuje swym zakresem Dyrektywa 2000/76/EC [4].

3. Ocena toksyczności gazów odlotowych

Wprowadzone w poprzednim rozdziale pojęcie klas trudności oczyszczania gazów odlotowych z procesów spalania odpadów niebezpiecznych oraz odpowiadające im zakresy stężeń poszczególnych substancji w spalinach surowych w przybliżeniu odzwierciedlają także skalę toksyczności tych gazów, ale tylko w odniesieniu do każdej z tych substancji (grup substancji) rozpatrywanych z osobna. Nie można w ten sposób dokonać ogólnej oceny toksyczności powstających gazów. Pomimo istnienia norm emisji rozpatrywanych substancji do powietrza, nie jest możliwe – w oparciu o zwykłe porównywanie wartości pomiarowych z wartościami normatywnymi – wyciąganie bezpośrednich wniosków co do całkowitej toksyczności gazów emitowanych do powietrza, w tym porównywanie różnych instalacji czy rodzajów spalanych odpadów niebezpiecznych pod kątem stopnia zanieczyszczenia gazów odlotowych wieloma substancjami. Dlatego też opracowane zostały wskaźniki (współczynniki) określające średnią toksyczność gazów odlotowych z procesów spalania odpadów niebezpiecznych, umożliwiające zgeneralizowanie pojęcia stopnia ich zanieczyszczenia wybranymi substancjami toksycznymi. W tym celu wprowadzono pojęcie tzw. średnich współczynników toksyczności ATF (*Average Toxicity Factor*), zdefiniowanych osobno dla gazów surowych i oczyszczonych (emitowanych do powietrza atmosferycznego).

3.1. Gazy surowe (nieoczyszczone)

Kryterium oceny toksyczności gazów surowych unoszonych z procesów spopielenia odpadów niebezpiecznych zostało oparte na bezwymiarowym średnim współczynniku toksyczności ATF_u określonym następująco

$$ATF_u = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{S_{ui} \cdot p_i}{S_{di}} \quad (1)$$

gdzie: n – liczba uwzględnianych substancji (grup substancji),

S_{ui} – średnie stężenie i -tej substancji (lub grupy substancji) w suchych gazach unoszonych z procesu spopielenia odpadów niebezpiecznych (na wlocie do systemu oczyszczania gazów odlotowych) reprezentatywne dla czasów uśredniania minimum 30 minut, maksimum 24 godziny, wyrażone w mg/m^3 (a w przypadku PCDD/Fs w $ngTE/m^3$) w warunkach termicznych: 273 K, 101,3 kPa, w przeliczeniu na 11% O_2 ;

S_{di} – minimalne dopuszczalne stężenie i -tej substancji (lub grupy substancji) w gazach emitowanych do powietrza z procesów spopielenia odpadów dla czasów uśredniania minimum 30 minut, maksimum 24 godziny (zgodne z tabelą 1);

p_i – współczynnik penetracji systemu oczyszczania gazów odlotowych przez i -tą substancję (grupę substancji) przyjęty za bazowy.

Znając całkowitą skuteczność oczyszczania surowych gazów odlotowych z danej substancji η_i , wyrażoną w procentach, penetrację p_i (wielkość bezwymiarowa) można określić z zależności

$$p_i = 1 - \frac{\eta_i}{100} \quad (2)$$

Do określania średniego współczynnika toksyczności dla gazów surowych (ATF_u) proponuje się przyjąć wartości bazowe p_i wynikające z minimalnych skuteczności usuwania ze spalin przyjętych dla IV klasy trudności oczyszczania gazów odlotowych, a więc wartości granicznych, niemożliwych do osiągnięcia przy III klasie trudności oczyszczania (zob. tab. 2). Jak wynika bowiem z analizy stężeń zanieczyszczeń w gazach surowych unoszonych z instalacji najczęściej stosowanych do spopielenia różnorodnych odpadów niebezpiecznych, całkowita sprawność działania systemu oczyszczania gazów odlotowych powinna się utrzymywać co najmniej na tym właśnie poziomie (wyjątek może stanowić ewentualnie całkowita skuteczność usuwania NO_x i CO, rzadko kiedy realizowanego przy pomocy specjalnych, wysokosprawnych metod). Przyjęte bazowe wartości skuteczności η_i oraz penetracji p_i zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Skuteczność usuwania poszczególnych substancji z gazów unoszonych z procesów spalania odpadów niebezpiecznych i współczynniki penetracji przyjęte jako bazowe do określania średniego współczynnika toksyczności ATF_u

Rodzaj substancji	Skuteczność η_i , %	Penetracja p_i
Pył ogółem	99,5	0,005
Cd i Tl (łącznie)	96	0,04
Hg	90	0,1
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn (łącznie)	99,5	0,005
SO ₂	95	0,05
HCl	98	0,02
HF	95	0,05
NO i NO ₂ (jako NO ₂)	60	0,4
CO	80	0,2
Lotne związki organiczne (jako C _{org.})	95	0,05
PCDD/Fs ^{a)}	99	0,01

a) w odniesieniu do poziomu toksyczności TE w myśl Dyrektywy 2000/76/EC

Tabela 5. Wyniki obliczeń wartości cząstkowych i średnich współczynników toksyczności gazów surowych zawierających poszczególne substancje na poziomie minimalnym, przyjętym dla poszczególnych klas trudności oczyszczania gazów odlotowych

Rodzaj substancji	Minimalna wartość cząstkowa i średnia współczynnika ATF_u dla przyjętych klas trudności oczyszczania spalin				
	I	II	III	IV	V
Pył ogółem	0,005	0,05	0,25	1	5
Cd i Tl (łącznie)	0,04	0,13	0,4	1	4
Hg	0,1	0,2	0,4	1	5
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn (łącznie)	0,005	0,05	0,25	1	5
SO ₂	0,05	0,125	0,25	1	5
HCl	0,02	0,08	0,4	1	4
HF	0,05	0,125	0,25	1	5
NO i NO ₂ (jako NO ₂)	0,4	0,5	0,57	1	4
CO	0,2	0,286	0,5	1	4
Lotne związki org. (jako C _{org.})	0,05	0,1	0,25	1	5
PCDD/Fs ^{a)}	0,01	0,025	0,1	1	10
Wartość średnia (ATF_u)	0,08	0,15	0,33	1	5,1

a) w odniesieniu do poziomu toksyczności TE w myśl Dyrektywy 2000/76/EC

Przykładowo w tabeli 5 przedstawiono wartości cząstkowe współczynnika ATF_u , obliczone dla poszczególnych substancji (lub grup substancji) i średnie współczynniki toksyczności gazów surowych zawierających te substancje w ilościach zamieszczonych w tabeli 3, a więc odpowiadające minimalnym poziomom stężeń przyjętym dla poszczególnych klas trudności oczyszczania gazów odlotowych.

W oparciu o analizę uzyskiwanych wartości współczynnika ATF_u w zależności od składu gazów unoszonych z procesów spalania odpadów niebezpiecznych proponuje się przyjąć następującą interpretację opisową tego współczynnika:

- $ATF_u < 0,1$ – toksyczność bardzo mała,
- $0,1 \leq ATF_u < 0,3$ – toksyczność mała,
- $0,3 \leq ATF_u < 1,0$ – toksyczność średnia,
- $1,0 \leq ATF_u < 2,0$ – toksyczność duża,
- $ATF_u \geq 2,0$ – toksyczność bardzo duża.

Prawdopodobieństwo wystąpienia w praktyce gazów odlotowych z procesów spalania odpadów niebezpiecznych zawierających wszystkie rozpatrywane substancje w ilościach minimalnych określonych dla V klasy trudności oczyszczania jest bardzo małe. Zatem minimalną wartość współczynnika ATF_u , odpowiadającą bardzo dużej toksyczności gazów surowych przyjęto już na poziomie 2.

3.2. Gazy emitowane do atmosfery

W przypadku zanieczyszczeń emitowanych do powietrza atmosferycznego kluczową rolę zaczyna odgrywać dobór odpowiednich współczynników toksyczności dla poszczególnych substancji. Graniczne ilości zanieczyszczeń dopuszczone do wprowadzania do powietrza wraz z gazami odlotowymi z procesów spalania odpadów (tab. 1) nie zawsze bowiem odzwierciedlają rzeczywistość, względną toksyczność poszczególnych substancji, bardzo istotną w momencie, gdy trafiają one do środowiska (w tym przypadku – najpierw do powietrza atmosferycznego). Wynika to z faktu, że przy określaniu norm emisji, brano pod uwagę nie tylko toksyczność tych substancji, ale także techniczne możliwości ograniczenia ich emisji – wliczając w to zmniejszenie do minimum ilości tych substancji powstających w procesie spalania i unoszonych wraz z gazami odlotowymi oraz możliwy do osiągnięcia poziom redukcji ich stężeń w procesie oczyszczania tych gazów. Z drugiej strony, uwzględnienie rzeczywistych toksyczności rozpatrywanych substancji mogłoby doprowadzić do poprawnej oceny pracy instalacji przy bardzo wysokiej zawartości w emitowanych gazach takich związków, jak np. CO tylko dlatego, że jest on dużo mniej toksyczny niż np. SO_2 . Tymczasem zgodnie z Dyrektywą 2000/76/EC dopuszczalne stężenia 24-godzinne tych substancji w gazach odlotowych są identyczne.

W ocenie toksyczności gazów odlotowych emitowanych do powietrza potrzebny jest zatem kompromis, pozwalający na odniesienie się zarówno do dopuszczalnych ilości poszczególnych substancji występujących w gazach odlotowych, jak i do rzeczywistej, względnej toksyczności tych substancji opartej np. na ich dopuszczalnych stężeniach w powietrzu atmosferycznym, obowiązujących w naszym kraju.

Założenia te spełnia średni współczynnik toksyczności gazów emitowanych do powietrza z procesów spalania odpadów niebezpiecznych (ATF_e) zdefiniowany następująco [6]

$$ATF_e = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} k_i \cdot W_{D_i}^{0,1} \quad (3)$$

gdzie: n – liczba uwzględnianych substancji (grup substancji),

k_i – krotność przekroczenia minimalnego dopuszczalnego stężenia S_{di} i -tej substancji (lub grupy substancji) w gazach emitowanych do powietrza z procesów spalania odpadów dla czasów uśredniania minimum 30 minut, maksimum 24 godziny (zgodnie z tabelą 1) przez stężenie średnie S_{ei} w tych gazach, reprezentatywne dla czasów uśredniania minimum 30 minut, maksimum 24 godziny

$$k_i = \frac{S_{ei}}{S_{di}} \quad (4)$$

W_{D_i} – toksyczność względna określona jako stosunek dopuszczalnego stężenia 24-godzinnego D_{24} w powietrzu, obowiązującego obecnie w Polsce dla pyłu zawieszonego ogółem, SO₂ i NO₂ (0,15 mg/m³) do wartości D_{24} i -tej substancji (lub grupy substancji) wyrażonej w mg/m³

$$W_{D_i} = \frac{0,15}{D_{i24}} \quad (5)$$

Współczynnik ATF_e określa zatem wartość średnią arytmetyczną krotności przekroczeń dopuszczalnych stężeń w gazach emitowanych do powietrza z procesów spalania odpadów (określonych w przepisach Unii Europejskiej dla najdłuższych, a więc najostrzej traktowanych czasów uśredniania) ważoną wyrażeniem $W_D^{0,1}$. Przy obliczaniu współczynnika ATF_e powinny być brane pod uwagę te substancje, dla których określone są zarówno dopuszczalne stężenia w emitowanych gazach, jak i dopuszczalne stężenia w powietrzu. Z grupy substancji, których emisja z procesów spalania odpadów jest normowana Dyrektywą 2000/76/EC, dopuszczalne stężenia w powietrzu nie istnieją jedynie w przypadku PCDD/Fs. Dla pozostałych substancji dopuszczalne stężenia 24-godzinne w powietrzu można przyjąć zgodnie z wartościami obowiązującymi w Polsce [9] w sposób bezpośredni lub je oszacować, jak musi to mieć miejsce choćby w przypadku łącznej zawartości Cd i Tl oraz pozostałych metali ciężkich. Przyjęte wartości D_{24} oraz obliczone na ich podstawie toksyczności względne W_D oraz wagi $W_D^{0,1}$ przedstawione zostały w tabeli 6.

Teoretycznie możliwe jest także określenie toksyczności względnej PCDD/Fs i wykorzystywanie jej do obliczeń współczynnika ATF_e. Nieoficjalna wartość do-

puszczalnego stężenia średniodobowego w powietrzu dla PCDD/Fs została zaproponowana przez Matyniaka na poziomie dziennej dawki akceptowalnej przez człowieka oszacowanej przez Ministerstwo Zdrowia w Niemczech jako norma prewencyjna (1 pg/kg wagi ciała) [5]. Obliczona na tej podstawie wartość D_{24} wynosi $3 \cdot 10^{-8} \text{ mg/m}^3$. A zatem określona dla PCDD/Fs za pomocą zależności (5) toksyczność względna $W_D = 5\,000\,000$, a $W_D^{0,1} = 4,676$.

Tabela 6. Dopuszczalne stężenia 24-godzinne w powietrzu D_{24} przyjęte dla rozpatrywanych substancji oraz obliczone na ich podstawie wartości W_D i $W_D^{0,1}$

Rodzaj substancji	$D_{24}, \text{mg/m}^3$	W_D	$W_D^{0,1}$
Pył ogółem ^{a)}	0,15	1	1
Cd i Tl (łącznie) ^{b)}	0,0005	300	1,769
Hg	0,0003	500	1,862
b, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V i Sn (łącznie) ^{c)}	0,05	3	1,116
SO ₂	0,15	1	1
HCl	0,1	1,5	1,041
HF ^{d)}	0,01	15	1,311
NO ₂	0,15	1	1
CO	5	0,03	0,704
C _{org.} ^{e)}	2	0,075	0,772

a) D_{24} przyjęto takie, jak dla pyłu zawieszonego ogółem (lp. 9 zgodnie z [9])

b) D_{24} przyjęto takie, jak dla talu i jego związków (lp. 156 zgodnie z [9])

c) D_{24} przyjęto na poziomie równym 5/6 zsumowanych wartości D_{24} obowiązujących dla wymienionych metali i ich związków (lp. 1, 7, 8, 18, 40, 68, 75, 119, 127, 135 i 167 zgodnie z [9])

d) D_{24} przyjęto takie, jak dla fluoru i fluorków rozpuszczalnych w wodzie (lp. 106 zgodnie z [9])

e) D_{24} przyjęto takie, jak dla węglowodorów alifatycznych – do C₁₂ (lp. 169 zgodnie z [9])

Uwzględnianie PCDD/Fs w obliczeniach średniego współczynnika toksyczności gazów emitowanych z procesów spalania odpadów niebezpiecznych jest zatem możliwe, ale wielce dyskusyjne z uwagi na fakt, że może to mieć zbyt duży wpływ na wartość tego współczynnika, nawet przy niewystępowaniu przekroczeń stężenia dopuszczalnego w gazach odprowadzanych do powietrza ($0,1 \text{ ng/m}^3$). Tymczasem wagi $W_D^{0,1}$ dla pozostałych substancji mieszczą się w przedziale od 0,7 do 1,9, co nie dyskryminuje żadnej z tych substancji, ale różnicuje ich rolę w kształtowaniu wartości współczynnika ATF_e. Waga $W_D^{0,1}$ jest neutralna dla takich substancji, jak: pył ogółem, SO₂ i NO₂ ($W_D = 1$). W przypadku całkowitego węgla organicznego (C_{org.}) i CO waga ta powoduje pewne zmniejszenie znaczenia obliczonej krotności przekroczeń k_i (o ok. 20÷30%), a w przypadku pozostałych substancji (relatywnie najbardziej toksycznych) – zwiększenie znaczenia krotności przekroczeń. Wzrost ten jest największy (rzędu 80÷90%) dla takich metali, jak Hg oraz Cd i Tl.

W tabeli 7 przedstawiono przybliżony sposób interpretacji wyprowadzonego średniego współczynnika toksyczności gazów emitowanych do atmosfery, nie uwzględniający do jego obliczeń zawartości PCDD/Fs w tych gazach. W przypadku jednak wykorzystywania stężeń PCDD/Fs w obliczeniach współczynnika ATF_e , opisowa skala toksyczności musiałaby być nieco bardziej łagodna z uwagi na uzyskiwanie wyższych wartości tego współczynnika przy tej samej średniej krotności przekroczenia (k_{sr}) wartości S_d przez S_e . Uwzględnianie czy też nieuwzględnianie pewnych substancji (grup substancji) w obliczeniach współczynnika ATF_e (podobnie zresztą, jak ma to miejsce w przypadku współczynnika ATF_u) nie przeszkadza w analizach porównawczych, które mogą być prowadzone na bazie tego współczynnika przy dowolnej konfiguracji substancji (w zależności np. od posiadanych wyników pomiarów). Uzyskiwane wartości liczbowe współczynnika ATF_e mogą być bowiem bezpośrednio porównywane między sobą (o ile zostały określone dla tych samych substancji), niezależnie od zaproponowanego sposobu interpretacji stopnia toksyczności gazów.

Tabela 7. Propozycja interpretacji średniego współczynnika toksyczności gazów emitowanych do powietrza z procesów spalania odpadów niebezpiecznych (ATF_e)

Wartość ATF_e	Opis toksyczności	Średnia krotność przekroczenia k_{sr}
$ATF_e < 0,5$	mała	$k_{sr} < 0,40+0,45$
$0,5 \leq ATF_e < 1,0$	średnia	$0,40+0,45 \leq k_{sr} < 0,80+0,85$
$1,0 \leq ATF_e < 2,0$	duża	$0,80+0,85 \leq k_{sr} < 1,70+1,75$
$ATF_e \geq 2,0$	bardzo duża	$k_{sr} \geq 1,70 + 1,75$

4. Podsumowanie

Znajomość składu gazów unoszonych z procesów spalania odpadów niebezpiecznych może być wykorzystana do oceny stopnia trudności ich oczyszczania do poziomu nie powodującego przekroczeń wartości dopuszczalnych do wprowadzania do powietrza, jak również do oceny toksyczności tych gazów. Zaproponowane kryteria tych ocen mogą być wykorzystane głównie w przypadku instalacji już funkcjonujących, a nie spełniających norm emisji, które obowiązują lub będą w najbliższych kilku latach obowiązywać w krajach Unii Europejskiej. Dotyczy to także spalarni pracujących w Polsce, z których większość będzie musiała zostać poddana modernizacji, przede wszystkim w zakresie systemu oczyszczania gazów odlotowych. W przypadku instalacji dopiero projektowanych określenie potencjalnego zakresu stężeń podstawowych rodzajów substancji mogących występować w gazach surowych jest niezbędne do prawidłowego doboru systemu oczyszczania tych gazów przed ich odprowadzeniem do atmosfery.

Przedstawiona metodyka obliczeń średnich współczynników toksyczności ATF gazów surowych (nieoczyszczonych) i emitowanych do powietrza może być wykorzystywana do porównań stopnia toksyczności spalin powstających w procesach spalania odpadów niebezpiecznych w tych samych lub różnych instalacjach, przy czym w obliczeniach tych mogą być brane pod uwagę wszystkie lub dowolnie wybrane substancje (których emisja jest normowana) w zależności od posiadanych wyników pomiarowych. Porównania te mogą być szczególnie przydatne, gdy bezpośrednia konfrontacja stężeń poszczególnych substancji w gazach odlotowych nie daje jednoznacznej odpowiedzi, który odpad lub która instalacja/metoda ich spalania powoduje powstawanie bardziej toksycznych gazów odlotowych. Dotyczy to m.in. takich przypadków, gdy porównywane są bardzo zróżnicowane wyniki pomiarów stężeń, przy czym w każdej z grup wyników występują podwyższone stężenia innych substancji. Dzięki liczbowym wartościom współczynników ATF możliwa jest prosta hierarchizacja stopnia toksyczności gazów unoszonych lub emitowanych podczas spalania rozpatrywanych rodzajów odpadów zgodnie z zasadą: wyższy współczynnik ATF – wyższa toksyczność spalin. Możliwa jest także bezpośrednia ocena stopnia toksyczności spalin dzięki stworzonej skali opisowej i przypisanym jej odpowiednim przedziałom wartości omawianych współczynników.

Literatura

- [1] Council Directive 89/369/EEC of 8 June 1989 on the prevention of air pollution from new municipal waste incineration plants. OJ L 163, 14.6.1989, p. 32
- [2] Council Directive 89/429/EEC of 21 June 1989 on the reduction of air pollution from existing municipal waste incineration plants. OJ L 203, 15.7.1989, p. 50
- [3] Council Directive 94/67/EC of 16 December 1994 on the incineration of hazardous waste. OJ L 365, 34-45, 31.12.1994, p. 34
- [4] Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. OJ L 332, 28.12.2000, p. 91
- [5] Matyniak Z.: Próba określenia najwyższego dopuszczalnego stężenia dioksyn w powietrzu atmosferycznym. Materiały konferencyjne z I Sympozjum „Ocena wielkości emisji zanieczyszczeń powietrza”. Szklarska Poręba, Wyd. PZITS nr 702, czerwiec 1995
- [6] Oleniacz R.: Emisja zanieczyszczeń ze spalania odpadów niebezpiecznych w piecu obrotowym i półkowym. Kraków, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska. AGH, 2000, (rozprawa doktorska)
- [7] Oleniacz R.: Oczyszczanie gazów odlotowych ze spalania odpadów niebezpiecznych. Półrocznik AGH Inżynieria Środowiska, t. 5, z. 2, 2000
- [8] Oleniacz R.: Dobór systemu oczyszczania gazów odlotowych ze spalania odpadów niebezpiecznych. Półrocznik AGH Inżynieria Środowiska, t. 6, z. 1, 2001

- [9] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 28 kwietnia 1998 r. w sprawie dopuszczalnych wartości stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu. Dz. U. z 1998 r., Nr 55, poz. 355
- [10] Wandrasz J.W.: Termiczna utylizacja odpadów. Nowoczesność czy zagrożenie środowiska? Materiały z V Jubileuszowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Termiczna utylizacja odpadów – wymiana doświadczeń i poglądów”. Poznań 1998
- [11] Wandrasz J.W., Król D.: Kontrola przebiegu procesu termicznej przeróbki odpadów. Ochrona Środowiska, nr 2, 1999