

Metody eliminacji TZO ze środowiska naturalnego alternatywa wyboru.

Andrzej Mizera

Konsultant Naukowo Techniczny
Ds. Inżynierii Ochrony Środowiska

I.

Zanieczyszczenie środowiska naturalnego jest obecnie problemem globalnym. Stwierdzenie to odzwierciedla fakt, iż coraz częściej mamy do czynienia z odpadami stanowiącymi związki lub substancje organiczne o charakterze trwałym (ang.: persistent organic pollutants), które do środowiska trafiają jako produkty uboczne generowane w procesach technologicznych lub z niewłaściwie prowadzonej utylizacji.

Pod pojęciem odpadów niebezpiecznych uważanych jako trwałe zanieczyszczenia organiczne rozumiemy substancje i związki chemiczne, które swą obecnością w środowisku naturalnym zakłócają jego biologiczne funkcjonowanie powodując stopniową degradację, a tym samym mają niekorzystny wpływ na wszelkie organizmy żywe, wśród których wywołują bardzo silne zaburzenia rozwojowe będące skutkiem właściwości kancerogennych, mutagennych i teratogennych tych związków, a których unieszkodliwienie lub całkowita eliminacja ich źródeł jest bardzo trudna i wymaga szeregu specjalistycznych technik i nowoczesnych rozwiązań z dziedziny inżynierii środowiskowej.

Spośród istniejących odpadów niebezpiecznych kwalifikujących się jako TZO, 12 znajduje się na międzynarodowej liście opracowanej przez Radę Zarządzającą Programem Ochrony Środowiska – UNEP działającą przy ONZ. Do związków tych zaliczamy: dioksyny, furany, PCB, HCB, DDT,

chloran, toksafen, dieldryn, aldryn, endryn, heptachlor, mirex.

Z czego dioksyny zostały uznane przez Międzynarodową Agencję do Badań nad Nowotworami w Lyon za kancerogen grupy „A”, co w zakresie potencjalnego działania kancerogennego tej substancji stawia na równi z takimi toksynami jak: benzo(a)lren, aflatoksyny, nitrozoaminy.

Zarówno dioksyny – PCDDs jak i furany – PCDFs są substancjami, które nigdy nie były i nie są wytwarzane przez człowieka celowo, ponieważ nie znajdują żadnego zastosowania technicznego. Za podstawowe źródła emisji tych związków do środowiska uważa się składowanie odpadów przemysłowych m. in. wycofane ze stosowania środki ochrony roślin tj. herbicydy, pestycydy chloroorganiczne oraz przepracowane oleje transformatorowe. Ponadto zauważono, że wszelkie niekontrolowane procesy termiczne stosowane do utylizacji tych związków są również poważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego, a zarazem jest to jedno z wielu źródeł powstawania odpadów niebezpiecznych.

Ocenia się, że na świecie nagromadzono ponad milion ton TZO w najróżniejszej postaci. Są one niejednokrotnie składowane w warunkach stwarzających zagrożenie dla środowiska, a tym samym stają się źródłem emisji, które w obecnej sytuacji należy wyeliminować. Działania te mają obecnie poparcie w szeregu aktach prawnych, które w ostatnim okresie zostały znowelizowane.

W Polsce w tym zakresie wydano Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 lipca 2001r. w sprawie wprowadzania do powietrza substancji zanieczyszczających z procesów technologicznych i operacji technicznych (Dz. U. Nr 87, poz 957), które określa:

- 1) dopuszczalne do wprowadzania do powietrza ilości i rodzaje substancji zanieczyszczających z procesów technologicznych i operacji technicznych,
- 2) warunki uznawania dopuszczalnych ilości i rodzajów substancji zanieczyszczających za dotrzymane,

- 3) czas obowiązywania dopuszczalnych do wprowadzania do powietrza ilości i rodzajów substancji zanieczyszczających z procesów technologicznych i operacji technicznych oraz warunków uznawania dopuszczalnych ilości i rodzajów substancji zanieczyszczających za dotrzymane,
- 4) postępowanie w przypadku zakłóceń w procesach technologicznych i operacjach technicznych lub pracy urządzeń ochronnych,
- 5) warunki prowadzenia procesów technologicznych i operacji technicznych,
- 6) urządzenia techniczne konieczne ze względu na wymagania ochrony środowiska,
- 7) przypadki, w których niezbędne jest prowadzenie pomiarów stężeń substancji zanieczyszczających w gazach odlotowych i zakres tych pomiarów.

Natomiast Ustawa z dnia 27 lipca 2001 o wprowadzeniu ustawy – Prawo ochrony środowiska, ustawy o odpadach oraz zmianie niektórych ustaw (Dz. U. Nr 100, poz. 1085) określa zasady gospodarowania odpadami w aspekcie zapobiegania ich powstawaniu oraz ich ograniczaniu, w kontekście negatywnego oddziaływania na środowisko jak również warunków unieszkodliwiania odpadów z uwzględnieniem tych, których powstaniu nie udało się zapobiec lub których nie udało się poddać odzyskowi.

W krajach Unii Europejskiej w tym zakresie funkcjonuje Dyrektywa 2000/76/EC, która w swej treści zawiera szczegółowe informacje nt. stężeń substancji emitowanych do środowiska oraz warunków, jakie należy spełnić podczas przetwarzania odpadów niebezpiecznych oraz ich składowania.

W myśl powyższych wytycznych światowe trendy w aspekcie unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych oscylują wokół takich kryteriów jak:

- stuprocentowa wydajność niszczenia substancji chemicznych. Określenie to dotyczy badań, które muszą być przeprowadzone przy użyciu najbardziej zaawansowanych metod

analitycznych, a wyniki uzyskane nie powinny wskazywać na istnienie jakichkolwiek stężeń substancji niebezpiecznych w pozostałościach technologicznych,

- całkowite zapobieganie rozprzestrzenianiu się w środowisku wszystkich pozostałości z procesów utylizacji poprzez monitorowanie i jeśli to niezbędne ponowne przetwarzanie w celu upewnienia się, że pozostałości nie zawierają wykrywalnych stężeń substancji chemicznych lub związków nowopowstałych procesie,

- brak jakichkolwiek niekontrolowanych emisji i zrzutów. Problem ten w szczególności dotyczy niekontrolowanego procesu spalania odpadów, co stwarza idealne warunki fizyczne i chemiczne do powstawania wtórnych trwałych zanieczyszczeń organicznych.

II.

Rozróżniamy wiele metod eliminacji TZO ze środowiska, jednakże żadne z nich nie spełniają do końca określonych norm i wymogów z zakresu ochrony środowiska. Wśród metod tych możemy rozróżnić:

- a) magazynowanie,
- b) deponowanie na składowiskach,
- c) składowanie w głębokich odwiertach,
- d) spalanie.

- magazynowanie jest metodą o tyle nieskuteczną, że mamy tutaj do czynienia z takimi zjawiskami jak wyciek substancji toksycznych do gleby, a zarazem ulatnianie się tych związków do atmosfery.

- deponowanie na składowiskach również nie jest skuteczną metodą pozbywania się TZO, a jedynie próbą tymczasowego powstrzymania przedostawania się ich do środowiska. Jest to stosunkowo nieefektywny sposób przeciwdziałania skażeniom. Związki zawarte w zakopanych odpadach mogą przedostawać się do środowiska, a zwłaszcza do wód gruntowych lub ulatniając się do atmosfery. Należy również wspomnieć, że nawet te najbardziej nowoczesne składowiska o najbardziej zaawansowanej technologii zaliczane są do niebezpiecznych i noszą miano „bomby z opóźnionym zapłonem”.

Problem leży w tym, że systemy izolowania składowisk są ogólnie mówiąc efektywne przez pierwsze 10 lat i mają efekt opóźniający po 25

latach, ale są niemal porównywalne do sytuacji symulacyjnej tj. bez izolacji po stu latach.

Bierze się to stąd, iż tworzywa sztuczne stosowane jako membrany w końcu ulegają zniszczeniu, a wtedy nagromadzone odcieki zaczną przenikać do gleby a następnie do wód gruntowych.

- składowanie niebezpiecznych odpadów w głębokich odwiertach nie jest powszechnie stosowane. Wg. FAO składowanie w ten sposób odpadów jest dalece nieodpowiednie chociażby z powodu ryzyka ekologicznego oraz braku jakiegokolwiek kontroli. Nikt nie jest bowiem w stanie przewidzieć tras i szybkości, którymi przechowywane w ten sposób odpady mogą przenikać do wód podziemnych lub powierzchniowych. Nie jest możliwe wykrycie nawet najmniejszych szczelin w formacjach podziemnych, poprzez, które niebezpieczne związki mogą się przedostawać się do wód podziemnych. Niemożliwe jest również śledzenie ich migracji, a obecność związków toksycznych staje się wiadoma wtedy, gdy zostaną wykryte w wodzie gruntowej.

- spalanie – do niedawna uważano za efektywną metodę usuwania niepożądanych odpadów niebezpiecznych. Jednakże przekonano się, że metoda ta do końca nie daje pożądanego rezultatu chociażby dlatego, że podczas termicznego procesu unieszkodliwiania odpadów powstają równie niebezpieczne zanieczyszczenia, które możemy określić jako wtórne, i które zidentyfikowano w gazach wylotowych oraz popiołach. Szczególną uwagę zwrócono tu na powstawanie polichlorowanych dibenzodioxyn PCDD oraz polichlorowanych dibenzofuranów PDF. Związki te powstają na drodze wielu procesów jednostkowych zachodzących w sprzyjających temu warunkach, których stworzenie w głównej mierze zależy od składu chemicznego spalanego paliwa oraz obecności związków działających katalitycznie i inhibitująco na proces ich tworzenia.

Niemniej jednak spalanie jako jedna z metod unieszkodliwiania odpadów uważana jest za w miarę bezpieczną, ale tylko wówczas, gdy spełnione są określone warunki technologiczne mające na względzie bezpieczeństwo dla środowiska naturalnego oraz skuteczność działania. Oczywiście należy tutaj zaznaczyć,

że metoda termicznego unieszkodliwiania odpadów nie jest metodą uniwersalną, którą można stosować do odpadów wszelkiego rodzaju.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenie przyjrzyjmy się bliżej metodom termicznego unieszkodliwiania odpadów oraz ich charakterystyką:

- piroliza i dopalanie gazów pirolitycznych – wymaga bardzo dokładnego oczyszczenia spalin od zanieczyszczeń,
- spalanie w piecu obrotowym z dopalaniem spalin w termoreaktorze – wymaga sprawnych systemów odpylających i sprawnego oczyszczania spalin i ścieków,
- spalanie odpadów w piecu z paleniskiem rusztowym stałym lub ruchomym – bardzo uciążliwe w eksploatacji, wymaga wielostopniowego systemu oczyszczania spalin,
- współspalanie w piecach cementowych-problem z oczyszczaniem spalin oraz zanieczyszczenie produktu końcowego,
- współspalanie w urządzeniach energetycznych-problem z oczyszczaniem spalin oraz zwiększeniem się toksyczności popiołów,
- spalanie w piecach fluidalnych-wymaga przygotowania ujednorodnionego materiału do spalania o stabilnej wartości opałowej, sprawnego odpylenia i oczyszczania spalin,
- termiczne niszczenie w urządzeniach mikrofalowych – technologia opracowana głównie dla odpadów szpitalnych i stabilnych termicznie odpadów organicznych w tym PCBs,
- termiczne niszczenie w płazmie - metoda najwłaściwsza dla wysokotoksycznych odpadów, takich jak np. gazy bojowe, czy bardzo stabilne termicznie trujące związki chemiczne.

Miarą stopnia bezpieczeństwa procesu unieszkodliwiania substancji toksycznych i

szkodliwych jest efektywność rozkładu i likwidacji (DRE – Destruction and Removal Efficiency), która dla substancji o najwyższym stopniu szkodliwości powinna wynosić 99,99%. Proces unieszkodliwiania odpadów powinien być przeprowadzany w warunkach zapewniających możliwie maksymalną jego efektywność. Stąd warunkiem prawidłowo przeprowadzanego procesu jest sposób selektywnego doboru odpadów będących przedmiotem termicznego ich unieszkodliwiania, ponieważ nawet nietoksyczne związki chemiczne przy niewłaściwym postępowaniu, mogą tworzyć nowe substancje szkodliwe w niektórych przypadkach nawet bardziej toksyczne od pierwotnych składników odpadów.

Zasada grupowania odpadów niebezpiecznych w technice unieszkodliwiania przeprowadzana jest również, dlatego, że do wspólnej grupy zalicza się odpady, które mogą być unieszkodliwione w identycznych warunkach. Jedną z grup są odpady, których składniki toksyczne są palne, to znaczy zostają utlenione w reakcjach chemicznych spalania produktów gazowych i stałych. Z uwagi na to, że masa zanieczyszczeń chemicznych uwalnianych do środowiska z procesów termicznych w znacznej mierze zależy od właściwego dopalenia gazów spalinowych oraz od uwolnienia go ze szkodliwych substancji chemicznych, niemożliwych do zniszczenia metodami termicznymi takie jak: metale ciężkie, chlorowodór, fluorowodór, tlenki azotu, pyły oraz związki chloroorganiczne. Substancje mogące być zniszczone termicznie, czyli utlenione do CO₂ lub H₂O, jak węglowodory aromatyczne, fenole, estry, kwasy organiczne i in. nie powinny pojawiać się w spalinach, w ściekach ani pozostawać w popiele. Stąd oczyszczanie spalin musi być bardzo skuteczne, a zatem w ich składzie nie mogą występować związki trudne do uchwycenia w urządzeniach do oczyszczania spalin. Odpady stałe, po spalaniu stanowiące pozostałość mineralną nie powinny zawierać składników rozpuszczalnych w wodzie oraz łatwo wymywalnych na składowisku.

Reasumując, proces budowy spalarni do niszczenia odpadów niebezpiecznych musi być zintegrowany z analizą możliwości

dokonywania oceny poziomu technologicznego instalacji. Jedno z takich kryteriów tej oceny jest poziom zawartości dioksyn emitowanych do atmosfery. Stąd zrodziła się duża potrzeba prowadzenia pomiarów stężenia PCDDs i PCDFs w gazach odlotowych oraz konieczność opracowania metod do poboru próbek gazowych i ich analizy.

W danych, które zostały opublikowane w Raporcie z międzynarodowych badań w zakresie inwentaryzacji podstawowych źródeł dioksyn do atmosfery – The European Dioxin Inventory z roku 1997 wskazuje się na konieczność szerszego zakresu pomiarowego w odniesieniu do podstawowych źródeł dioksyn z procesów termicznych termicznych jest traktowane jako poszerzenie źródła informacji o emisji dioksyn do atmosfery.

Ze względu na bardzo wysokie koszty wykonywania takich badań oraz długi czas oczekiwania na wynik analizy sprawia, że stosowane obecnie metody kontroli zanieczyszczenia spalin dioksynami są niewystarczające i wymagają znacznych usprawnień. Ponadto wiąże się to z otrzymywaniem różnych wyników badań z tych samych instalacji, gdy pomiary były wykonywane przez różne akredytowane jednostki badawcze. Jest to związane z zastosowaniem różnej metodyki pomiarowej oraz czynności analitycznych.

analitycznych związku z tym przystąpiono do unifikacji i standaryzacji metod pomiarowych i analitycznych w oznaczaniu dioksyn.

W krajach Unii Europejskiej w zakresie oznaczania dioksyn w spalinach z instalacji stacjonarnych obowiązuje norma EN-1948 pt. "Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs and PCDFs – cz. 1: Sampling, cz. 2 : Extraction and clean-up, cz.3: Identification and Quantification. Oznaczenie dioksyn prowadzi się również w odniesieniu do Dyrektywy 2000/76/EC, szczególnie w zakresie raportowania wyników analiz stężenia substancji chemicznych w spalinach z procesów termicznej utylizacji odpadów. Określono tam dopuszczalną wartość stężenia dioksyn emitowanych ze spalinami do atmosfery, która wynosi 0,1 ng-TEQ/m³ spalin w odniesieniu do suchych spalin w warunkach

normalnych po skorygowaniu do stężenia objętościowego tlenu przyjętego za wartości standardowe. Jednakże zastosowanie w praktyce tej normy wiąże się z stworzeniem odpowiedniego zaplecza laboratoryjnego wyposażonego w bardzo specjalistyczny i kosztowny sprzęt pomiarowy i analityczny. Ponadto wymagane jest przeszkolenie personelu odnośnie wykonywania nietypowych prac pomiarowych i analitycznych. Szczególnie dotyczy to obchodzenia się z wysokotoksycznymi substancjami chemicznymi i zachowaniem czystości laboratoryjnej.

Biorąc jednak pod uwagę wysokie koszty, a przede wszystkim długi czas oczekiwania na wynik analizy dioksyn oraz na specyfikę ich oznaczania, dostęp do pomiaru on-line na instalacjach będzie jeszcze długo niemożliwy.

Podsumowanie.

W Polsce stwierdza się znaczne przekroczenia dopuszczalnych poziomów trwałych zanieczyszczeń organicznych w organizmach ludzkich. Jest to powodowane między innymi brakiem właściwej kontroli urządzeń przemysłowych, instalacji spalających odpady oraz przedostawaniem się do środowiska substancji toksycznych z niewłaściwie wykonanych składowisk odpadów. Polska prowadzi w niechlubnych statystykach pod względem ilości nagromadzonych trwałych zanieczyszczeń organicznych, powolności ich inwentaryzacji i bezpiecznej dla środowiska utylizacji.

Aby zmniejszyć ryzyko narażenia populacji na ekspozycję trwałych zanieczyszczeń organicznych należy podjąć jak najszybciej prace nad opracowaniem krajowego programu przeciwdziałania trwałym zanieczyszczeniom organicznym i przeznaczyć na rzecz jego wdrożenia niezbędne fundusze.

Program ten musi obejmować:

1. Badania skażenia środowiska i ekspozycji populacji na TZO;
2. Inwentaryzację potencjalnych źródeł, urządzeń oraz odpadów zawierających TZO;
3. Monitoring instalacji przemysłowych będących źródłem TZO;

4. Wprowadzenie zmian w procesach produkcyjnych wykorzystujących bądź będących

źródłem TZO;

5. Prowadzenie kampanii informacyjnej wśród osób narażonych na kontakt z produktami i odpadami zawierającymi TZO;

6. Przeprowadzenie kampanii uświadamiającej wśród społeczeństwa na temat problemu TZO i działań, które mogą prowadzić do ich powstawania (np. spalania odpadów

w piecach domowych, wypalania traw, niewłaściwego stosowania pestycydów itp.);

7. Bezpieczną dla środowiska utylizację odpadów zawierających TZO.

Program ten powinien być opracowany i realizowany z udziałem przedstawicieli nauki, przemysłu, organizacji pozarządowych i mediów.