

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Dominik Pavlović

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Dominik Pavlović

ZNAČAJ PROCESA PROIZVODNJE ČELIKA ELEKTROPEĆNIM
POSTUPKOM U ONEČIŠĆENJU ZRAKA POLIKLORIRANIM
DIBENZO-*p*-DIOKSINIMA I POLIKLORIRANIM DIBENZOFURANIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Doc. dr. sc. Tahir Sofilić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac-Grgurić – predsjednica

Doc. dr. sc. Tahir Sofilić – član

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh – član

Prof. dr. sc. Ankica Rađenović – zamjenska članica

Sisak, srpanj 2017.

SAŽETAK

Tijekom metalurških procesa proizvodnje neželjeznih i željeznih metala kao i njihovih legura, nastaju onečišćujuće tvari anorganskog i organskog podrijetla koje u značajnoj mjeri opterećuju okoliš. Kao onečišćujuće tvari, koje su često dio otpadnih plinova, obično se pojavljuju CO, CO₂, CH₄, SO₂, NO_x, NH₃, H₂SO₄, HCl, HF, HCN, H₂S, prašina, ali i niz organskih spojeva kojima se ne posvećuje dovoljna pozornost. Organske onečišćujuće tvari su najčešće benzen, fenol, policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili (PCB), poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF).

Poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini i poliklorirani dibenzofurani koje pojednostavljeno nazivamo dioksini i furani ili skraćeno PCDD/F, među organskim onečišćujućim tvarima iz procesa proizvodnje čelika, zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava zauzimaju posebno značajno mjesto. Naime, s obzirom na svoju vrlo visoku toksičnost, izraženu postojanost u okolišu i sposobnost bioakumulacije u živim organizmima, nužno je poduzeti sve moguće potrebne mjere kojima bi se spriječilo njihovo nastajanje u metalurškim procesima čelika kao i mjere sprječavanja njihovog širenja u okoliš.

U ovom radu je posebna pozornost bila usmjerena na proces proizvodnje čelika elektropečnim postupkom kao izvora onečišćenja zraka dioksinima i furanima te su prikazani načini sprječavanja njihovog nastajanja u ovom procesu, kao i metode uklanjanja iz otpadnih plinova, ako je nastajanje ovih vrlo štetnih onečišćujućih tvari bilo neizbježno.

Ključne riječi: PCDD/F, metalurški procesi, smanjenje emisija

The significance of the EAF steelmaking process on air pollution with polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans

ABSTRACT

During the metallurgical production of non-ferrous and ferrous metals as well as their alloys, pollutants of inorganic and organic origin with a significant impact on the environment are produced. Pollutants, that are often in a gaseous state and are part of waste gases, can be CO, CO₂, CH₄, SO₂, NO_x, NH₃, H₂SO₄, HCl, HF, HCN, H₂S, dust and other organic compounds which are usually not further investigated. Most common organic pollutants are benzene, phenol, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyl (PCB), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF).

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF), or as they are also known as dioxins and furans or PCDD/F for short, deserve special mentioning among the organic pollutants in the steel production process, as their physico-chemical properties are of a particular importance. Due to their high toxicity, persistence in the environment and the ability to bio accumulate in the living organisms, it is imperative to take all necessary steps to prevent their formation in metallurgical steel processes as well as to ensure measures to prevent their spread to the environment.

This paper, analyses steel production by electric arc furnace process as a source of air pollution by dioxins and furans. Methods of preventing their formation during this process as well as the methods of their removal from the waste gases have been demonstrated.

Key words: PCDD/F, metallurgical process, emission reduction

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Tahiru Sofiliću na savjetima, korekcijama i uputama koje sam primjenjivao prilikom izrade završnog rada. Također hvala i mojim roditeljima koji su mi bili podrška tijekom studiranja.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Struktura PCDD/F-a..... | 2 |
| 2.1. Toksičnost PCDD/F-a | 3 |
| 2.1.1. Vrednovanje toksičnosti PCDD/F-a | 5 |
| 2.1.2. Mehanizmi formiranja PCDD/F-a..... | 7 |
| 3. Izvori PCDD/F-a i njihov utjecaj na okoliš..... | 9 |
| 3.1. Prirodni izvori PCDD/F-a | 9 |
| 3.2. Antropogeni izvori PCDD/F-a | 10 |
| 3.3. Stanje onečišćenosti dioksinima i furanima u RH..... | 11 |
| 4. Metalurgija željeza i čelika kao izvor PCDD/F-a..... | 12 |
| 4.1. Elektrolučna peć kao izvor PCDD/F-a..... | 14 |
| 4.2. Elektropečna prašina koja sadrži PCDD/F-e..... | 18 |
| 4.3. Mjere sprječavanja emisija PCDD/F-a iz elektrolučne peći..... | 19 |
| 5. Zaključak | 24 |
| 6. Literatura | 25 |

1. Uvod

Razvoj metalurgije kroz povijest je imao kao posljedicu ugrožavanje ljudskog zdravlja i onečišćenje okoliša što se odrazilo na biljni i životinjski svijet, vodene sustave, tla, hranu i niz drugih štetnih učinaka. Najveći onečišćivači u metalurškim postrojenjima su pogoni za proizvodnju koksa, pogoni aglomeracije i sinteriranja željezne rude, visoke peći, čeličane i prerađivački pogoni koji nisu toliko značajni onečišćivač kao prethodno navedena postrojenja. Pod emisije iz metalurških postrojenja najčešće se misli na tvari anorganskog podrijetla kao što su CO, NO_x, HCl, HF, H₂S, H₂SO₄, SO₂, teški metali, cijanidi, prašina, itd. dok se organske onečišćujuće tvari zanemaruju, a čini ih skupina hlapivih organskih spojeva (engl. *Volatile Organic Compounds*, VOC), policikličkih aromatskih ugljikovodika (engl. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAH) i vrlo značajna skupina postojanih organskih onečišćujućih tvari (engl. *Persistent Organic Pollutants*, POPs) koju čine spojevi poput polikloriranih bifenila, polikloriranih terfenila, polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina (PCDD) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF) ili pojednostavljenim imenom dioksina i furana (PCDD/F).

Među navedenim onečišćujućim tvarima sve do unazad dvadesetak godina se dioksinima i furanima pridavala nedovoljna pozornost, iako se oni ubrajaju među najotrovnije spojeve koje je do sada upoznala civilizacija. Dioksini i furani pripadaju navedenoj skupini postojanih organskih onečišćujućih tvari, a ovisno o broju i poziciji atoma klora razlikujemo 75 različitih kongenera dioksina i 135 različitih kongenera furana. Najznačajnije karakteristike PCDD/F-a su genotoksičnost, otpornost na kemijsku, biološku i fotolitičku razgradnju te slaba topljivost u vodi za razliku od topljivost u mastima. Tako je npr., i pojava nakupljanja ovih spojeva u masnim tkivima živih organizama posljedica njihove izražene lipofilnosti što nerijetko dovodi do bioakumulacije u tkivima organizama koje čine prehrambeni lanac, a često završe u ljudskom organizmu.

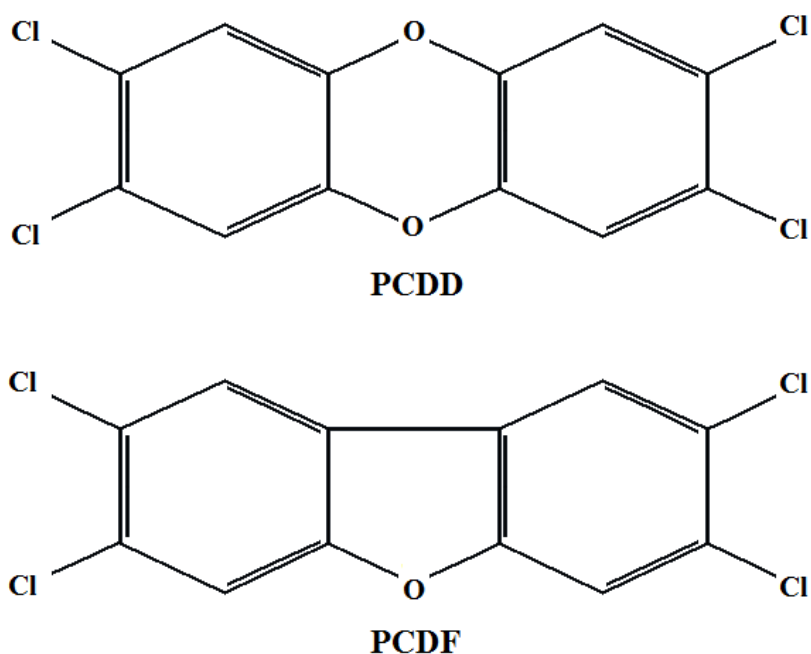
S tim u svezi, bilo je nužno na globalnoj razini, propisima urediti najznačajnija pitanja vezana za upravljanje postojanim organskim onečišćujućim tvarima u koje se ubrajaju i PCDD/F, što obuhvaća njihovo korištenje, sprječavanje nastajanja i ispuštanje u okoliš.

Poznati prirodni izvori koji su po emitiranim količinama značajniji od antropogenih, a čije emisije nije jednostavno svesti na najmanju moguću mjeru, su vulkani i šumski požari. Šumski požari postaju sve učestaliji zbog globalnog zatopljenja koje dovodi do porasta temperature, a samim time se povećavaju emisije dioksina i furana u okolišu. Stockholmska konvencija potvrđuje da se prirodnom transformacijom preko mikroorganizama oslobađaju PCDD/F spojevi što se također ubraja u prirodne izvore kao i određeni tipovi tla.

Dioksini i furani su, nažalost, poznati i u emisijama iz antropogenih izvora. Oni, naime, nastaju kao neželjeni produkti u nizu različitih industrijskih procesa u uvjetima visoke temperature, te su zbog potrebe zaštite okoliša od njihovih štetnih učinaka, privukli veliku pozornost stručnjaka iz ovog područja. Industrijski procesi u kojima nastaju ili mogu nastati PCDD/F su: spalionice otpada, cementare, industrijska energetska postrojenja, proizvodnja energije pa tako i metalurški procesi. Iako PCDD/F nastaju u gotovo svim metalurškim procesima proizvodnje neželjeznih i željeznih metala i njihovih legura, u ovom radu će biti opisani njihovi izvori iz procesa proizvodnje željeza i čelika s naglaskom na proizvodnju čelika elektropećnim postupkom.

2. Struktura PCDD/F-a

Poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini i poliklorirani dibenzofurani ili skraćeno PCDD/F su klorirani aromatski spojevi koji se sastoje od dva benzenska prstena te su povezani preko dva atoma kisika (dioksini, PCDD) odnosno preko jednog atoma kisika (furani, PCDF) izravnom vezom što je prikazano na slici 1. Kod standardnih atmosferskih uvjeta dioksini su stabilni te su karakterizirani niskim tlakom para i ograničenom topljivošću u vodi.



Slika 1. Struktura PCDD/F [1]

Postoji 75 različitih oblika dioksina i 135 različitih oblika furana, a razlika do koje dolazi između oblika temelji se na broju atoma i položaju klora koji se nalaze na dva benzenska prstena spojena s kisikovim atomima. Različiti oblici dioksina i furana nazivaju se kongeneri te su neki od njih prikazani u tablici 1. Dioksini i furani koji sadrže isti broj atoma klora pripadaju homolognoj skupini izomera [1].

Tablica 1. PCDD/F kongeneri [2]

| Kongeneri | |
|---------------------|-------------------|
| PCDD | PCDF |
| 2,3,7,8-TCDD | 2,3,7,8-TCDF |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 1,2,3,7,8-PeCDF |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 2,3,4,7,8-PeCDF |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 1,2,3,4,7,8-HxCDF |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 1,2,3,6,7,8-HxCDF |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 2,3,4,6,7,8-HxCDF |
| OCDD | OCDF |

2.1. Toksičnost PCDD/F-a

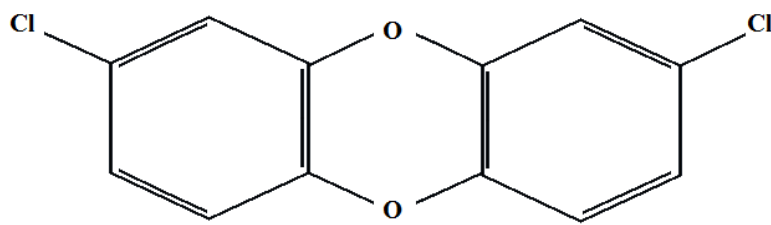
Dioksini i furani se počinju intenzivno istraživati 60-tih godina nakon ekološke katastrofe u Japanu gdje su PCDD/F spojevi došli u kontakt s okolišem zbog ne ispravnog rada tvornice gdje se proizvodilo rižino ulje. Interes znanstvenika za istraživanjima ovih spojeva porastao je zbog njihovog vrlo štetnog utjecaja na zdravlje ljudi, ali i zbog njihovih fizikalno-kemijskih karakteristika [2]. Zdravlje ljudi se narušava prilikom izloženosti koja se može provoditi inhalacijom, perkutano i ingestijom. Posljedice izloženosti na zdravlje su klorakne, tamne mrlje na koži, slabljenje imunog sustava, oštećenje živčanog sustava te pojave kancerogenosti.

Toksičnost različitih oblika PCDD/F kongenera ovisi o broju atoma klora i njihovom položaju u molekuli. Kod 17 izomera klorovi atomi se nalaze na položajima 2, 3, 7 i 8 i njihove letalne doze, koje su utvrđene na zamorcima (lat. *Cavia porcellus*), kreću se od 2 μgkg^{-1} do više od 300.000 μgkg^{-1} tjelesne težine [1] kako je i prikazano u tablici 2.

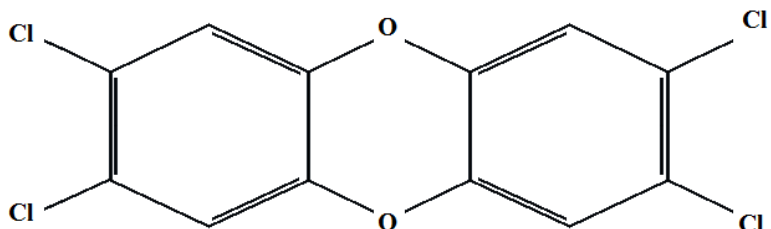
Tablica 2. Vrijednosti LD_{50/30} ovisno o položaju klorovih atoma u molekuli PCDD [1, 3]

| Ime dioksina | Položaj Cl atoma u molekuli dioksina | LD _{50/30} [μgkg^{-1}] |
|---|--------------------------------------|--|
| 2,8-diklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin | 2,8 | >300.000 |
| 2,3,7-triklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin | 2,3,7 | 30.000 |
| 2,3,7,8-tetraklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin | 2,3,7,8 | 2,0 |
| 1,2,3,7,8-pentaklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin | 1,2,3,7,8 | 3,1 |
| 1,2,4,7,8- pentaklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin | 1,2,4,7,8 | 1.125 |
| 1,2,3,4,7,8-heksaklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin | 1,2,3,4,7,8 | 72,5 |
| 1,2,3,6,7,8- heksaklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin | 1,2,3,6,7,8 | 70-100 |
| 1,2,3,7,8,9- heksaklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin | 1,2,3,7,8,9 | 60-100 |
| 1,2,3,4,6,7,8- heptaklorodibenzo- <i>p</i> -dioksin | 1,2,3,4,6,7,8 | >600 |

U skupinu 17 najotrovnijih dioksina i furana ubrajaju se oni kod kojih se klorovi atomi u molekuli nalaze na položajima 2, 3, 7, 8 što je i razvidno iz tablice 2 gdje su neki od njih gotovo neotrovni kao npr. 2, 8-diklorodibenzo-*p*-dioksin u odnosu na najotrovnijeg kongenera 2, 3, 7, 8-tetraklorodibenzo- *p*-dioksin, slika 2.



a) 2,8-diklorodibenzo-*p*-dioksin (2,8-DCDD)



b) 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-*p*-dioksin (2,3,7,8-TCDD)

Slika 2. Struktura 2, 8-diklorodibenzo-*p*-dioksina (a) i 2, 3, 7, 8-tetraklorodibenzo-*p*-dioksina (b) [1]

2.1.1. Vrednovanje toksičnosti PCDD/F-a

Vrednovanje toksičnosti PCDD/F-a u početku istraživanja nije bilo jednostavno odnosno zbog nedostatka i broja podataka bilo je potrebno uvesti jedinstveni internacionalni faktor ekvivalentne toksičnosti (engl. *Toxic Equivalency Factor*, TEF) čime se postizalo lakše ujednačavanje sadržaja PCDD/F-a u različitim materijalima. Faktori ekvivalentne toksičnosti za pojedine kongenere su prikazani u tablici 3. Množenjem masenih koncentracija (γ , $\mu\text{g m}^{-3}$, ng Nm^{-3}) ili masenih udjela (W , pg g^{-1} , ng kg^{-1}) s pripadajućim I-TEF-om te zbrajanjem tako dobivenih umnožaka jednadžbama 1 i 2, izračunava se razina PCDD/F-a u uzorku koja je izražena u obliku ekvivalenta toksičnosti (engl. *Toxic Equivalent*, TEQ) prema TCDD-u [2]. Najotrovniji spoj PCDD/F-a je 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-*p*-dioksin (TCDD) koji ima jedinstvenu kemijsku strukturu, a stvorio ga je čovjek putem industrijskih procesa.

Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*, WHO) i Američka agencija za zaštitu okoliša (engl. *Environmental Protection Agency*, EPA) klasificirale su TCDD u prvu grupu poznatih kancerogenih tvari. Vrlo je topljiv u masnoćama i pogodan je za vezanje na proteine te mu se razina u krvi povećava u razdoblju od nekoliko desetljeća. Dugoročna izloženost čovjeka ovim spojevima prilikom rada dovodi do povećanja njihove koncentracije u krvi i do nekoliko stotina puta [4].

Tablica 3. Faktori ekvivalentne toksičnosti za PCDD i PCDF [1, 5]

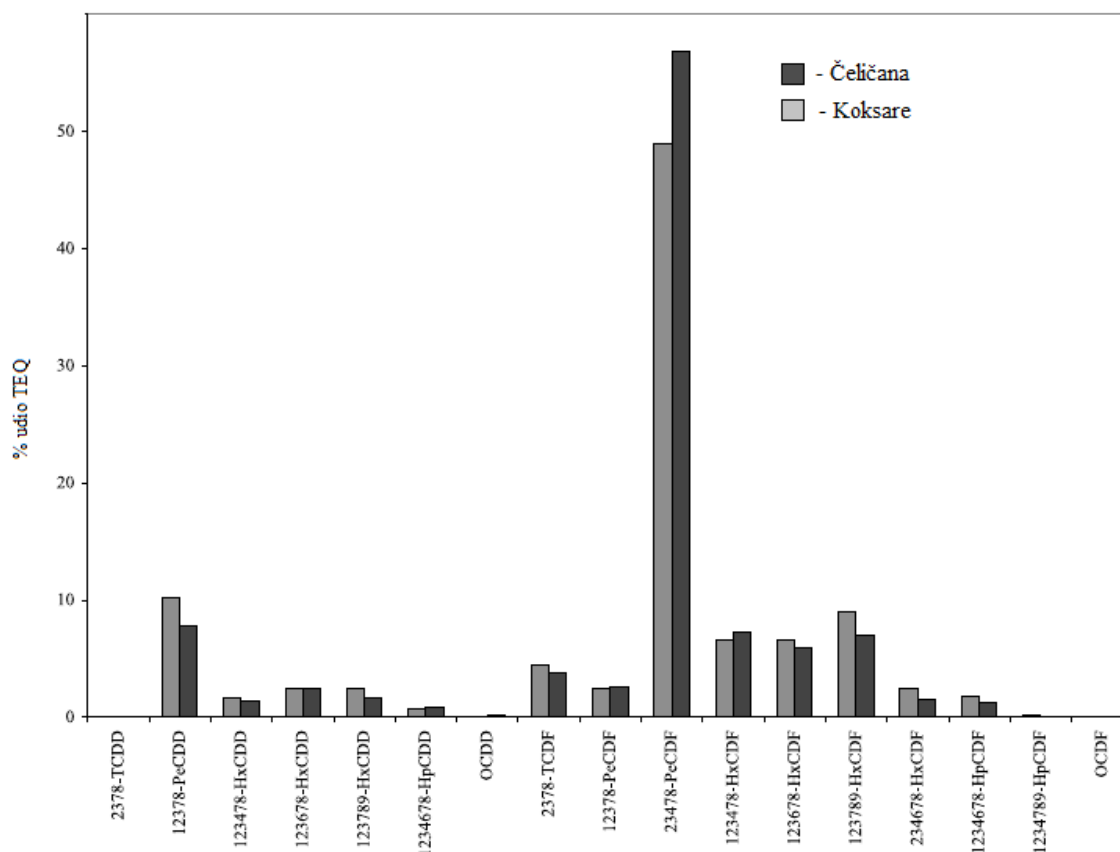
| Kongener | TEF vrijednosti |
|----------------------------|-----------------|
| PCDD | |
| 2,3,7,8-TCDD | 1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 1 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0,01 |
| OCDD | 0,0003 |
| PCDF | |
| 2,3,7,8-TCDF | 0,1 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0,03 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0,3 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0,1 |
| 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0,1 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0,1 |
| 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- HpCDF | 0,01 |

U jednadžbama oznaka i je pojedinačni kongener, m predstavlja masu i -tog kongenera koji je izražen u pg, dok TEF predstavlja faktor ekvivalentne toksičnosti istog kongenera u odnosu na 2, 3, 7, i 8- TCDD [2].

$$TEQ = \sum_{i=1-7} (PCDD_i \cdot TEF_i) + \sum_{j=1-10} (PCDF_j \cdot TEF_j) \quad (1)$$

$$TEQ = \sum_{i=1-17} (m_i \cdot TEF_i) \quad (2)$$

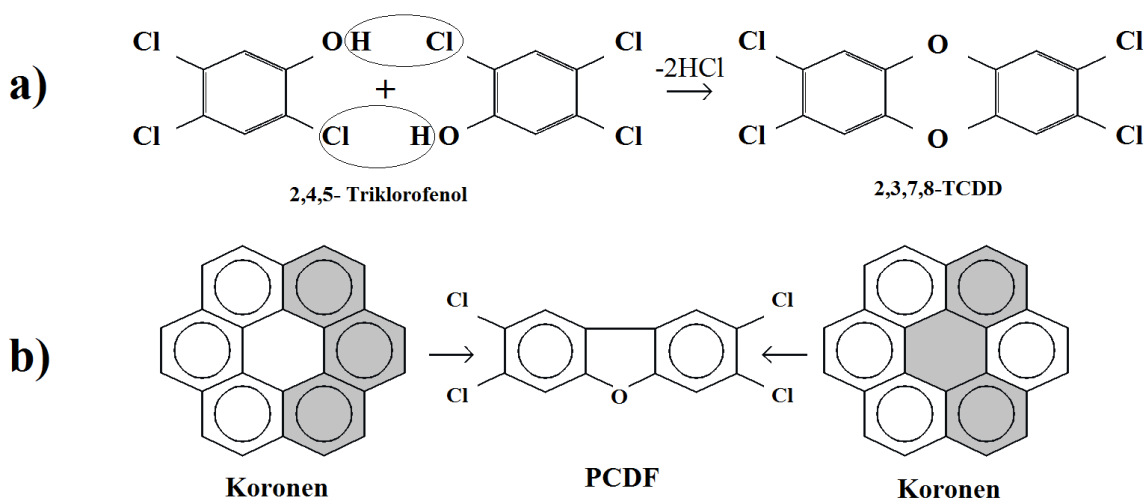
Molarni udjeli dioksina kongenera i tetra- do okta- homologa su od posebnog značaja za proces formiranja dioksina te je uobičajeno da se relativna koncentracija homologa prikazuje u obliku histograma, kako je prikazano na slici 3. U emisijama iz industrijskih izvora dioksina i furana se obično analizira 17 kongenera navedenih u tablici 3 [1,5].



Slika 3. Prosječni maseni udio pojedinih kongenera PCDD/F-a u emisijama iz čeličana i koksara [6]

2.1.2. Mehanizmi formiranja PCDD/F-a

Dioksini i furani se formiraju prema dva mehanizma (slika 4) tijekom odvijanja termičkih procesa, a to su *De novo* sinteza i iz prekursora te je moguće oslobađanje PCDD/F-a iz sirovina koje se koriste u procesu sagorijevanja ukoliko navedeni spojevi nisu uklonjeni.



Slika 4. Mehanizmi formiranja a) iz prekursora, b) *De novo* sinteza [1]

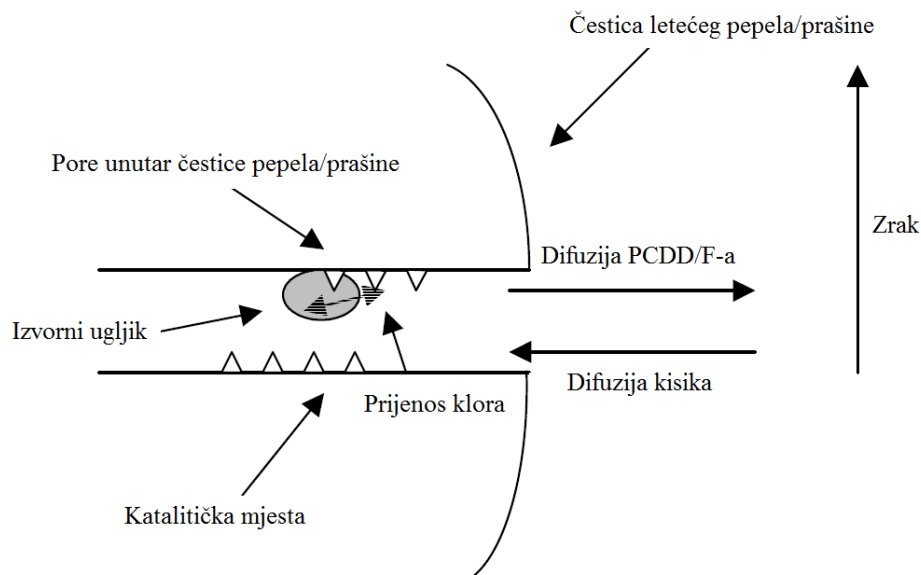
Formiranje iz prekursora - Primarni mehanizam nastajanja PCDD/F-a na višim temperaturama je njihovo formiranje iz prekursora, a drugi važan način nastajanja ovih spojeva je *De novo* sinteza koja se češće odvija pri nižim temperaturama. Nastajanje PCDD/F-a iz prekursora obično uključuje prisutnost kloriranih fenola i benzena tj. klorofenol i klorobenzen koji u reakciji kondenzacije tvore PCDD/F, kako je i prikazano u jednadžbi a) na slici 4 [7]. Molekule klorofenola sadrže po jedan ili više atoma klora koji su vezani za molekulu fenola, a čiji se aromatski prsteni u ovoj reakciji međusobno povežu uz pomoć metala bakra kao katalizatora oslobađajući pri tome dvije molekule klorovodika. Za formiranje PCDD/F iz prekursora potrebna je temperatura iznad 400 °C, dok se temperatura oko 750 °C smatra najučinkovitijom [1]. Formiranje PCDD/F iz prekursora je puno brže nego njihovo nastajanje *De novo* sintezom, a pri čemu je maseni udio dioksina veći od udjela furana u ukupnoj količini nastale smjese ovih spojeva [7].

De novo sinteza se odvija u temperaturnom rasponu od 250 °C do 400 °C, ali istraživanja pokazuju da se može pojaviti i u drugim temperaturnim intervalima sve do 1000 °C [8]. Za nastajanje PCDD/F-a u ovoj reakciji neophodan je kisik, a ugljik koji je potreban za ovu sintezu može biti prisutan u obliku čađe ili ugljena.

U ovoj reakciji, neki metali poput bakra, mogu imati jake katalitičke učinke i pospješuju nastajanje PCDD/F-a, dok se brzim i naglim hlađenjem ovog sustava kao i dodavanjem aditiva, formiranje PCDD/F-a može spriječiti. Osnovne komponente koje sudjeluju u ovoj reakciji su:

- ugljik koji potječe od čvrstog ugljika iz letećeg pepela,
- kisik koji je prisutan u struji plina te brzina formiranja PCDD/F-a ovisi o koncentraciji kisika,
- plinoviti klor, kao što je HCl ili Cl₂, a potječe od anorganskih spojeva povezanih s česticama ugljika,
- dvovalentni bakreni ioni koji imaju jak katalitički utjecaj na formiranje PCDD/F-a, dok dvovalentno željezo, olovo i cink djeluju isto samo imaju slabiji učinak [8].

Kisik iz zraka raspršuje se unutar pora čestica letećeg pepela/prašine pri čemu reagira s prisutnim izvornim ugljikom koji je u kontaktu s katalitičkom površinom koja sadrži klor. Oksidacijske reakcije su katalizirane metalima pri čemu se odvija prijenos klora, kao što je prikazano na slici 5. Tako formirani PCDD/F jednim dijelom difundiraju u plinovitu fazu dok veći dio ostaje adsorbiran na česticama pepela/prašine što je i uzrok relativno velikom sadržaju PCDD/F-a u letećem pepelu /prašini [1].



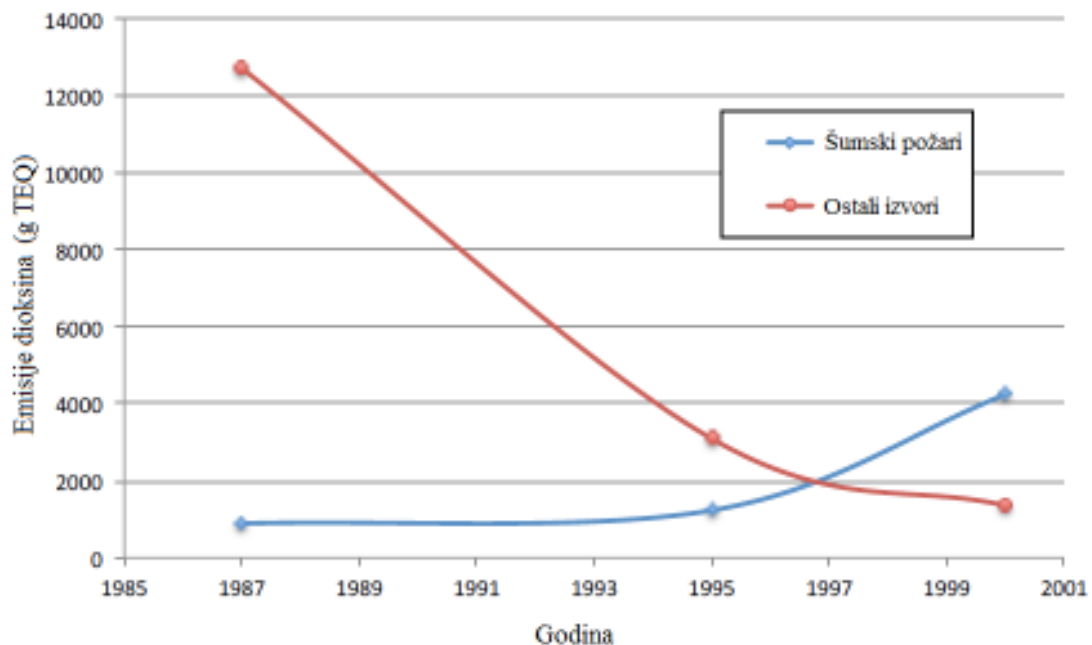
Slika 5. *De novo* sinteza formiranja PCDD/F-a u letećem pepelu [1]

3. Izvori PCDD/F-a i njihov utjecaj na okoliš

Dioksini i furani nastaju kao neželjeni produkti u svim procesima izgaranja koji sadrže klor, ugljik i kisik pri određenim temperaturnim uvjetima. U ove procese se obično ubrajaju spalionice otpada (koje uključuju spaljivanje komunalnog, industrijskog, medicinskog i drugog otpada), izgaranje fosilnih goriva, industrija za proizvodnju pesticida, papira i celuloze kao i industrija željeza, čelika i obojenih metala. Osim navedenih antropogenih izvora PCDD/F-a za njihove emisije u okoliš značajni su i prirodni izvori kao što su erupcije vulkana i šumski požari [9].

3.1. Prirodni izvori PCDD/F-a

Među prirodnim izvorima PCDD/F-a najznačajniji su šumski požari koji su na temelju istraživanja prepoznati ujedno i kao općenito najznačajniji izvor ovih spojeva i u odnosu na sve antropogene izvore, kako je prikazano na slici 6. Najznačajnija razlika između antropogenih i prirodnih izvora je ta da se antropogeni izvori mogu kontrolirati i pratiti, dok se kod prirodnih izvora po tom pitanju ne može učinkovito djelovati. Dioksini i furani su u manjim količinama otkriveni u posmrtnim ostacima ljudi prije doba industrijalizacije, što znači da PCDD/F nisu isključivo neželjeni nusprodukt ljudskih djelatnosti nego da i prirodni procesi uzrokuju te spojeve [10].



Slika 6. Procjene emisija dioksina iz šumskih požara u odnosu na ostale izvore u SAD-u [10]

Naime, zbog globalnog zatopljenja dolazi do porasta temperature okoliša što rezultira sve učestalijim požarima, a samim time dolazi do sve većih emisija PCDD/F-a u okoliš. Rezultati najnovijih studija [10] ukazuju i na druge moguće prirodne izvore dioksina (osim šumskih požara i vulkanskih erupcija) kao što su neke aktivnosti mikroorganizama ili pak prirodni procesi u određenim tipovima tla.

3.2. Antropogeni izvori PCDD/F-a

Najvećim antropogenim izvorima PCDD/F-a u 70-tim godinama prošlog stoljeća bile su spalionice otpada zbog čega je bilo potrebno pronaći bolja rješenja za smanjenjem njihovih emisija što se postiglo primjenom učinkovitih sustava za pročišćavanje dimnih plinova. Danas, spalionice otpada i druga postrojenja u kojima se odvijaju termički procesi, ispuštaju dimne plinove koji sadrže vrlo niske koncentracije PCDD/F-a. Među mjerama za smanjenje nastajanja PCDD/F-a u industrijskim procesima značajno mjesto zauzimaju i postupci zamjene sirovina i/ili pratećih materijala koji sadrže prekursore PCDD/F-a, pa se tako npr. u proizvodnji papira koriste izbjeljivači koji ne sadrže klor za razliku od ranije korištenih klorovih spojeva [9]. Među najznačajnije izvore PCDD/F-a ubrajaju se spalionice otpada, proizvodnja sintera, ložišta u domaćinstvima, nekontrolirano spaljivanje komunalnog otpada, požari, proizvodnja čelika elektropećnim postupkom, spaljivanje bolničkog otpada, proizvodnja cementa, industrijska energetska postrojenja te proizvodnja energije [2]. Također, postoje i izvori PCDD/F-a koji nisu toliko značajni u ukupnoj emisiji kao prethodno navedeni, a nikako se ne smiju zanemariti. To su izvori poput suspaljivanje otpada u cementarama, suspaljivanje otpada u elektranama, cestovni prijevoz, krematoriji, papirna industrija itd. [9].

Dioksini i furani iz zraka mogu završiti i u drugim sastavnicama okoliša jer se zračnim masama kreću u atmosferi i podložni su utjecajima atmosferilija. Ovi spojevi u zraku mogu biti u plinovitoj fazi ili vezani na čestice prašine. Vezanje PCDD/F-a na čestice ovisi o slobodnoj površini čestica i tlaku para kongenera pri čemu su kongeneri s više klorovih atoma podložniji adsorpciji na čestice. Ukoliko se PCDD/F u plinskoj fazi nalaze u zraku njihovo uklanjanje je moguće kemijskom i fotokemijskom razgradnjom, a ako su vezani na čestice onda se uklanjaju taloženjem prilikom čega se manje čestice iz atmosfere uklanjaju mokrim taloženjem, dok se veće uklanjaju mokrim i/ili suhim taloženjem [11]. Granične vrijednosti za PCDD/F iz glavnih stacionarnih izvora (spalionice otpada) prema *Protokolu o postojanim organskim onečišćujućim tvarima uz konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka* [12] izražavaju su kod standardnih uvjeta (273,15 K, 101,3 kPa, i suhi plin) u ng m^{-3} ili mg m^{-3} . Uzorkovanje i analiza onečišćujućih tvari provodi se sukladno normama koje su utvrđene od strane Europskog odbora za normizaciju (engl. *European Committee for Standardization*, CEN), Međunarodne organizacije za normizaciju (engl. *International Organization for Standardization*, ISO) i preporučenih metoda SAD-a i Kanade [12].

Kako je već navedeno, PCDD/F ispušteni u okoliš ne zadržavaju se na jednom mjestu već podliježu prirodnim procesima transformacije pa tako jedan dio iz zraka dopijeva i u tlo. U tlu je moguće zadržavanje PCDD/F zbog sposobnosti sorpcije na organske tvari, ali također postoji mogućnost difuzije kroz tlo kao i hlapljenje s površine čija se brzina procesa smanjuje

porastom sadržaja organskih tvari i snižavanjem temperature. Dioksini i furani manje su podložni mikrobiološkoj razgradnji nego fotokemijskoj pri čemu nastaju kongeneri s manjim brojem klorovih atoma [11]. Zbog značajne karakteristike hidrofobnosti, PCDD/F pripadaju skupini hidrofobnih organskih onečišćujućih tvari (engl. *Hydrophobic Organic Contaminants*, HOC), a njihovo ponašanje u tlu određuju fizikalno-kemijska svojstva (postojane onečišćujuće tvari u tlu i sposobnost njihove sorpcije na mineralne ili organske čvrste faze tla) i svojstva tla (sadržaj organske tvari, biološka aktivnost itd.). Mobilnost hidrofobnih organskih onečišćujućih tvari u tlu se javlja zbog koloidnog kapaciteta formiranja organske tvari koja sadrži sorbirane hidrofobne organske onečišćujuće tvari što karakterizira ovu vrstu onečišćujućih tvari vrlo značajnom jer kruženjem u okolišu mogu doći u kontakt s podzemnim vodama [13].

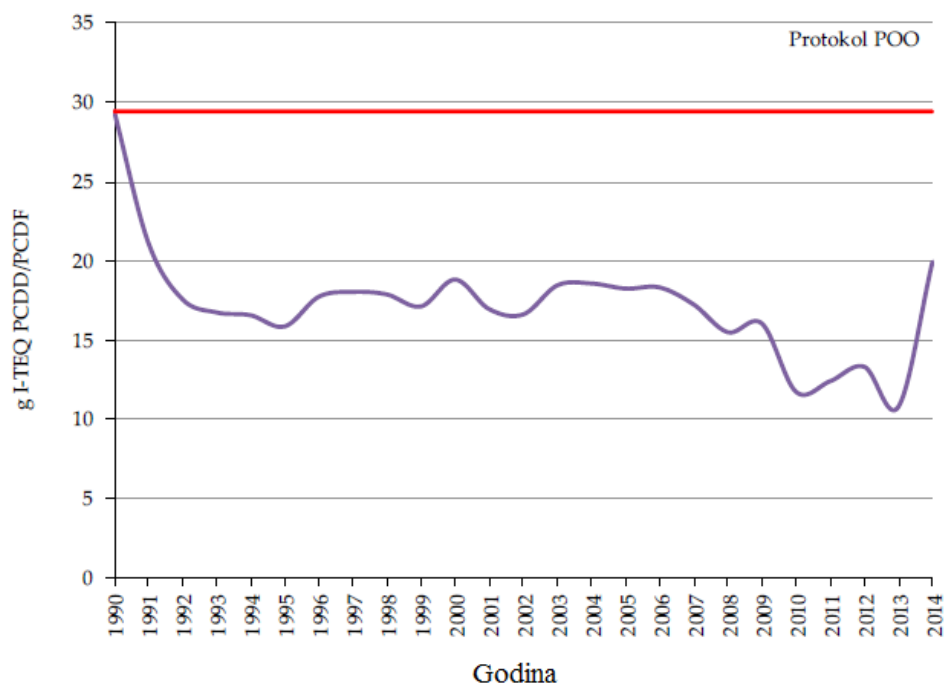
Ukoliko PCDD/F dospiju u vode, tada su najčešće vezani za suspendirane tvari koje se u većem dijelu talože na dno, dok jedan dio ulazi u hranidbeni lanac odnosno hlapljenjem prelazi u atmosferu. Dioksini i furani koji su prisutni u vodi, također su podložni fotokemijskoj i mikrobiološkoj razgradnji kao i u tlu, a procesi razgradnje vrlo spori i traju po nekoliko godina [11]. Značajnije emisije dioksina i furana u vodu dolaze iz otpadnih voda spalionica i industrija. Nakon spaljivanja bolničkog otpada kao nusprodukt nastaje kruti i tekući otpad koji sadrži PCDD/F. Prilikom obrade ovakvog otpada, potreban je proces ispiranja plinova poslije kojeg se krute tvari odvajaju u posebna postrojenja za obradu od otpadnih voda koje se kasnije ispuštaju u kanalizaciju. Kako bi se spriječio unos PCDD/F u vode iz navedenih procesa obrade otpada, potrebno je koristiti različite sustave za pročišćavanje otpadnih plinova nastalih u ovim procesima [14].

3.3. Stanje onečišćenosti dioksinima i furanima u RH

Prema *Izvješću o proračunu emisija Republike Hrvatske 2016.* [15] emisije PCDD/F-a u zraku na području RH iznosile su 19,9 g I-TEQ, te u odnosu na emisije iz 1990. godine smanjene su za 32,2 % što je prikazano na slici 7. Glavni izvor PCDD/F-a kroz promatrano razdoblje (slika 7) je izgaranje goriva u energetskim sektorima, a najznačajniji izvor u 2014. godini predstavljala su ložišta u kućanstvima [15].

Izvori PCDD/F-a koji dolaze od izgaranje drveta i drvenih otpadaka u kućanstvima i industrijama čine 80 % ukupne emisije PCDD/F dok metalurški procesi u razdoblju od 1990. do 2000. godine čine između 0,13 i 0,72 % ukupne emisije ovih spojeva u okolišu [2].

Uredbom o graničnim vrijednostima emisije (GVE) onečišćujućih tvari u zrak propisana je za PCDD/F u procesu proizvodnje cementa i pri suspaljivanju otpada, a iznosi $\gamma_{I-TEQ} = 0,1 \text{ ng m}^{-3}$ i vrijedi samo za stacionarne izvore.



Slika 7. Emisije PCDD/F-a na području RH u razdoblju od 1990. do 2014. godine [15]

S obzirom da u navedenoj Uredbi nije posebno istaknuta GVE za metalurške procese proizvodnje željeza i čelika, granična vrijednost emisije od $\gamma_{I-TEQ} = 0,1 \text{ ng m}^{-3}$ se u praksi uzima kao GVE i za metalurške procese. Izvori PCDD/F-a u Hrvatskoj do sada nisu bili dovoljno analizirani jer ne postoji veliki broj potencijalnih onečišćivača kao što su metalurška postrojenja, cementare ili drugi industrijski izvori ovih spojeva [2].

4. Metalurgija željeza i čelika kao izvor PCDD/F-a

Nastajanje PCDD/F-a odvija se u temperaturnim uvjetima od 250 do 800 °C uz prisutnost ugljika, klora i kisika te se zajedno s ostalim onečišćujućim tvarima emitiraju u zrak. Dioksini i furani se često adsorbiraju na čestice prašine zbog čega mogu biti transportirani zračnim masama na velike udaljenosti od izvora. Ispiranjem kišom iz atmosfere dopijevaju u tlo, sediment i vodu, a mogu se akumulirati u mnogim dijelovima ekosustava. Najveće količine PCDD/F-a, devedesetih godina prošlog stoljeća, emitirali su izvori razvijenih industrijskih zemalja kao što su Japan ($Q_{I-TEQ} = 3981 \text{ g a}^{-1}$), Kina ($Q_{I-TEQ} = 2773 \text{ g a}^{-1}$) i SAD ($Q_{I-TEQ} = 2744 \text{ g a}^{-1}$), a najveći izvor su bile spalionice otpada koje nisu koristile dovoljno kvalitetnu tehnologiju za sprječavanje onečišćujućih emisija u što su se ubrajali i PCDD/F.

Uz spomenute termičke procese koji predstavljaju i najveće moguće izvore PCDD/F-a nikako se ne smiju zanemariti niti ostali industrijski izvori ovih spojeva koji svojim, manjim ili većim, onečišćujućim potencijalom mogu ugrožavati okoliš. Među njima svakako jedno od najvažnijih mjesta zauzimaju metalurški procesi.

Metalurška postrojenja su značajni antropogeni izvori onečišćujućih anorganskih i organskih tvari u okoliš, a neka od njih, koja se ubrajaju među najveće onečišćivače su pogoni za proizvodnju koksa, pogoni aglomeracije i sinteriranja željezne rude, visoke peći, čeličane te prerađivački pogoni. Istraživanja onečišćujućih tvari iz metalurških procesa tijekom prošlog stoljeća bila su usmjerena uglavnom na anorganske tvari, dok se organskim onečišćujućim tvarima nije posvećivala potrebna pažnja. Kao što je navedeno u uvodu, organske onečišćujuće tvari čini skupina hlapivih organskih spojeva, policikličkih aromatskih ugljikovodika i vrlo značajna tvari koju čine spojevi poput polikloriranih bifenila, polikloriranih terfenila, polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i polikloriranih dibenzofurana [16].

Sinteriranje željezne rude- Najznačajniji izvor PCDD/F-a među metalurškim procesima proizvodnje željeza i čelika je sinteriranje željezne rude koja je namijenjena za proizvodnju sirovog željeza visokopećnim postupkom. Za sinteriranje se koristi mješavina usitnjene željezne rude, usitnjenog koksa i željezonosnog proizvodnog otpada iz procesa proizvodnje čelika (kovarine). U procesu sinteriranja dolazi do površinskog taljenja gdje se zrna međusobno sljepljuju u čvrste i porozne aglomerate sintera. Pri ovome, a zahvaljujući termodinamičkim uvjetima i prisutnosti prekursora, u temperaturnom rasponu od 250 °C do 450 °C, nastaju i dioksini i furani. Njihove masene koncentracije u dimnim plinovima iz procesa sinteriranja iznose od γ_{I-TEQ} 0,5 do 5 ng Nm⁻³. S obzirom da količina nastalih dimnih plinova u ovom procesu iznosi približno 2100 Nm⁻³t⁻¹ sintera, može se izračunati količina PCDD/F-a u dimnim plinovima po toni proizvedenog sintera što iznosi oko 1–10 µg I-TEQ.

Ovako nastali sinterirani materijal se ulaže u visoku peć uz koks i ostale nemetalne dodatke. Tijekom procesa taljenja nastaju dimni plinovi koji obično sadrže teške metale, čvrste čestice, te plinovite onečišćujuće tvari poput CO, CO₂, NO_x, SO₂, HCl, HF i organske spojeve poput PAU, PCB i PCDD/F [2]. Godišnja razina PCDD/F-a koja se oslobađa u zrak od strane europskih zemalja iznosi 2-4 g TEQ-a [17].

Visokopećni postupak proizvodnje sirovog željeza - Količine dioksina i furana ispuštenih u zrak s dimnim plinovima iz visokih peći u zemljama Europske unije, iznosile su $W_{I-TEQ} = 1,1$ do 4,3 ng t⁻¹ sirovog željeza te se na temelju navedenog podatka može izračunati da količina PCDD/F-a u okolišu odnosno njihov emitirani maseni protok Q_{I-TEQ} iznosi između 0,1 i 0,39 g a⁻¹. Visokopećnim postupkom u 2015. godini proizvedeno je oko 93.000.000 t sirovog željeza te se za izračun emitiranog masenog protoka iz visokih peći u istoj godini koristila vrijednost emisijskog faktora koja je iznosila W_{I-TEQ} od 0,002 µg t⁻¹ sirovog željeza.

Postupci proizvodnje čelika - Proizvedeno sirovo željezo koristi se u procesu proizvodnje čelika u kisikovim konvertorima (KK), Siemens-Martinovom (SM) postupku, koji je gotovo napušten, i u elektropečnom postupku (ELP).

Tijekom procesa proizvodnje čelika u kisikovim konvertorima, također dolazi do nastajanja PCDD/F-a, ali su njihove koncentracije u otpadnim plinovima znatno niže pa su i emisije u okoliš manje nego iz drugih postupaka proizvodnje čelika. Emisija PCDD/F-a iz procesa proizvodnje čelika u kisikovim konvertorima kreće se od $W_{I-TEQ} = <0,001$ do 0,06 µg t⁻¹ čelika. Iako se ovdje radi o relativno malim emisijama PCDD/F-a u odnosu na emisije iz elektrolučne peći ili SM postupka, mora se imati na umu da su ovi postupci proizvodnje čelika u EU još uvijek aktivni i u 2014. godini su predstavljali oko 61% od ukupne proizvodnje sirovog čelika [16].

U ovom postupku proizvodnje čelika kao uložak koristi se sirovo željezo i čelični otpad koji se još naziva i staro željezo. Tijekom 2014. godine ovim načinom proizvedeno je 0,5 % od sveukupne količine proizvedenog čelika (7.578.000 t) te se uglavnom proizvodio u Rusiji, Indiji i Ukrajini. Dioksini i furani su također nastajali i u SM postupku proizvodnje čelika čiji su maseni udjeli W_{I-TEQ} iznosili od 0,043 do 0,094 $\mu\text{g t}^{-1}$ čelika te iako je vrijednost emisijskog faktora relativno mala za ovaj postupak, količine PCDD/F-a se ne smiju zanemariti [16]. Najznačajniji postupak zbog ukupnog udjela proizvedenog čelika, za emisije PCDD/F-a, je proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći.

4.1. Elektrolučna peć kao izvor PCDD/F-a

Kako je već navedeno, elektropećni postupak proizvodnje čelika odnosno elektrolučna peć (engl. *Electric Arc Furnace*, EAF, slika 8) se smatra značajnim izvorom emisije PCDD/F-a jer je i njena uporaba u ukupnoj proizvodnji čelika u svijetu, a posebice u Europi, najviše zastupljena.

Elektrolučnu peć konstruirao je Héroult 1900. godine, a u početku su se koristile samo za proizvodnju legiranih čelika dok su se kasnije, zbog pogodnih uvjeta rada, ove peći počele koristiti i za proizvodnju običnih čelika.



Slika 8. Elektrolučna peć [18]

Glavni razlozi zbog kojih je elektrolučna peć zauzela mjesto najčešće korištenog proizvodnog agregata, bila je njena znatno niža cijena i neke tehnološke prednosti u odnosu na druge peći. Prve elektrolučne peći su puštene u rad početkom prošlog stoljeća i u to vrijeme je njihova produktivnost iznosila svega oko 10 t/h, što je vrlo malo u odnosu na danas korištene peći kapaciteta 100 i >100 t/h [19].

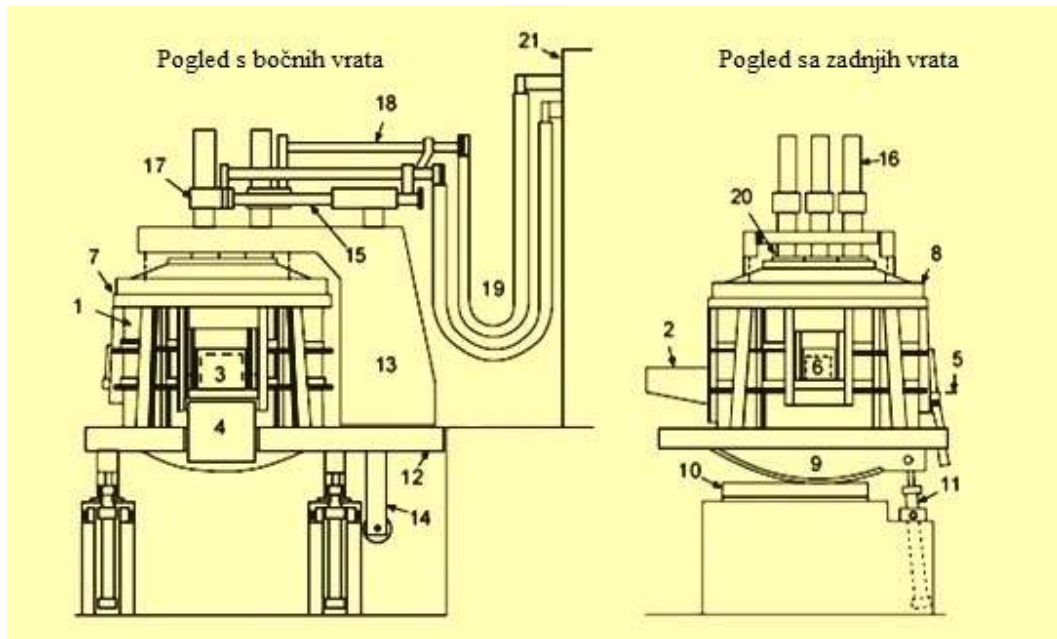
Udio elektropećnog procesa u ukupnoj proizvodnji čelika u svijetu kroz povijest je sve više rasla te se predviđa da će taj udio do 2030. godine dosegnuti vrijednost od 50 % [20]. U početku su elektrolučne peći koristile samo za izradu proizvoda kao što su žice, nosači, cijevi i dr. dok se danas koristi i za neke plosnate proizvode poput limova i traka iz uglavnom legiranih čelika [19]. Koliko se postupak u elektrolučnoj peći koristi za proizvodnju čelika, pokazuje i podatak da se u svijetu tijekom 2015. godine tim postupkom proizvelo oko 25 % od ukupne svjetske proizvodnje čelika, a među 10 najvećih u toj godini su bili Japan, Indija i Kina, kao što je prikazano u tablici 4 [21].

Tablica 4. Deset najvećih proizvođača čelika elektropećnim postupkom u 2015. godini [21]

| Država | Proizvodnja čelika, t | Proizvodnja čelika u elektropeći, t (%) |
|---------------|------------------------------|--|
| SAD | 78.800.000 | 49.407.600 (62,7) |
| Indija | 89.400.000 | 51.226.200 (57,3) |
| Kina | 803.800.000 | 49.031.800 (6,1) |
| Japan | 105.200.000 | 24.090.800 (22,9) |
| Južna Koreja | 69.700.000 | 21.188.800 (30,4) |
| Njemačka | 42.700.000 | 12.639.200 (29,6) |
| Turska | 31.500.000 | 20.475.000 (65) |
| Rusija | 70.900.000 | 20.561.000 (29) |
| Italija | 22.000.000 | 17.204.000 (78,2) |
| Iran | 16.100.000 | 13.701.100 (85,1) |
| Meksiko | 18.200.000 | 12.794.600 (70,3) |

Udio elektropećnog postupka u ukupnoj proizvodnji čelika u zemljama Europske unije je u prosjeku znatno veći i u 2015. godini iznosio je oko 39 %, dok se u nekima od njih elektropećni postupak koristi kao jedini postupak proizvodnje čelika dok su ostali postupci ugašeni (Grčka, Luksemburg, Portugal, Slovenija, Bugarska i Hrvatska).

Elektrolučna peć, slika 9, je cilindričnog oblika i sastoji se od plašta, svoda, podnice, izljevnog otvora, sustava za hlađenje elektroda, uređaja za nagibanje peći prilikom čega se izljuje čelik i troska, uređaji za zakretanje svoda, transformatora, držača elektroda i ostale opreme (slika 9). Podnica se sastoji od nekoliko slojeva vatrostalnog materijala. Plašt, kao i svod peći, sastoji se od panela hlađenih vodom iznad razine troske. Vodom hlađeni paneli smanjuju potrošnju vatrostalnog materijala i do 70 %, povećavaju trajnost svoda i vrijeme taljenja je skraćeno za 5-10 minuta.



Slika 9. Shematski prikaz elektrolučne peći [22] s dijelovima: 1. Plašt, 2. Žlijeb, 3. Stražnja vrata, 4. Poklopac za trosku, 5. Razina praga, 6. Bočna vrata, 7. Rubni prsten svoda, 8. Prsten svoda, 9. Poluga za njihanje, 10. Tračnica poluge za njihanje, 11. Cilindar za nagib, 12. Glavna platforma za nagib, 13. Konstrukcija za uklanjanje svoda, 14. Stup nosača elektroda, 15. „Ruka elektrode“, 16. Elektrode, 17. Držač elektroda, 18. Skupni vod, 19. Kablovi sekundarnog napajanja, 20. Sustav za brtvljenje elektroda, 21. Komora za električnu opremu.

Prilikom izlivanja čelika, peć je potrebno nagnuti do kuta od 45° te je potrebno brzo izlivanje troske, što je bitan uvjet pri izlivanju čelika, tako da se elektrolučna peć nagne prema nazad i postigne kut između 15 i 20° . Transformator služi za dobivanje električnog luka prilikom čega struja prolazi kroz držače elektroda i elektrode. Elektrode su grafitne i koriste se za prijenos električne energije do metalne taline.

Osnovna sirovina za proizvodnju čelika u elektrolučnoj peći je čelični otpad koji vrlo često sadrži nečistoće potrebne za nastajanje PCDD/F-a. Osim čeličnog otpada kao osnovne sirovine, u ulošku elektrolučne peći se uz nemetalne dodatke (dolomit, vapno i koks) dodaje i sirovo željezo (najviše do 10 %) u čvrstom stanju ili u obliku taline dobivene nekim od redukcijskih postupaka [19].

U suvremenim elektropečima radni ciklus peći (engl. *tap-to-tap time*) obično traje manje od 60 minuta i sastoji se od nekoliko faza:

- punjenja peći,
- taljenja,
- rafinacije,
- uklanjanja troske i
- izlijevanja čelika.

Punjenje peći – Prvi korak u proizvodnji čelika elektrolučnom peći je punjenje peći s čeličnim otpadom prilikom čega se pokrov peći i elektrode podignu kako bi se omogućilo kranu spuštanje košare sa čeličnim otpadom do otvora peći i ispuštanjem sadržaja u peć. Poslije toga se pokrov peći i elektrode spuštaju, peć se zatvara, a na elektrode se dovodi električna energija visokog napona kako bi se dobio električni luk kojim se počinje taliti čelični otpad. Kao što je već navedeno, kvaliteta, prosječni kemijski sastav i prisutne nečistoće u čeličnom otpadu, utječu kako na vrstu i kvalitetu proizvedenog čelika tako i na nastajanje PCDD/F-a kao neželjenog produkta ovog termičkog procesa.

Taljenje – Započinje puštanjem toka električne energije visokog napona do grafitnih elektroda na kojima dolazi do uspostavljanja električnog luka između elektroda i čeličnog otpada. Električni luk je u početku taljenja nestabilan, ali kako se povećava temperatura, luk se stabilizira i pojačava se taljenje čeličnog otpada. Uz električnu energija kao dodatni izvor energije, tzv. kemijske energije u procesu taljenja se koristi i kisik. Kisik se u talinu upuhuje *kopljima* pri čemu dolazi do egzotermne reakcije s fosforom, željezom, aluminijem, ugljikom itd. što zbog oslobađanja topline predstavlja dodatnu energija tijekom taljenja.

Rafinacija – Ovaj dio procesa uključuje uklanjanje fosfora, sumpora, silicija, mangana, aluminijska i ugljika iz taline. Pri rafinaciji se koristi kisik pomoću kojeg se smanjuje i sadržaj ugljika na odgovarajuću razinu, a s navedenim elementima formiraju se oksidi koji prelaze iz taline u trosku. U suvremenim elektrolučnim pečima reakcijom kisika s ugljikom se može namiriti između 30 i 40 % toplinske energije, a nastali se CO upija u trosku prilikom čega nastaje *pjena* što dodatno stabilizira električni luk. Također, CO pomaže pri uklanjanju dušika i vodika iz čelične taline. Mjehurići koji nastaju na površini troske obično se rasprskavaju pucaju i sudjeluju u nastajanju elektropečne prašine na koju se obično adsorbira i dio nastalih PCDD/F koji zajedno s prašinom nastavljaju svoj put prema okolišu.

Uklanjanje troske – Kao što je već navedeno, neki elementi reagiraju s kisikom i formiraju trosku. Tijekom formiranja troske dolazi do pjenjenja prilikom čega se troska može prelijevati preko razine pragova elektrolučne peći i izlaziti kroz otvore za trosku. Troska se uklanja tako da se peć nagne na 15-20° i izlije kroz otvore za ispuštanje troske.

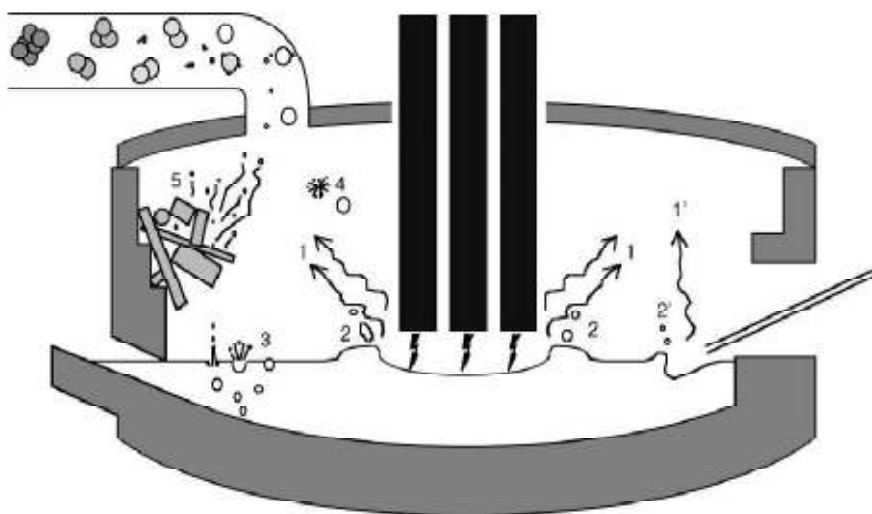
Izlijevanja čelika – Kada se postigne željena kvaliteta taline, peć se nagne i talina se izlije u lonac. U ovom postupku mogu se dodati dezoksidansi (aluminij i silicij) koji stvaraju novi sloj troske, čime se smanjuje sadržaj kisika prije daljnje obrade. Navedeni postupak se naziva blokiranje topline. Nakon završetka lijevanja provode se popravci na peći [23].

4.2. Elektropečna prašina koja sadrži PCDD/F-e

Elektropečna prašina iz proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći, razvrstava se kao opasni otpad (10 02 07 *) jer sadrži teške metale i štetne spojeve u koje se također ubrajaju i PCDD/F [24]. Kod elektropečnog postupka proizvodnje čelika, nastaje od 10 do 30 kg prašine po toni čelika od čega oko 96 % pripada skupini lebdećih čestica PM_{10} [25]. Elektropečna prašina nastaje tijekom sljedećih faza procesa proizvodnje čelika, a to su:

- Tijekom punjenja peći s čeličnim otpadom i aditivima (vapno, ugljen itd.),
- na mjestima gdje se između elektroda i čeličnog otpada uspostavlja električni luk koji tali čelični otpad i formira talinu prekrivenu slojem troske,
- tijekom rafiniranja čelične taline,
- tijekom pjenjenja što se pospješuje dodatkom ugljena u prahu te
- tijekom izlivanja čelične taline.

U tvorbi elektropečne prašine unutar peći sudjeluju oslobođene čvrste čestice oksida sa površine čeličnog otpada i dijelovi rasprsnute kapljice taline koje fizikalno-kemijskim transformacijama i međusobnim aglomeriranjem tvore konačni izgled elektropečne prašine. Faze procesa nastajanja elektropečne prašine (slika 10) su: isparavanje (1), odvajanje čestica metalnih oksida sa korodirane površine čeličnog otpada kao posljedice uspostave električnog luka (2), rasprskavanje mjehurića CO iz površinskog sloja taline što doprinosi (oko 60 %) nastajanju prašine (3), rasprskavanje kapljica taline u zoni kontakta s oksidirajućom atmosferom iznad taline (4), pojava čvrstih čestica tijekom dodavanja ugljena i eventualno stare elektropečne prašine koja se reciklira itd. (5) [26].



Slika 10. Shematski prikaz mehanizama nastajanja prašine u elektrolučnoj peći [26]

Adsorpcija PCDD/F-a iz otpadnih plinova ohlađenih na 250 °C odvija se u dimovodnom kanalu na česticama uvedenog i raspršenog aktivnog ugljena ili lignita. Čestice adsorbenta s adsorbiranim dioksinima i furanima izdvajaju se u komori za gravitacijsko taloženje i sakupljaju u silosu za prašinu [27].

Tijekom ovog postupka otpadni plinovi se ohlade na temperaturu od 80°C do 100°C i nakon izdvajanja krutih čestica prašine i adsorbenta nastavljaju put prema ispustu u atmosferu- dimnjaku.

4.3. Mjere sprječavanja emisija PCDD/F-a iz elektrolučne peći

Za kontrolu i smanjenje nastajanja PCDD/F-a kao i za smanjenje odnosno izbjegavanje njihovog ispuštanje u okoliš koriste se različite tehnike odnosno mjere mehanizmi. Mjere koje je moguće primijeniti temelje se na načelima prilagodbe i unapređenja procesa u kojem postoji opasnost od nastajanja PCDD/F-a i to u fazi pripreme sirovine i nadzora procesnih parametara te modifikacije tehnološkog procesa uvođenjem i dodavanjem različitih kemijskih sredstava koje omogućavaju uklanjanje nastalih PCDD/F-a iz struje dimnih plinova fizikalnim i/ili kemijskim vezivanjem.

Mjere sprječavanja emisija PCDD/F-a iz elektrolučne peći sukladno načelima na kojima se temelje, mogu se podijeliti u primarne i sekundarne koje zajedno čine skupinu mjera nazvanih najbolje raspoložive tehnike ili tzv. BAT - tehnike (engl. *Best Available Techniques*).

Primarne mjere se nazivaju i mjere prevencije, a njima se sprječava i umanjuje nastajanje PCDD/F-a tijekom procesa proizvodnje čelika. Najčešće se odnose na dobro provođenje elektropečnog procesa i propisno održavanje pećnog agregata bez obzira na tipove peći. U ove tehnike prevencije ubraja se tehnika upravljanja kvalitetom čeličnog otpada koje se ulaže u elektropeč kao sirovina za proizvodnju čelika, sprječavanje uporabe čeličnog otpada onečišćenog uljima, plastikom, bojama i drugim ugljikovodicima, koji potpomažu nastajanje PCDD/F-a, korištenje čeličnog otpada više kvalitete, uvođenjem programa kontrole i nadzora nad čeličnim otpadom, promjenu tipova sirovina i uklanjanje dijelova zamašćenog otpada ili pak uvođenja postupaka njegovog odmašćivanja. Nadalje, pod BAT-tehnike podrazumijeva se i smanjenje zastoja rada elektropeći kao i skraćeno trajanje rada otvorene peći kada je svod pomaknut u stranu, čime se smanjuje infiltracija zraka u peć.

Primarne mjere uključuju kondicioniranje otpadnih plinova elektropeći pri čemu se podrazumijeva sakupljanje i obrada plinova prije ulaska u sustav za pročišćavanje s vrećastim filtrima, koji se najčešće i koriste. Tehnike kondicioniranja podrazumijevaju sustave upravljanja tehnikama intenzivnog miješanja plinova sa zrakom, za postizanje što većih brzina hlađenja do temperature ispod 200 °C kao i učinkovito strojno održavanje procesa. Primjenom tehnike selektivne katalitičke redukcije za uklanjanje NO_x, moguće je postići djelomično sprječavanje nastajanja PCDD/F-a kao i smanjenje njihovih emisija u otpadnim plinovima tako da njihove emisijske vrijednosti iznose i manje od 100 pg m⁻³ I-TEQ.

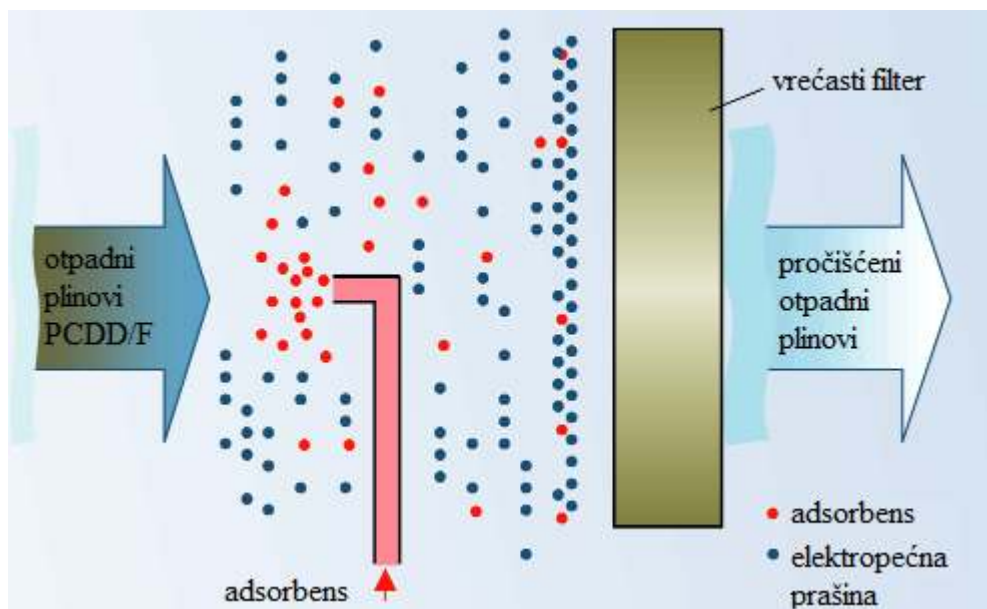
Ovo podrazumijeva uvođenje sustava za nadzor procesa pri čemu se kontinuirano motre procesni i emisijski parametri te se njihovim optimiranjem postiže smanjenje nastajanja PCDD/F-a *de novo* sintezom u elektropečnom procesu proizvodnje čelika [28, 29].

Sekundarne mjere se primjenjuju zbog nemogućnosti potpunog sprječavanja nastajanja PCDD/F-a u elektropečnom procesu proizvodnje čelika, a svrha im je smanjenje koncentracije PCDD/F-a u izlaznim dimnim plinovima. Dioksini i furani, kako je već navedeno, imaju mogućnost adsorpcije na česticama elektropečne prašine te se u ovu svrhu primjenjuju BAT-tehnike obrade otpadnih plinova koje uključuju adsorpciju PCDD/F-a na aktivnom ugljenu ili lignitnom prahu.

Među sekundarne mjere, a u kojima se koriste i neke druge tvari ili njihove smjese kao adsorbensi, ubrajaju se i tehnike adsorpcije na aktivnom ugljenu ili lignitnom prahu, na smjesi vapna i vode [29].

Adsorbensi poput aktivnog ugljena ili lignitnog praha, mogu se dodavati struji otpadnih plinova upuhivanjem/injektiranjem na nekoliko točaka uzduž dimovodnog kanala i to obično u količinama između 25 i 35 mg m⁻³ [27]. Pri korištenju ovih ugljičnih materijala pri visokim temperaturama potrebno je provoditi sigurnosne mjere kako bi se izbjegla opasnost od požara i eksplozija.

Ovim tehnikama suhog čišćenja se postiže smanjenje koncentracije PCDD/F-a u otpadnim plinovima i to na 0,1 do 0,5 ng m⁻³ I-TEQ s kojom otpadni plinovi odlaze u atmosferu. Veća količina nastalih PCDD/F-a u elektropeći iz otpadnog plina adsorbira se na česticama upotrijebljenog adsorbensa i elektropečne prašine i bude izdvojena u sustavu za pročišćavanje – vrećastom filtru, slika 11 [27,29].



Slika 11. Shematski prikaz suhog čišćenja PCDD/F-a na adsorbensu u dimovodnom kanalu [27]

Iako su ove tehnika uklanjanja PCDD/F-a iz otpadnih plinova vrlo učinkovite, njihov veliki nedostatak predstavlja nastali opasni otpad u obliku istrošenog (zasićenog) aktivnog ugljena, lignita ili drugog adsorbensa koji sadrži PCDD/F-e, jer ove opasne tvari nisu razgrađene već su samo preseljene iz otpadnih plinova elektropeći na adsorbens, na kojem, ukoliko se ne zbrine na odgovarajući način, i dalje predstavljaju opasnost za okoliš.

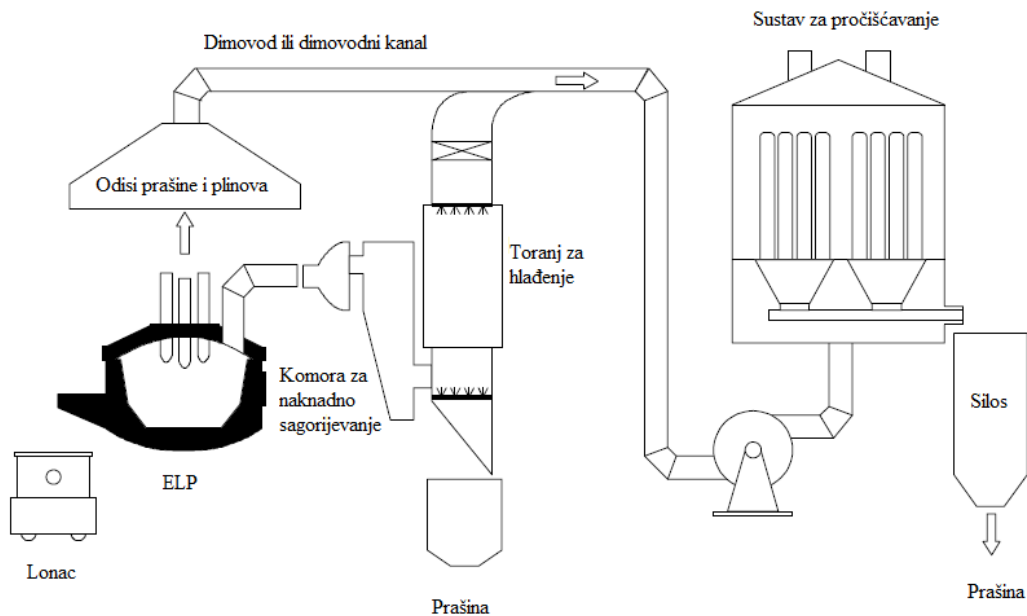
U sekundarne mjere, a u kojima se koriste i neke druge tvari ili njihove smjese kao adsorbensi, ubrajaju se i tehnike adsorpcije na vapnencu, smjesi vapna i vode [29], polimernim materijalima itd.

Mokro čišćenje – Podrazumijeva apsorpciju plinova u tekućini pri čemu se uklanjaju kisele komponente iz dimnih plinova. Naime, nakon što vrući plinovi izađu iz zone izgaranja, hlade se vodom na približno 600 °C te se uvode u hladnjak da bi im se pomoću vode temperatura spustila ispod 200 °C. Svrha mokrog čišćenja otpadnih plinova elektropeći je, uz uklanjanje eventualno nastalih PCDD/F-a, i smanjenje razine emisija plinovitih kiselih onečišćujućih tvari poput HCl i SO₂ čija je razina u zraku također propisana. Pri ovome se vodi računa da se zadovolji uvjet propisane GVE za PCDD/F-a iz stacionarnih izvora, a koja mora biti manja od 0,1 ng TEQ m⁻³ [30]. Prednosti ovog sustava, u odnosu na niz drugih razvijenih i komercijaliziranih sustava mokrog čišćenja, su brzina hlađenja i mogućnost jednostavnog postavljanja [31, 32].

U uređajima za mokro čišćenje se kao adsorbensi često primjenjuju tzv. punila izrađena od polimernih odnosno plastičnih materijala. Ova punila odlikuju njihove različite, vrlo složene, geometrije kojima se povećava kontaktna površina, a time i učinak pročišćavanja, vrlo velika kemijska otpornost i niska cijena. Životni vijek ovih materijala obično iznosi između 2 i 4 godine, a ograničen je starenjem polimera i apsorpcijskim kapacitetom. Pod starenjem punila se podrazumijeva njegova istrošenost odnosno zasićenost onečišćujućom tvari koja ograničava životni vijek adsorbensa. Poslije upotrebe, materijal se spaljuje pri čemu su PCDD/F razgrađeni i time je uklonjena opasnost za živi svijet. Osim mogućnosti uklanjanja HCl, SO₂ i PCDD/F-a, dizajn ovakvih višenamjenskih uređaja za mokro čišćenje omogućava istovremeno uklanjanje HF, Hg i drugih onečišćujućih tvari iz dimnih plinova elektrolučne peći [31, 33].

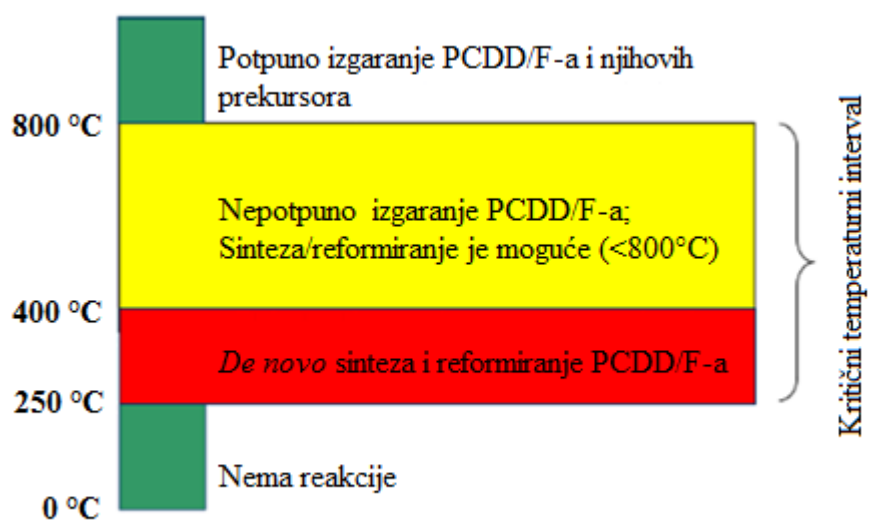
Metode koje pripadaju sekundarnim mjerama, a uz sorpcijske metode suhog i mokrog čišćenja se najčešće primjenjuju, su metode termičke razgradnje pri visokim temperaturama. Jedna od najčešće primjenjivanih sekundarnih mjera sprječavanja emisije PCDD/F-a je BAT – tehnika spaljivanja odnosno termičke razgradnje PCDD/F-a iz otpadnih plinova elektropeći. Naime, na ovaj način u peći nastali PCDD/F-i potpuno razaraju i na taj način se sprječava njihova emisija u atmosferu. Ovdje se u procesnu liniju, nakon elektropeći, ugrađuje komora za naknadno spaljivanje tj. termičku razgradnju PCDD/F-a, iza koje slijedi toranj za brzo hlađenje otpadnih plinova gdje se reguliranjem termodinamskih uvjeta sprječava njihovo ponovno sintetiziranje, slika 12.

Naime, komora za naknadno spaljivanje PCDD/F-a odnosno njihovo termolitičko dehalogeniranje, razvijena je adaptacijom ranije korištene komore za spaljivanje CO i H₂ u otpadnim plinova elektropeći. Uz dovođenje kisika i podizanjem temperature na 800 do 1700 °C u komori za izgaranje dolazi do termolize PCDD/F-a.



Slika 12. Shematski prikaz elektropećnog postupka opremljenog komorom za nakadno spaljivanje otpadnih plinova i tornjem za hlađenje vodom [25]

Ovako nastala smjesa otpadnih plinova temperature oko 650 °C uvodi se u toranj za hlađenje ili gašenje, gdje se protustrujnim hlađenjem vodom njihova temperatura naglo spušta na temperaturu ispod 200 °C pri kojoj ne postoje uvjeti ponovnog nastajanja PCDD/F-a *de novo* sintezom, slika 13.



Slika 13. Princip termičke razgradnje PCDD/F-a u otpadnim plinovima ELP [34]

Na slici 13 je prikazan princip nastajanja i razgradnje PCDD/F-a koji se u temperaturnom rasponu od 250 °C do 400 °C formiraju prema *de novo* sintezi kako je i opisano u poglavlju 2.1.2, dok na temperaturama iznad 400 °C počinje njihovo termičko razlaganje te na temperaturi iznad 800 °C ovi spojevi više ne egzistiraju.

Upravo se na ovaj način, tj. upravljanjem temperaturnim uvjetima može kontrolirati nastajanje, a time i koncentracija dioksina i furana u otpadnim plinovima elektropeći, koje zbog ovog, nerijetko imaju obvezu kontinuiranog monitoringa. Tako se primjenom BAT – tehnike spaljivanja otpadnih plinova elektropeći koncentracija PCDD/F-a može svesti ispod granične vrijednosti od 0,1 ng I-TEQ m⁻³ [30].

Ma koliko ova tehnika bila učinkovita, ona ima i neke nedostatke o kojima se mora voditi računa. Jedan od nedostataka ovog sustava predstavlja nedovoljno visoka temperatura koja se postiže u komori za sagorijevanje tijekom prvih nekoliko minuta procesa taljenja u elektropeći. Naime, u to vrijeme se oslobađa najveći dio organskih onečišćujućih tvari u elektropeći koje strujom otpadnih plinova mogu ući u još uvijek nedovoljno zagrijanu komoru te ostati nerazgrađeni i tako dospjeti do ispusta u atmosferu i napustiti ga. Nadalje, ukoliko je dimovodni kanal između komore za naknadno izgaranje i tornja za hlađenje/gašenje predug, u njemu može doći do značajnog pada temperature otpadnih plinova što predstavlja opasnost za reformaciju – ponovno nastajanje PCDD/F-a *de novo* sintezom. Stoga se strogo vodi računa o mjestima instaliranja tornja za hlađenje/gašenje otpadnih plinova u odnosu na komoru za sagorijevanje kako bi se postigli što bolji rezultati [25].

Općenito, sva industrijska postrojenja su, prema važećim propisima, obvezna provoditi kontrolu i sukladno tome odgovarajuće mjere, kojima se uklanjaju štetne tvari iz procesa proizvodnje kako ne bi uzrokovale negativne učinke na zdravlje ljudi i okoliš. Metalurška postrojenja nisu izuzetak u ispunjavanju zakonskih obveza vezanih za zaštitu okoliša te je također potrebno provođenje odgovarajućih mjera i po potrebi, instaliranje postrojenja za uklanjanje štetnih tvari u svrhu sprječavanja negativnih učinaka na okolišu u cjelini.

Kako je već navedeno, proizvodnja čelika elektrolučnim postupkom smatra se značajnim izvorom emisije PCDD/F-a u okolišu pa je zbog udjela ovog procesa u ukupnoj proizvodnji čelika u svijetu, vrlo važno provoditi nadzor i po potrebi primjenjivati učinkovite mjere u svrhu sprječavanja nastajanja PCDD/F-a i njihove emisije u okoliš.

5. Zaključak

Iako PCDD/F nastaju u gotovo svim metalurškim procesima proizvodnje neželjeznih i željeznih metala i njihovih legura, u ovom radu će biti opisani njihovi izvori iz procesa proizvodnje željeza i čelika s naglaskom na proizvodnju čelika elektropećnim postupkom. U ovom radu je, kao prilog upozorenju na ozbiljnost problema opterećenja okoliša dioksinima i furanima, posebna pozornost posvećena procesu proizvodnje čelika elektropećnim postupkom u onečišćenju zraka. Istovremeno su prikazani i načini sprječavanja pojave ovih spojeva u procesu proizvodnje čelika, kao i uklanjanja onih dioksina i furana iz otpadnih plinova, čije je nastajanje bilo neizbježno.

Pregledom dostupnih literaturnih izvora zaključeno je da su metalurška postrojenja značajni antropogeni izvori dioksina i furana. Među njima kao najznačajniji proizvodni pogoni ističu se pogoni za proizvodnju koksa, pogoni aglomeracije i sinteriranja željezne rude, visoke peći, čeličane te prerađivački pogoni.

S obzirom na fizikalno-kemijska svojstva dioksina i furana među kojima se posebno ističu njihova vrlo visoka toksičnost, postojanost u okolišu, svojstvo bioakumulacije u živim organizmima kao i pregledom dostupne literature o mogućim vrlo štetnim učincima na živi svijet, lako je zaključiti da je nužno poduzeti sve moguće potrebne radnje kojima će se spriječiti nastajanje ovih vrlo otrovnih spojeva u procesu proizvodnje čelika i njihovo širenje u okoliš. Ovo se obično postiže nizom različitih metoda i tehnika koje se razvrstavaju u tzv. primarne i sekundarne mjere.

Primarne ili preventivne mjere: upravljanje kvalitetom čeličnog otpada, sprječavanje uporabe čeličnog otpada onečišćenog uljima, plastikom, bojama i drugim ugljikovodicima, upravljanje procesom i propisnim održavanjem pećnog agregata.

Sekundarne mjere: tehnike tzv. suhog čišćenja koje se temelje na adsorpciji PCDD/F-a na adsorbensima poput aktivnog ugljena ili lignitnog praha, smjese vapna i vode, polimernih materijala, itd., tehnike tzv. mokrog čišćenja koje se provode adsorpcijom PCDD/F-a i drugih plinovitih onečišćujućih tvari u tekućini, metode termičke razgradnje pri visokim temperaturama koje se obično provode u tzv. komorama za naknadno spaljivanje.

6. Literatura

1. Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes, consultancy report prepared by Environmental and Safety Services for Environment Australia, Commonwealth, Department of the Environment and Heritage, Canberra, Australia, 1999. Dostupno na: <https://www.environment.gov.au/system/files/resources/fec3b9ff-4a26-4b17-9bcb-1ba3c066ca8b/files/incineration-review.pdf> (07.02.2017).
2. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, Z. Šmit. Značaj emisije polikloriranih debenzo-*p*-dioksina i debenzofurana od procesa proizvodnje željeza i čelika, Kemijska industrija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2006., str. 511-521.
3. A. Hay, The Chemical Scythe, Lessons of 2,4,5-T and Dioxin, Department of Chemical Pathology, The University of Leeds, Leeds, England, 1982. str. 31
4. <http://expertoxicologist.com/toxicology-toxic-exposures-tcdd-dioxin.aspx> (7.02.2017).
5. T. Sofilić, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014., str. 32-33.
6. R. E. Alcocka, A. J. Sweetmana, D.R. Andersonb, R. Fisherb, R. A. Jenningsc, K.C. Jones. Using PCDD/F congener patterns to determine the source of elevated TEQ concentrations in cows milk: a case study, Chemosphere 46, 2002, str. 383–391
7. J. Jokiluoma, Formation and reduction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans in fluidized bed combustion of solid waste, Tampere University of Technology, Tampere, Finland, 2013.
8. S. K. Merz, Dioxin and Furan Emissions to Air from Secondary Metallurgical Processes in New Zealand, Ministry for the Environment, Wellington, New Zealand, 2004
9. G. Wielgosiński, The Possibilities of Reduction of Polychlorinated Dibenzo-*P*-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans Emission, Faculty of Process and Environmental Engineering, Technical University of Lodz, Lodz, Poland, 2010.
10. J. M. Thrasher, Sources and pathways of dioxins to humans - Diminished contribution of modern WTE facilities, Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation School of Engineering and Applied Science Columbia University, New York, USA, 2014.
11. D. Kožul, S. Herceg Romanić, Analiza polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i polikloriranih dibenzofurana u tlu i sedimentu, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, 2009, str. 243-257.
12. Protokol o postojanim organskim onečišćujućim tvarima uz konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine
13. J. Strandberg, H. Odén, R. M. Nieto, A. Björk, Treatment of Dioxin Contaminated Soils, IVL Swedish Environmental Research Institute, Stockholm, Sweden, 2011.
14. Characterisation and Estimation of Dioxin and Furan Emissions from Waste Incineration Facilities, Unilabs Environmental (UE), Australia, 1999.
15. Izvješće o proračunu emisija Republike Hrvatske 2016. (1990. – 2014.), Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, Zagreb, 2016., str. 118.
16. T. Sofilić, Metalurgija kao čimbenik onečišćenja zeničkog okoliša polikloriranim dibenzo-*p*-dioksinima i polikloriranim dibenzofuranima, Peti naučno - stručni skup "5. juni - Svjetski dan zaštite okoliša", 29.-30.6.2017., Bihać, BiH.
17. A. Grochowalski, C. Lassen, M. Holtzer, M. Sadowski, T. Hudyma, Determination of PCDDs, PCDFs, PCBs and HCB emissions from the metallurgical sector in Poland, Cracow University of Technology, Cracow, Poland, 2005.
18. <https://www.pinterest.com/pin/403424079092391247/> (11.04.2017).
19. M. Gojić. Metalurgija čelika, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2006.

20. H. Andrei, C. Cepisca, S. Grigorescu, Power Quality and Electrical Arc Furnaces, Valahia University of Targoviste, Politehnica University of Bucharest, Romania, 2011.
21. <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:1568363d-f735-4c2c-a1da-e5172d8341dd/World+Steel+in+Figures+2016.pdf> (20.04.2017).
22. <http://ispatguru.com/wp-content/uploads/2015/02/Features-of-an-EAF.jpg> (14.04.2017).
23. J. A. T. Jones, Electric Arc Furnace Steelmaking, American Iron and Steel Institute, The online resource for steel, Dostupno na: <http://www.steel.org/making-steel/how-its-made/processes/processes-info/electric-arc-furnace-steelmaking.aspx> (14.04.2017).
24. T. Sofilić, Š. Cerjan-Stefanović, Dj. Mandrino, A. Rastovčan-Mioć, B. Mioć, Teške kovine u čeličanskoj elektropečnoj prašini, Kemijska industrija, 2005., str.-505.
25. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control.
26. A. Guézennec, J. Huber, F. Patisson, P. Sessieq, J. Birat, D. Ablitzer. Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles, 2015. Dostupno na: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0708/0708.3034.pdf> (18.04.2017).
27. <https://www.noexperiencenecessarybook.com/WM6N5/reducing-dioxin-emissions-in-electric-steel-mills-rwe-com.html> (01.05.2017).
28. M. Dopico, A. Gómez, Review of the current state and main sources of dioxins around the world, Journal of the Air & Waste Management Association, Gijón, Asturias, Spain, 2015.
29. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioć, Z. Šmit, Čeličanska elektropeč kao izvor emisije polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i polikloriranih dibenzofurana u svjetlu Direktive Vijeća 96/61 EC o cjelovitom sprječavanju i kontroli onečišćenja, Kemija u industriji, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2006.
30. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN br.117/12, 90/14)
31. P. Lindgren, S. Andersson, Adiox® for dioxin Removal in wet scrubbers and semi-wet Or dry absorbers, Göteborg, Sweden, 2008.
32. J. Lehner, A. Friedacher, L. Gould, W. Fingerhut, Low-Cost Solutions for the Removal of Dioxin from EAF Offgas, 2004.
33. C. J. Löthgren, B. Bavel. Dioxin emissions after installation of a polishing wet scrubber in a hazardous waste incineration facility, Chemosphere, Örebro, Sweden, 2005., str. 405-412
34. T. Rummler, T. Doninger, P. Pfister, Environmental compliance and profitable steelmaking –always a challenge, Kehl, Germany, 2014.

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Dominik Pavlović
Datum i mjesto rođenja: 6. prosinac 1994., Sisak
Adresa: Augusta Cesarca 89, 44000 Sisak
Telefon: 044/533-023, 098/714-319
E-mail: dominik.pavlovic12@gmail.com

Obrazovanje:

2001. - 2009. – Osnovna škola „Viktorovac“ Sisak
2009. - 2013. – Strukovna škola Sisak, građevinski tehničar
2014. - 2017. – Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

Vještine:

Rad na računalu: Microsoft Office, AutoCAD
Strani jezik: Engleski
Vozački ispit: B kategorija