

Značaj emisije polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i dibenzofurana od procesa proizvodnje željeza i čelika

KUI – 24/2006
Prispjelo 5. siječnja 2006.
Prihvaćeno 5. svibnja 2006.

T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč*, Z. Šmit**

Valjaonica cijevi Sisak d.o.o., Božidara Adžije 19, 44 010 Sisak

* Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak

** Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba, Mirogojska cesta 16, 10 000 Zagreb

Razvoj metalurgije i metalurških procesa praćen je duljim ili kraćim razdobljima intenzivnog onečišćenja okoliša, što je uzrokovalo neposredno ili posredno ugrožavanje zdravlja ljudi, pojedinih biljnih i životinjskih vrsta, vodnih sustava, tla, povećane erozije materijalnih dobara, kao i niza drugih negativnih učinaka društvene i ekonomske prirode.

Tako je npr. koncepcija integriranih željezara uvjetovala veliko povećanje broja izvora emisija i povećanje koncentracije štetnih tvari u okolišu, a najveći onečišćivači su oduvijek bili pogoni proizvodnje metalurškog koksa, postrojenja za aglomeraciju željezne rude, visoke peći, čeličane, ljevaonice i termoenergetska postrojenja.

Brojna fundamentalna znanstvena istraživanja dokazala su čitav niz negativnih učinaka nekontrolirane emisije štetnih tvari iz tih postrojenja. Uz znatne količine uobičajenih i dobro poznatih onečišćenja poput sumporovog(IV) i ugljikovih oksida, fluorovodika, amonijaka, benzena, teških metala, fenola, cijanida, ulja i masti, troske, iskorištenog vatrostalnog materijala, metalnih strugotina, muljeva, prašine i ogorina, javljaju se i onečišćenja u relativno malim količinama čije dugotrajno djelovanje predstavlja opasnost i od njihovih niskih koncentracija kojima se uvijek ne posvećuje dužna pozornost.

Tu skupinu onečišćenja čine postojana organska onečišćenja čiji su predstavnici policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili, poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini i poliklorirani dibenzofurani. Od svih poznatih onečišćenja kojima su izvor metalurški procesi, do sada su sa stajališta utjecaja emisije onečišćenja iz metalurških procesa u okoliš, najmanje istraženi upravo ti spojevi.

U radu su izračunate prosudbe emisija polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i polikloriranih dibenzofurana u Hrvatskoj u razdoblju od 1960. do 2005. godine. Pri izračunu su poslužila iskustava razvijenih zemalja koje su ujedno i najveći proizvođači željeza i čelika. Dobiveni rezultati su pokazali da je ukupna emisija tih spojeva od metalurških procesa u okoliš u razdoblju 1960.–2005. bila od $Q_{I-TEQ} = 0,153\text{--}2,888 \text{ g a}^{-1}$, dok je u razdoblju 1990. – 2000. ova emisija bila od $0,153\text{--}1,284 \text{ g a}^{-1}$.

Kako se ne smije zanemariti udjel metalurških procesa u ukupnoj emisiji polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i polikloriranih dibenzofurana u okoliš, to je nužno u nastavku istraživanja provesti mjerenja njihovih emisija od svih aktivnih metalurških procesa u Hrvatskoj, te odrediti udjel tih spojeva u svim vrstama otpada nastalog za vrijeme odvijanja procesa.

Ključne riječi: *dioksini, furani, emisija, metalurški procesi*

Uvod

Povijest razvoja crne metalurgije obilježena je duljim ili kraćim razdobljima intenzivnog onečišćenja okoliša, što je imalo kao posljedicu izravno ili posredno ugrožavanje zdravlja ljudi, a ogledalo se i u ugrožavanju pojedinih biljnih i životinjskih vrsta, vodnih sustava, tla, povećane erozije materijalnih dobara, kao i nizu drugih negativnih učinaka društvene i ekonomske prirode.

Među metalurškim postrojenjima najveće onečišćivače čine pogoni za proizvodnju koksa, pogoni aglomeracije i sinteriranje željezne rude, termoenergetska postrojenja, visoke peći, čeličane i prerađivački pogoni. Ti pogoni i insta-

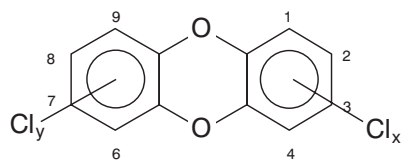
lirana postrojenja svojim katastrima emisija u zrak i vode obuhvaćaju pozamašne količine plinovitih i čvrstih onečišćujućih tvari. Ovisno o tehnološkom postupku koji se primjenjuje najčešće se kao onečišćujuće tvari javljaju: prašina, SO_2 , NO_x , NH_3 , H_2SO_4 , HCl, HF, HCN, H_2S , CO, CO_2 , CH_4 , teški metali (Hg, Pb, Cr, Ni, Zn, Cd, Cu), benzen, fenol, policiklički aromatski ugljikovodici (engl.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH), poliklorirani bifenili (engl.: Polychlorinated Biphenyls, PCB), poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini (engl.: Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (engl.: Polychlorinated Dibenzo-furans, PCDF), cijanidi, ulja i masti, suspendirane tvari itd.

Proizvodni pogoni crne metalurgije opterećuju okoliš i tzv. nusproizvodima odnosno različitim tehnološkim otpadom (opasnim i neopasnim), kojeg najčešće odlažu na vlastitim neuređenim odlagalištima, čime se osim onečišćenja tla ovim otpadom ugrožava i vodni ekosustav. Najčešće odlagani industrijski otpad čini neobrađena troska (šljaka), iskoristišeni vatrostalni materijal, metalne strugotine, različiti muljevi, prašine od dimnih plinova, ogorina itd. Čvrsti otpad, ovisno o fizikalno-kemijskim karakteristikama, u interakciji s okolišem ima štetan utjecaj, koji može biti i pojačan ukoliko je ovaj otpad dodatno zatrovan organskim spojevima poput PAH-a, PCB-a i PCDD/F-a.

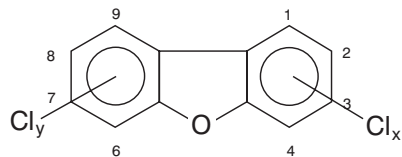
Od navedenih onečišćenja kojima su izvor i metalurški procesi, do sada su sa stajališta utjecaja metalurških procesa na okoliš, najmanje istraženi PCDD i PCDF koji se ubrajaju u vrlo toksične kemikalije.

Toksičnost i izvori PCDD-a i PCDF-a

PCDD-i i PCDF-i ili kako se često zajedno označavaju PCDD/F pripadaju skupini postojanih organskih onečišćenja (engl.: *Persistent Organic Pollutants*, POPs) i čine veliku opasnost za živi svijet okoliša, slika 1. Ti spojevi se ne proizvode, izuzev vrlo malih količina koje služe u istraživačke svrhe ili kao kemijski čiste supstancije – standardne kemikalije, ali zato nastaju u različitim kemijskim procesima u industriji kloriranih spojeva, industriji pulpe i papira ili procesima koji se odvijaju pri visokim temperaturama (spaljivanje otpada, metalurški procesi crne i obojene metalurgije, proizvodnja cementa i sl.). Za nastajanje tih spojeva potreban je ugljik, kisik i klor uz metalne katalizatore te odgovarajuću temperaturu, a optimalno temperaturno područje za piro sintezu tih spojeva je između 400 i 700 °C.



Poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini
Polychlorinated Dibenzop-dioxins
PCDD



Poliklorirani dibenzofurani
Polychlorinated Dibenzofurans
PCDF

Slika 1 – Strukturna formula PCDD-a i PCDF-a

Fig. 1 – Structural formula of PCDD and PCDF

PCDD/F kao onečišćenja u okolišu počinju zanimati znanstvenike polovicom 60-ih godina prošlog stoljeća kada su u Japanu utvrđeni kao uzročnici bolesti *Kanemi Yusho*,¹ odnosno polovicom 70-ih godina kada su se pojavili kao

neželjeni produkti u pogrešno vođenom procesu proizvodnje 2,4,5-triklorfenola što je u gradu Seveso, u Italiji uzrokovalo ekološki incident.²

Pod kraj 1970-ih godina *Olie* i suradnici³ prvi su put identificirali PCDD/F u emisiji pri spaljivanju komunalnog otpada, od kada ti spojevi sve češće postaju predmetom istraživanja u različitim ekološkim studijama. Osnovne fizikalno-kemijske karakteristike⁴⁻⁷ PCDD/F-a i njihov vrlo štetan utjecaj na zdravlje ljudi bio je povod razvoju istraživanja podrijetla i raspodjele tih spojeva u okolišu.

U početku je zbog nedostatka jedinstvene metodologije i dovoljnog broja podataka za potrebe vrednovanja toksičnosti PCDD/F-a razvijeno nekoliko različitih metoda⁷ na nacionalnim razinama. Uvođenje jedinstvenog internacionalnog faktora ekvivalentne toksičnosti TEF-a, tablica 1, imalo je kao cilj postizanje veće ujednačenosti i usporedivosti rezultata određivanja sadržaja PCDD/F-a u uzorcima različitih materijala i različitog podrijetla. Danas se analizom PCDD/F-a u različitim uzorcima u pravilu obuhvaća 17 spojeva (7 PCDD-a i 10 PCDF-a). Množenjem izmjerenih masenih koncentracija ili udjela tih spojeva u analizira-

Tablica 1 – Međunarodni faktori ekvivalentne toksičnosti (I-TEF) za PCDD/F kongenere

Table 1 – International Toxic Equivalency Factors (I-TEFs) of PCDD/F congeners

Kongener Congener	I-TEF Faktor ekvivalentne toksičnosti Toxic Equivalency Factor
PCDD	
2,3,7,8-tetraklordibenzodioksin (TCDD)	1,0
1,2,3,7,8-pentaklordibenzodioksin (PeCDD)	0,5
1,2,3,4,7,8-heksaklordibenzodioksin (HxCDD)	0,1
1,2,3,7,8,9-heksaklordibenzodioksin (HxCDD)	0,1
1,2,3,6,7,8-heksaklordibenzodioksin (HxCDD)	0,1
1,2,3,4,6,7,8-heptaklordibenzodioksin (HpCDD)	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-oktaklordibenzodioksin (OCDD)	0,001
PCDF	
2,3,7,8-tetraklordibenzofuran (TCDF)	0,1
2,3,4,7,8-pentaklordibenzofuran (PeCDF)	0,5
1,2,3,7,8-pentaklordibenzofuran (PeCDF)	0,05
1,2,3,4,7,8-heksaklordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,7,8,9-heksaklordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,6,7,8-heksaklordibenzofuran (HxCDF)	0,1
2,3,4,6,7,8-heksaklordibenzofuran (HxCDF)	0,1
1,2,3,4,6,7,8-heptaklordibenzofuran (HpCDF)	0,01
1,2,3,4,7,8,9-heptaklordibenzofuran (HpCDF)	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-oktaklordibenzofuran (OCDF)	0,001

nom uzorku s pripadajućim I-TEF-om i zbrajanjem tako dobivenih umnožaka, što je prikazano jednadžbom 1 i 2, izračunava se razina PCDD/F-a u uzorku izražena kao ekvivalentna toksičnost (engl.: *Toxic Equivalent*, TEQ) prema TCDD-u. Uz TEQ se može navoditi i mjerna jedinica mase.

Ovako izražena masena koncentracija^{4,8} ili udjel obično se označava s TCDD TEQ ili I-TEQ ukoliko su primijenjeni internacionalni faktori ekvivalentne toksičnosti, tablica 1, ili pak samo TE odnosno TEQ uz jedinicu masene koncentracije odnosno udjela (npr.: fg m^{-3} , pg g^{-1} , ng kg^{-1}).

$$\text{TEQ} = \sum_{i=1-7} (\text{PCDD}_i \cdot \text{TEF}_i) + \sum_{j=1-10} (\text{PCDF}_j \cdot \text{TEF}_j) \quad (1)$$

ili

$$\text{TEQ} = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \cdot \text{TEF}_i) \quad (2)$$

gdje je: TEQ – ekvivalentna toksičnost,
 m – masa i -tog kongenera izražena u pg
 TEF – faktor ekvivalentne toksičnosti za i -ti kongener PCDD/F-a u odnosu prema 2,3,7,8-TCDD-u

Emisija PCDD/F-a iz metalurških procesa

Zbog velike opasnosti od akumulacije PCDD/F-a u prirodi, kao i sprječavanja onečišćavanja okoliša tim spojevima od različitih emitera, mnoge zemlje su izradile inventarizaciju industrijskih izvora i njihovih emisija u okoliš radi boljeg razumijevanja učesća pojedinih izvora u ukupnoj emisiji PCDD/F-a, kao i razvoja strategija za reduciranje njihovih emisija.

Inventarizacija^{9,10,11} PCDD/F-a u najrazvijenijim zemljama svijeta, Europe, pa i u nas, provedena polovinom devedesetih godina prošlog stoljeća, pokazala je da najveće količine PCDD/F-a u zrak emitiraju izvori u Japanu ($Q_{\text{I-TEQ}} = 3981 \text{ g a}^{-1}$), Kini ($Q_{\text{I-TEQ}} = 2773 \text{ g a}^{-1}$) i SAD-u ($Q_{\text{I-TEQ}} = 2744 \text{ g a}^{-1}$), a što je posljedica prije svega emisije iz velikog broja spaljivaonica komunalnog otpada u kojima se koriste starije tehnologije spaljivanja.

Za razliku od tih vrlo velikih količina PCDD/F-a emitiranih u okoliš ostale zemlje u svijetu i Europi su prema podacima^{11,12} za 1990. godinu pokazale niže vrijednosti emisija, npr.: Njemačka $Q_{\text{I-TEQ}} = 1196 \text{ g a}^{-1}$, Belgija $Q_{\text{I-TEQ}} = 625 \text{ g a}^{-1}$, Italija $Q_{\text{I-TEQ}} = 504 \text{ g a}^{-1}$, Mađarska $Q_{\text{I-TEQ}} = 157 \text{ g a}^{-1}$, dok se prema procjenama emisija u Hrvatskoj^{10,11} kretala od $Q_{\text{I-TEQ}} = 179 \text{ g a}^{-1}$ u 1990. godini do $Q_{\text{I-TEQ}} = 109 \text{ g a}^{-1}$ u 2000. godini. Za detaljniju analizu vrijednosti emisije PCDD/F-a nužno je poznavati vrste i broj izvora ovih onečišćenja za svaku zemlju posebno kao i njihove udjele u ukupnim nacionalnim emisijama.

Prema literaturnim podacima^{6,13} za europske zemlje razvidno je da u ukupnoj emisiji PCDD/F-a u zrak najveći udjel (relativno značenje) imaju procesi spaljivanja komunalnog otpada i bolničkog otpada, proizvodnja sinterirane željezne rude, šumski požari, proizvodnja obojenih metala iz sekundarnih sirovina, ložišta u domaćinstvima na drvo i ugljen, procesi proizvodnje čelika elektropečnim postupkom itd., tablica 2.

Quass i suradnici^{13,14} u svojoj su studiji prikazali i procjenu ukupne emisije PCDD/F-a u zemljama EU15 zajedno s Norveškom i Švicarskom za 2005. god. u odnosu na rezultate inventarizacije za 1995. i 2000. god. te udjele pojedinih izvora ovih onečišćenja u njihovoj ukupnoj emisiji, tablica 3.

Iz podataka navedenih u tablicama 2 i 3 vidljivo je da je doprinos metalurških procesa poput sinteriranja željezne rude, proizvodnje čelika te obojenih i lakih metala od sekundarnih sirovina u ukupnoj emisiji PCDD/F-a, vrlo su uvjerljivi. Relativno značenje pojedinih metalurških procesa varira od države do države što ovisi o instaliranim kapacitetima pojedinih tehnoloških procesa kao i o razinama njihovih godišnjih proizvodnji.

Pulles i suradnici¹² procjenjuju da će se emisija PCDD/F-a u 2005. god. u odnosu na 1995. god. u 17 europskih zemalja (EU, Norveška i Švicarska) smanjiti od 3 % do >90 %, ovisno o izvoru, izuzev emisije ovih onečišćenja iz procesa proizvodnje čelika elektropečnim postupkom, za koji procjenjuju povećanje emisije za 13 %. Prema drugim literaturnim podacima,^{13–15} emisija PCDD/F-a od metalurških procesa u koje se uključuju i procesi proizvodnje obojenih metala od sekundarnih sirovina, zauzimali su 1985. god. 25 % ukupne emisije dioksina u EU, a deset godina kasnije udjel emisije od metalurških procesa doseže iznos od 32 %.

Kao najvažniji izvor PCDD/F-a među metalurškim procesima svakako je postupak sinteriranja željezne rude namijenjene za proizvodnju sirovog željeza visokopećnim postupkom. U procesu sinteriranja mješavina fino samljevane željezne rude, koksa, vapna ili vapnenca, te željezonosnog otpada iz procesa proizvodnje čelika, zagrijava se do temperature površinskog taljenja (temperature sinteriranja) na kojoj se zrna sjepljuju u čvrste, ali porozne aglomerate sintera. Nastali sinterirani, porozni materijal namijenjen je proizvodnji sirovog željeza, a dimni plinovi koji nastaju u tom procesu, sadrže uz čvrste čestice, teške metale, plinovita onečišćenja poput HCl, HF, NO_x , SO_2 , CO, CO_2 , lako hlapljive organske spojeve, PAH, PCB i PCDD/F.

PCDD/F-i u procesu sinteriranja nastaju u temperaturnom području¹⁶ od 250 do 450 °C, a njihova masena koncentracija^{17,18} u dimnim plinovima obično se kreće od $\gamma_{\text{I-TEQ}} = 0,5$ do 5 ng Nm^{-3} . Kako je količina dimnih plinova nastalih u procesu sinteriranja $\sim 2100 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}$ sintera, može se izračunati količina PCDD/F-a koja nastaje po toni proizvedenog sintera i iznosi od $m = 1–10 \text{ } \mu\text{g I-TEQ}$. Osim ovih podataka o količinama PCDD/F-a u dimnim plinovima procesa sinteriranja, postoje i podaci Buekenesa i suradnika¹⁹ koji ukazuju na rezultate nekih ranijih istraživanja o koncentraciji PCDD/F-a u dimnim plinovima od procesa sinteriranja gdje su dosežali razinu i od $\text{I-TEQ} = 3–10 \text{ ng Nm}^{-3}$, ili pak prema drugim izvorima¹³ ta vrijednost prelazi 20 ng I-TEQ Nm^{-3} .

Ako proces sinteriranja čini najveći izvor PCDD/F-a među procesima proizvodnje željeza i čelika, onda proces proizvodnje sirovog željeza visokopećnim postupkom iskazuje najmanji izvor. Prema literaturnim podacima¹⁷ za 2001. god. u zemljama EU su sa dimnim plinovima iz visokih peći, uz prašinu, spojeve sumpora, dušika i ugljika u okoliš dospjevali i PCDD/F i to od $<1,1–4,3 \text{ ng t}^{-1}$ I-TEQ sirovog

T a b l i c a 2 – Procjena značaja pojedinih izvora PCDD/F-a u zemljama EU 15, podaci za razdoblje 1993.–1995. god.⁷T a b l e 2 – Assessment of the importance of regular PCDD/F sources in EU Member States between 1993 and 1995⁷

Država Country	Spaljivanje komunalnog otpada Incineration of municipal waste	Spaljivanje bolničkog i industrijskog otpada Incineration of hospital and industrial waste	Ložišta na drva u domaćin- stvima Residential combustion – wood	Sinter postrojenja Sinter plants	Održavanje šuma Preservation of wood	Promet Traffic	Elektro- čeličane Electric furnace steel plant	Proizvodnja metala iz sekundarnih sirovina Secondary metal production	Ostalo Other	Emisija PCDD/F-a $Q_{I-TEQ}/g\ a^{-1}$ PCDD/F Emission, $Q_{I-TEQ}/g\ a^{-1}$
Austrija Austria	•	•	■ ■ ■	• • •	• •	•	•	•	•	121
Belgija Belgium	• • •	• • •	•	• • •	• • •	•	•	•	•	484
Njemačka Germany	• • •	•	•	• • •	• •	•	•	• •	•	840
Danska Denmark	■ ■ ■	• •	• •	/	• •	•	•	•	•	50
Španjolska Spain	• •	• • •	• • •	• • •	• •	•	•	•	•	327
Francuska France	• • •	• • •	• • •	• • •	• •	•	•	•	•	1119
Grčka Greece	•	• • •	• • •	/	• •	•	•	•	•	122
Italija Italy	• • •	• • •	• • •	• •	• • •	•	•	•	•	1050
Irska Ireland	•	■ ■ ■	/	/	• •	•	•	•	•	33
Luksemburg Luxemburg	•	–	/	■ ■ ■	•	•	•	/	•	50
Nizozemska Netherlands	• •	•	• •	• • •	• •	•	•	• •	•	117
Portugal Portugal	•	• • •	• • •	•	• •	•	•	/	•	127
Švedska Sweden	• •	•	■ ■ ■	• •	• •	•	•	•	•	89
Finska Finland	• •	•	• • •	• • •	• •	•	•	•	•	69
Ujedinjeno Kraljevstvo UK	■ ■ ■	•	•	• • •	• •	•	•	•	•	928
EU	• • •	• • •	• • •	• • •	• •	•	•	•	•	5526

■ ■ ■ relativni značaj/udjel (*relative importance/contribution*) >50 %; • • • >15%; • • 5–15 %; • <5 %;
– nema podataka (*no data*); / nije značajno (*not relevant*)

željeza. Uporabom tako dobivenog sirovog željeza u procesu proizvodnje čelika konvertorskim postupkom nastavlja se niz tehnoloških procesa dobivanja gotovog čeličnog proizvoda sve potrebnijeg na svjetskom tržištu, a time i novo opterećenje okoliša toksičnim dioksinima i furanima. Naime, u procesu proizvodnje čelika konvertorskim postupkom, nastaju PCDD/F i njihova se emisija prema istom literaturnom izvoru¹⁷ kreće u rasponu od $<W_{I-TEQ} = 0,001–0,060\ \mu g\ I-TEQ/t^{-1}$ čelika. Iako je emisija PCDD/F-a iz kisikovih konvertora znatno manja od emisije iz elektropeći, mora se imati na umu da se postupkom proizvodnje čelika u EU konvertorskim postupkom proizvede ~60 %, što je za

2003. god. iznosilo ~95,5 mil. tona,^{20, 21} a na temelju čega se daje izračunati odnosno prosuditi s kojom je količinom PCDD/F-a u toj godini opterećen okoliš.

Za razliku od tog postupka proizvodnje čelika za emisiju PCDD/F-a, znatno je vredniji postupak proizvodnje čelika u elektropečima gdje se kao uložak rabi (vrlo često i 100 %) čelični otpad, koji je gotovo uvijek onečišćen različitim anorganskim i organskim tvarima.

Iako elektrolučna peć nije spalionica tih anorganskih i organskih tvari, one se spaljuju za vrijeme taljenja čeličnog otpada. Čelični otpad se na tržištu svrstava prema sustavu

T a b l i c a 3 – Pregled emisija PCDD/F-a u zemljama EU 15 (Norveška i Švicarska) prema izvorima za 1995. i 2000. god. te procjena za 2005. god.¹³

T a b l e 3 – PCDD/F emission estimates in EU Member States 15 (Norway and Switzerland) for the years 1995 and 2000, as well as 2005 (projection)¹³

Izvor Source	Emisija PCDD/F-a, $Q_{I-TEQ}/g\ a^{-1}$ PCDD/F Emission, g I-TEQ/y			Promjena emisije Change of emission	
	1995.	2000.	2005.*	1995./2000.	1995./2005.
Proizvodnja energije Power plants	59–122	55–72	50–67	–30%	–35%
Ložišta u domaćinstvima – drvo Residential combustion – wood	544–989	532–971	523–969	–2%	–3%
Ložišta u domaćinstvima – ugljen Residential combustion – coal/lignite	92–408	86–370	82–337	–9%	–16%
Industrijska energetska postrojenja Combustion in industry	32–83	34–81	39–78	0%	2%
Proizvodnja sintera Sinter production	671–864	447–554	383–467	–35%	–45%
Proizvodnja cinka iz sekundarnih sirovina Secondary zinc production	242–245	22–25	20–20	–90%	–92%
Proizvodnja bakra iz sekundarnih sirovina Secondary copper production	31–33	15–17	15–17	–50%	–50%
Proizvodnja aluminija iz sekundarnih sirovina Secondary aluminium production	41–82	27–72	21–60	–20%	–34%
Proizvodnja cementa Cement production	14–50	13–49	14–50	–2%	0%
Ostalo: oporaba metala iz kablova Other: metal reclamation from cables	42–52	40–50	40–50	–3%	–3%
Proizvodnja čelika elektropećnim postupkom EAF steel production	115–162	120–153	141–172	–1%	13%
Lijevanje obojenih i lakih metala Non ferrous metal foundries	36–78	40–74	38–72	0%	–4%
Sinteriranje specijalnih materijala i prerada troske Sintering of special materials and drossing	145–145	31–31	31–31	–79%	–79%
Održavanje šuma Preservation of wood	145–388	131–349	118–310	–10%	–20%
Cestovni prijevoz Road transport	57–138	37–82	41–60	–39%	–48%
Spaljivanje komunalnog otpada – legalno Incineration of municipal waste – legal	973–1213	412–506	178–232	–58%	–81%
Spaljivanje kom. otpada – ilegalno Incineration of municipal wastes – illegal	129–221	126–200	116–187	–7%	–13%
Spaljivanje industrijskog otpada – opasni otpad Incineration of industrial wastes- hazardous wastes	149–183	131–166	16–45	–10%	–81%
Spaljivanje bolničkog otpada Incineration of hospital wastes	133–530	96–392	51–161	–27%	–68%
Kremiranje Cremation	11–46	9–19	13–22	–51%	–40%
Požari Fires	54–382	60–371	60–371	–1%	–1%
UKUPNO TOTAL	3715–6415	2465–4605	1989–3779	–30%	–43%
INDUSTRIJSKI IZVORI INDUSTRIAL SOURCES	2823–4110	1619–2461	1165–1731	–41%	–58%
NE INDUSTRIJSKI IZVORI NON-INDUSTRIAL SOURCES	892-2305	846–2144	824–2048	–6%	–10%

* predviđanje
projection

ESGS (engl. *European Scrap Grading System*) u kategorije ili razrede kvalitete ovisno o fizikalnim i kemijskim karakteristikama.²¹ Prema *Bailletu*²² organska i anorganska onečišćenja u čeličnom otpadu manja su od 1,4 % za kategoriju (kvalitetu) čeličnog otpada označenu kao E1 (laki čelični otpad pripremljen za ulaganje, bez Cu, Sn, Pb i njihovih slitina, debljina $d < 6$ mm) i EHRB (stari ili novi otpad pripremljen za ulaganje, bez Cu, Sn, Pb i njihovih slitina, dim. max. $1,5 \cdot 0,5 \cdot 0,5$ m) i 1 % za E3 (teški otpad pripremljen za ulaganje uključujući cijevi, šuplje profile, bez Cu, Sn, Pb i njihovih slitina, debljina $d < 6$ mm).

Zbog postojećih organskih onečišćenja elektropeć i njezin odvodni sustav dimnih plinova uz određene termodinamičke uvjete, postaju vrlo složen reaktor u kojem se odvijaju reakcije pirolize i pirosinteze čiji su rezultat između ostalih organskih spojeva i dioksini i furani. U ovom "reaktoru" različite organske molekule nastaju i/ili se razgrađuju tijekom taljenja i rafinacije, ali mnoge ga i napuštaju i onečišćuju okoliš.

Procjenjuje²³ se da od 1 g organskog onečišćenja sadržanog u čeličnom otpadu može nastati oko 10^{-1} g lako hlapljivih organskih spojeva, oko 10^{-2} g specifičnih spojeva označenih kao BTEX što uključuje benzen, toluen, etilbenzen i izomere ksilena, oko 10^{-3} g PAH, oko 10^{-5} g klorbenzena i klorfenola, te možda oko 10^{-10} g PCDD/F-a. Stvarni sastav nastalih organskih spojeva ovisi o prirodi organskog materijala unesenog s čeličnim otpadom u elektropeć, te termodinamičkim uvjetima u elektropeći i sustavu za odvod dimnih plinova.

Kako je emisijski faktor broj koji označava masu emitiranih PCDD/F-a po jedinici djelatnosti – u ovom slučaju jedinici proizvoda, to se u literaturi²⁴ nalaze različiti podaci o emisijskim faktorima za PCDD/F od elektropećnog procesa, što ovisi o čistoći čeličnog otpada, odnosno u njemu sadržanih organskih onečišćenja, kao i o dodatnoj opremljenosti pojedinih instaliranih elektropećnih sustava.

U literaturi se mogu naći različiti podaci o vrijednostima emisijskih faktora za PCDD/F od elektropećnog procesa. Postoji niz provedenih nacionalnih inventarizacija PCDD/F-a u kojima su sadržani podaci o njihovim izmjerenim ili izračunatim emisijskim faktorima od elektropećnih procesa proizvodnje čelika, koji se međusobno razlikuju od države do države, što je posljedica obujma proizvodnje i uporabljenog elektropećnog procesa. Isto tako su zabilježene i razlike u vrijednostima emisijskih faktora između inventarizacija iste države, koje su provedene u razmaku od jedne do nekoliko godina, što je također posljedica navedenih čimbenika.

Prema literaturnim podacima²⁴ vrijednost emisijskog faktora za PCDD/F u 1996. godini u Njemačkoj je iznosio $W_{I-TEQ} = 1,15 \mu\text{g t}^{-1}$ čeličnog otpada, a u Velikoj Britaniji od $W_{I-TEQ} = 0,7$ do $10 \mu\text{g t}^{-1}$. U Japanu je vrijednost emisijskog faktora²⁵ iz elektropeći u 1997. godini bila $W_{I-TEQ} = 5,46 \mu\text{g t}^{-1}$ čelika, a već sljedeće godine ta je vrijednost bila $W_{I-TEQ} = 3,83 \mu\text{g t}^{-1}$ čelika. U Kanadi emisijski faktor PCDD/F-a u 1998. godini je prema Lemmonu²⁶ bio $W_{I-TEQ} = 2,14 \mu\text{g t}^{-1}$ elektročelika, u Kini od $W_{I-TEQ} = 0,2$ do $20 \mu\text{g t}^{-1}$ elektročelika,²⁷ u nekim zemljama EU²⁸ između $W_{I-TEQ} = 0,07$ i $9 \mu\text{g t}^{-1}$ čelika, na Novom Zelandu²⁹ od $W_{I-TEQ} = 0,098$ do

$0,37 \mu\text{g t}^{-1}$ čelika, a u Portugalu³⁰ od $W_{I-TEQ} = 0,23$ do $1,43 \mu\text{g t}^{-1}$ čelika.

Proizvodnja metalurškog koksa također se ubraja u metalurške procese koji su vrlo često sastavnica integriranih željezara, a zauzima istaknuto mjesto u nizu procesa na putu od željezne rude do gotovog čeličnog proizvoda. Dobiveni koks se rabi u metalurgiji željeza i čelika tj. u procesima sinteriranja, visokopećnom procesu proizvodnje sirovog željeza i procesima proizvodnje čelika, ljevaonicama čeličnog i drugih ljevova, itd.

Onečišćenja okoliša od procesa koksiranja čine: amonijak, koksni plin, katran, fenoli, benzen, toluen, ksilen, piridin, sumporov(IV) oksid i dušikovi oksidi. Osim navedenih onečišćujućih tvari, u procesu koksiranja pojavljuju se kao onečišćenja i PCDD/F. Utjecaj procesa proizvodnje koksa na ukupnu emisiju PCDD/F-a u okoliš nije do sada sustavno istraživano.

Za razliku od procesa proizvodnje sintera pa čak i čelika, literaturni podaci o mjerenjima emisije PCDD/F-a od procesa koksiranja su vrlo oskudni. Prema *Andersonu* i *Fisheru*⁹ emisijski faktor za PCDD/F od proizvodnje koksa u Velikoj Britaniji u razdoblju od 1995. do 1998. god. bio je od $\gamma_{I-TEQ} < 0,001$ do $0,12 \text{ ng Nm}^{-3}$ otpadnih plinova. Prema dostupnim literaturnim podacima²⁴ vrijednost emisijskog faktora za PCDD/F u Nizozemskoj je 1994. godine bio $W_{I-TEQ} = 0,23 \mu\text{g t}^{-1}$ koksa, dok se za izračun emisijskog faktora u ostalim europskim zemljama uzima vrijednost od $w_{I-TEQ} = 0,25 \mu\text{g t}^{-1}$ koksa. *Jin* i suradnici²⁷ navodi emisijski faktor za PCDD/F-a u Kini u 2002. godini od $w_{I-TEQ} = 0,3 \mu\text{g t}^{-1}$ koksa. *Bawden* i suradnici³¹ kao emisijski faktor za PCDD/F-a u Australiji u 2003. navode vrijednost od $w_{I-TEQ} = 0,3 \mu\text{g}^{-1}$ koksa, dok se u izvješću iz 2000. godine o emisiji PCDD/F-a u Hong Kongu³² kao emisijski faktor za PCDD/F navodi vrijednost od čak $w_{I-TEQ} = 0,3 \text{ g t}^{-1}$ koksa.

S obzirom na štetan utjecaj PCDD/F na okoliš, te nemoćnost sprječavanja njihovog nastajanja u metalurškim procesima, razvijen je čitav niz metoda, od kojih su neke i komercijalizirane, za smanjenje njihove koncentracije u dimnim plinovima, ili pak za djelomično sprječavanje njihovog nastajanja.

U tehnologiji proizvodnje sintera od željezne rude primjenjuju se različite tehnike adsorpcije i "mokrog čišćenja" za uklanjanje PCDD/F-a iz otpadnih plinova. Za prevenciju njihovog nastajanja primjenjuju se metode na principu selektivne katalitičke redukcije,³³ dok se već formirani spojevi uklanjaju termičkom razgradnjom pri visokim temperaturama.

U postupcima uklanjanja PCDD/F-a iz otpadnih plinova u procesu sinteriranja metodom adsorpcije primjenjuju se različiti adsorbensi (aktivni ugljen, lignitni prah, sorbalit, vapno, itd.). Ovom tehnikom³³ je moguće smanjiti masenu koncentraciju PCDD/F-a u otpadnom plinu na vrijednost od $\gamma_{TEQ} = 0,1 - 0,5 \text{ ng m}^{-3}$.

Primjenom sustava protustrujnog "mokrog čišćenja" smjesom raspršene vode i komprimiranog zraka, moguće je masenu koncentraciju PCDD/F-a u otpadnim plinovima procesa sinteriranja svesti u raspon od $\gamma_{I-TEQ} = 0,2 - 0,4 \text{ ng m}^{-3}$.

Tehnika selektivne katalitičke redukcije³³ primjenjuje se kao uobičajena tehnika za smanjenje emisije NO_x u brojnim tehnološkim procesima, uključujući i proces sinteriranja. Modifikacijom ove tehnike u smislu povećanja aktivne površine, moguće je postići relativno visok stupanj razgradnje PCDD/F-a sadržanih u otpadnim plinovima procesa sinteriranja. Rezultati nekih istraživanja³³ pokazali su da se primjenom ove tehnike masena koncentracija PCDD/F-a u otpadnim plinovima može od $\gamma_{\text{I-TEQ}} = 3,10 \text{ ng Nm}^{-3}$ smanjiti do vrijednosti od 0,995 do 2,06 ng I-TEQ/Nm³.

Za prevenciju nastajanja PCDD/F-a u procesu sinteriranja željezne rude pokazala se učinkovito primjena uree kao inhibitora.³⁴ U takvom procesu nastaje dvostruko manje PCDD/F-a, a njihova masena koncentracija u otpadnom plinu svedena je na vrijednost od $\gamma_{\text{I-TEQ}} = 0,5 \text{ ng m}^{-3}$.

U proizvodnji čelika elektropećnim postupkom nije moguće voditi proces tako da se izbjegne formiranje PCDD/F-a s obzirom da apsolutno čisti čelični otpad za ulaganje u peć ne postoji, a prethodno čišćenje čeličnog otpada do stanja tzv. "djevičanske čistoće" ne bi bilo ekonomski opravdano. Stoga se u čeličanicama rabe različite primarne i sekundarne mjere za postizanje smanjenja emisije PCDD/F-a u okoliš. U primarne mjere ubrajaju se tehnike prevencije kojima se sprječava ili reducira nastajanje PCDD/F-a kao i njihovo dehalogeniranje za vrijeme elektropećnog procesa proizvodnje čelika. U sekundarne mjere se ubrajaju različite tehnike obrade otpadnih plinova (spaljivanjem, filtriranjem, kombinacijom tehnika adsorpcije i filtriranja itd.).

Tako se danas često primjenjuje, kao vrlo učinkovita, komora za naknadno sagorjevanje PCDD/F-a gdje se uz uvođenje kisika u uvjetima visoke temperature (800 do 1700 °C) postiže razgradnja većine ovih spojeva.

Kao i u procesima sinteriranja, tako se i u čeličanicama primjenjuju postupci utemeljeni na adsorpciji PCDD/F-a od otpadnih plinova elektropeći na aktivnom ugljenu ili lignitnom prahu. Ova je tehnika čišćenja otpadnih plinova i uklanjanja PCDD/F-a učinkovita, no velik nedostatak je što PCDD/F nisu razgrađeni, već samo "preseljeni" iz dimnih plinova na površinu adsorbensa. Iskorišteni i zasićeni adsorbens je vrlo opasan otpad čije je zbrinjavanje vrlo skupo, što umanjuje ukupnu prihvatljivost ove tehnike smanjenja emisije PCDD/F-a od elektropećnog procesa proizvodnje čelika. Primjenom ove tehnike moguće je postići masenu koncentraciju PCDD/F-a u otpadnim plinovima elektropeći³⁵ od $\gamma_{\text{I-TEQ}} = 0,1 - 0,5 \text{ ng m}^{-3}$.

Da bi se PCDD/F razgradili, u dimnim plinovima elektropeći rabe se različiti katalitički procesi koji se provode u posebno izvedenim filterskim jedinicama obično postavljenim na kraju dimovodnog kanala.

Metoda je vrlo učinkovita, ali s obzirom da protok dimnih plinova iz elektropeći većeg kapaciteta, može biti veći od $1 \text{ Mm}^3 \text{ h}^{-3}$, trošak katalizatora može biti toliko velik da ovaj način upravljanja emisijom PCDD/F-a postaje neprihvatljiv.

Najprihvatljivija i ekonomski najviše opravdana je tehnika tzv. "mokrog čišćenja" pri čemu se sprječava sinteza PCDD/F-a "de novo". To se postiže brzim hlađenjem^{36,37} otpadnih plinova s temperature od 650 °C na ispod 200 °C, što potvrđuje i Friedacher sa suradnicima³⁶ postigavši masenu koncentraciju PCDD/F-a u otpadnim plinovima $\gamma_{\text{I-TEQ}} = < 0,1 \text{ ng Nm}^{-3}$.

Metalurgija željeza i čelika – izvor PCDD/F-a u Hrvatskoj

Osim prirodnih procesa, izvori PCDD/F-a u nas su i različiti industrijski procesi ili procesi u području komunalnih djelatnosti. Među industrijskim procesima, proizvodnja metala zauzima vrlo visoko mjesto na popisu izvora PCDD/F-a, posebno proizvodnja od tzv. sekundarnih sirovina, a istaknuto mjesto zauzimaju i metalurški procesi proizvodnje željeza i čelika. Iako se Hrvatska nije nikada ubrajala u velike proizvođače željeza i čelika, svakako je potrebno, a radi boljeg poznavanja stanja onečišćenosti okoliša u nas, kao i razumijevanja ponašanja PCDD/F-a u interakciji s okolišem, utvrditi moguću opterećenost okoliša ovim spojevima iz procesa čija je aktivnost prestala u proteklom razdoblju, kao koji danas svojom aktivnošću i emisijama opterećuju okoliš.

Razvoj procesa proizvodnje željeza i čelika u Hrvatskoj datira iz tridesetih godina prošloga stoljeća, a počinje 1938. god. izgradnjom visoke peći u okviru Rudarskog udruženja – Talionica Caprag. Proizvodnja sirovog željeza 1939. godine³⁸ iznosi 3 736 tona, a već godinu dana kasnije 19 561 tona. Za vrijeme II. svjetskog rata godišnja proizvodnja se kretala od 14 051 tona (1941. g.), 6 657 tona (1944. g.), oko 100 000 tona (1951. god.) te dostiže vrijednost od oko 200 000 tona početkom 1970-ih godina, da bi bila ugašena 1991. godine. Za potrebe proizvodnje sirovog željeza pogon aglomeracije i sinteriranja željezne rude razvija se i unapređuje zajedno s radom visokih peći i radi kontinuirano s godišnjom proizvodnjom od oko 120 000 do oko 150 000 tona sintera sve do zatvaranja pogona pred početak Domovinskog rata.

Proizvodnjom čelika u Sisku započelo se 1954. godine u kojoj je po Siemens-Martenovom (SM) postupku proizvedeno³⁸ oko 7 000 tona, da bi deset godina kasnije ta proizvodnja iznosila 164 000 t, a polovicom sedamdesetih godina 285 000 t. Elektropećni proces u proizvodnju čelika u Hrvatskoj uveden je u Sisku 1966. godine i Splitu 1971. godine, a godišnja proizvodnja elektročelika u Hrvatskoj kretala se od 189 457 tona 1989. g. do 16 116 t 1995. god.

Vlastitu proizvodnju metalurškog koksa Hrvatska započinje 1978. g. i prosječna godišnja proizvodnja bila je 680 000 t sve do zatvaranja ovog pogona 1993. g.

Za izračun prosudbe mogućih emisija PCDD/F-a od metalurških procesa poslužila su iskustva razvijenih zemalja koje su ujedno i najveći proizvođači željeza i čelika uopće. Kao vrijednosti emisijskih faktora pojedinih procesa uzete su literaturne vrijednosti²⁴ predložene od grupe eksperata za procjenu emisije ovih onečišćenja u europskim zemljama. Pri izračunu procjene emisija PCDD/F od metalurških procesa proizvodnje željeza i čelika uzete su u obzir proizvodnje elektročelika u Željezari Sisak i Željezari Split, dok ljevaoničku aktivnost čini proizvodnja svih ljevaonica koje proizvode odljevke od sivog, nodularnog, tempernog i čeličnog lijeva. Zbog uporabe čistog čeličnog otpada u našim čeličanicama u izračunima su primijenjene nešto niže vrijednosti emisijskih faktora od vrijednosti emisijskih faktora uzetih za izračun u Inventarizaciji dioksina i furana u Republici Hrvatskoj.³⁹ Prema dostupnim literaturnim podacima^{10,11} ukupna emisija PCDD/F-a u okoliš u Republici Hrvatskoj u razdoblju 1990.–2000. procijenjena je na $Q_{\text{I-TEQ}} = 95 - 179 \text{ g a}^{-1}$, slika 2.

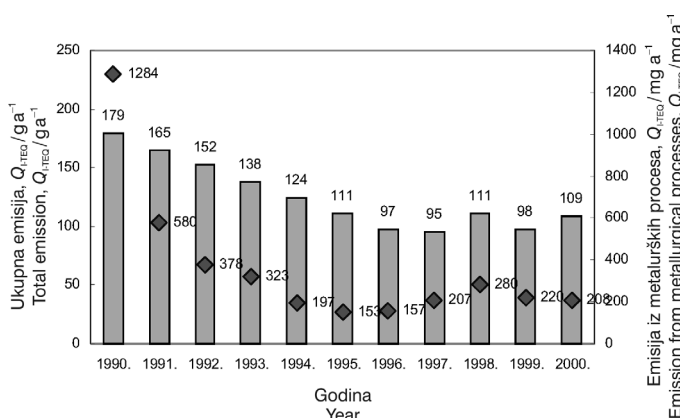


Slika 2 – Emisija PCDD/F-a u Hrvatskoj u razdoblju 1990.–2000.

Fig. 2 – Emission of PCDD/F in Croatia, between 1990–2000

U Hrvatskoj je od ukupne emisije PCDD/F-a oko 80 % posljedica izgaranja drveta i gorivih drvenih otpadaka u domaćinstvima i industriji, 11 % nastaje zbog izgaranja u industriji, a 5 % potječe iz industrijskih procesa.⁴⁰ Postavlja se pitanje koliki je emisijski udjel iz metalurških procesa proizvodnje koksa, sirovog željeza, željeznih ljevova i elektročelika.

U razdoblju od 1990. do 2000. godine u Hrvatskoj je proizvedeno 1 830 000 t metalurškog koksa, 236 000 t sirovog željeza, 431 735 t željeznog lijeva (sivi, nodularni, temperni i čelični),⁴¹ 347 326 t SM-čelika i 942 362 t elektročelika. Primjene li se na te aktivnosti literaturne vrijednosti²⁴ emisijskih faktora za PCDD/F, dobivaju se iznosi od Q_{I-TEQ} 0,153 $g a^{-1}$ u 1995. godini, kada je bilo proizvedeno svega 45 371 t čelika i 31 208 t željeznih ljevova, pa do $Q_{I-TEQ} = 1,284 g a^{-1}$ u 1990. godini, tablica 4, u kojoj je proizvodnja u svim promatranim procesima bila najveća. Izračunate vrijednosti emisija PCDD/F-a od metalurških procesa u razdoblju od 1990. do 2000. odgovaraju udjelima od 0,13 do 0,72 % u ukupnoj emisiji ovih spojeva u okoliš, slika 3.

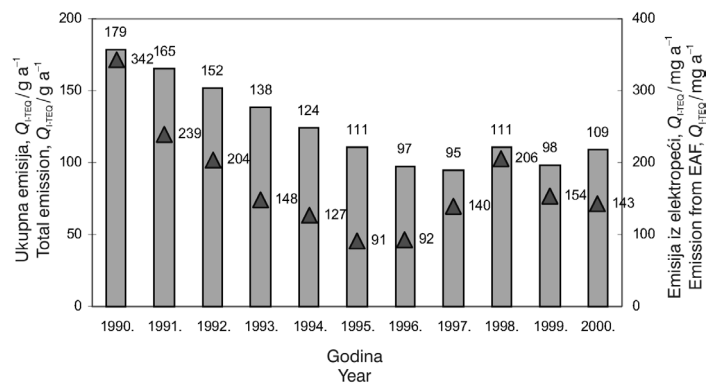


Slika 3 – Izračunate vrijednosti emisije PCDD/F-a od metalurških procesa u Hrvatskoj i njihova ukupna emisija u razdoblju 1990.–2000.

Fig. 3 – Calculated emission values for PCDD/F from the metallurgical processes in Croatia, and their total emission between 1990–2000

U razdoblju od 1960. do 2000. u Hrvatskoj (Željezara Sisak) proizvedeno je oko 7 400 000 t čelika SM postupkom. Kako u dostupnoj literaturi ne postoji podatak o emisijskom faktoru PCDD/F-a od procesa proizvodnje čelika po SM-postupku, to je u ovom radu pri izračunu procjene doprinosa tog metalurškog procesa ukupnoj emisiji, uzet u obzir podatak o udjelu čeličnog otpada od 25 do 45 % pri proizvodnji SM-čelika na temelju čega je korigirana aktivnost SM-postupka, a za računanje je primijenjen emisijski faktor od $w_{I-TEQ} = 2 \mu g t^{-1}$.

U razdoblju od 1990. do 2000. godine emisije samo od procesa proizvodnje elektročelika u ukupnoj emisiji PCDD/F-a u Hrvatskoj, slika 4, bili su od $Q_{I-TEQ} = 0,091 g a^{-1}$ u 1995., kada je bilo proizvedeno svega 45 371 t elektročelika pa do $Q_{I-TEQ} = 0,342 g a^{-1}$ u 1990. u kojoj je proizvedeno 171 138 t elektročelika. Te vrijednosti pokazuju od 0,10 do 0,20 % ukupne emisije PCDD/F-a odašalje u okoliš. Usporedi li se izračunata vrijednost emisije PCDD/F-a od procesa proizvodnje elektročelika koja je u 2000. godini bila $m_{I-TEQ-a} = 143 mg$, s ukupnom emisijom od $m_{I-TEQ} = 4,97 g$ od proizvodnih procesa u nas u toj godini,⁴² proizlazi da je udjel emisije od elektropečnog procesa u ukupnoj emisiji proizvodnih procesa oko 3 %. Isti udio emisije iz elektropečnog procesa u ukupnoj emisiji PCDD/F-a iz proizvodnih procesa zabilježen je i u nekim drugim zemljama.^{13,25}



Slika 4 – Izračunate vrijednosti emisije PCDD/F-a od elektropečnog procesa proizvodnje čelika u Hrvatskoj i njihova ukupna emisija u razdoblju 1990.–2000.

Fig. 4 – Calculated emission values for PCDD/F from the electric arc furnace (EAF) steel making processes in Croatia, and their total emission between 1990–2000

Ukoliko se na isti način izračuna emisija PCDD/F-a od metalurških procesa koji su bili aktivni u prošlosti, moguće je za razdoblje od 1960. do 2005. godine izračunati vrijednosti od $m = 2 888 g I-TEQ$ u 1980. godini (proizvodnja metalurškog koksa $\sim 795 000 t$; sintera $\sim 135 000 t$; sirovog željeza $\sim 180 000 t$; željeznih ljevova $\sim 112 000 t$, SM-čelika $250 000 t$ i elektročelika $107 000 t$) do $m = 0,153 g I-TEQ$ u 1995. godini kada je proizvodnja svedena na svega 31 000 t željeznog lijeva i $\sim 45 000 t$ elektročelika, slika 5.

Taj pad emisije PCDD/F od metalurških procesa posljedica je gospodarskih promjena i restrukturiranja metalurgije u Hrvatskoj, što je započeto krajem osamdesetih godina, a nastavljeno početkom ratnih događanja u devedesetim godinama, kada dolazi do zatvaranja nekih metalurških pro-

T a b l i c a 4 – Izračun emisije PCDD/F-a iz procesa proizvodnje koksa, sirovog željeza, željeznog lijeva, SM-čelika i elektročelika u Hrvatskoj u razdoblju 1990.–2000. god.
 T a b l e 4 – Calculation of PCDD/F emissions from the coke, pig iron, iron cast, open hearth furnace (OHF) steel and electric arc furnace (EAF) steel production in Croatia between 1990–2000

C godina Year	Metalurški proces Metallurgical process												Emisija PCDD/F-a $Q_{\text{PCDD/F-a}}$ $Q_{\text{PCDD/F}}$ Emission, $Q_{\text{PCDD/F-a}}$ $Q_{\text{PCDD/F}}$			
	proizvodnja metalurškog koksa production of metallurgical coke			proizvodnja sirovog željeza pig iron production			proizvodnja Fe – lijeva** Fe – casting production**			proizvodnja SM – čelika OHF steel production				proizvodnja elektročelika EAF steel production		
	Aktivnost Activity t	$W_{\text{PCDD/F}}$ $\mu\text{g t}^{-1}$	$Q_{\text{PCDD/F-a}}$ g a^{-1}	Aktivnost Activity t	$W_{\text{PCDD/F}}$ $\mu\text{g t}^{-1}$	$Q_{\text{PCDD/F-a}}$ g a^{-1}	Aktivnost Activity t	$W_{\text{PCDD/F}}$ $\mu\text{g t}^{-1}$	$Q_{\text{PCDD/F-a}}$ g a^{-1}	Aktivnost Activity t	$W_{\text{PCDD/F}}$ $\mu\text{g t}^{-1}$	$Q_{\text{PCDD/F-a}}$ g a^{-1}		Aktivnost Activity t	$W_{\text{PCDD/F}}$ $\mu\text{g t}^{-1}$	$Q_{\text{PCDD/F-a}}$ g a^{-1}
1990	556 084	0,25*	0,139	209 308	2*	0,418	78 508	2*	0,157	253 161	2*	0,228***	171 138	2*	0,342	1,284
1991	441 584	0,25	0,110	25 713	2	0,051	47 650	2	0,095	94 165	2	0,085	119 734	2	0,239	0,580
1992	407 458	0,25	0,102	0	2	0	35 981	2	0,072	0	2	0	101 943	2	0,204	0,378
1993	421 569	0,25	0,105	0	2	0	34 868	2	0,070	0	2	0	74 082	2	0,148	0,323
1994	0	0,25	0	0	2	0	34 739	2	0,070	0	2	0	63 352	2	0,127	0,197
1995	0	0,25	0	0	2	0	31 208	2	0,062	0	2	0	45 371	2	0,091	0,153
1996	0	0,25	0	0	2	0	32 655	2	0,065	0	2	0	45 754	2	0,092	0,157
1997	0	0,25	0	0	2	0	33 519	2	0,067	0	2	0	69 932	2	0,140	0,207
1998	0	0,25	0	0	2	0	37 124	2	0,074	0	2	0	103 203	2	0,206	0,280
1999	0	0,25	0	0	2	0	33 110	2	0,066	0	2	0	76 832	2	0,154	0,220
2000	0	0,25	0	0	2	0	32 373	2	0,065	0	2	0	71 021	2	0,143	0,208
UKUPNO	1 826 695	0,25	0,456	235 021		0,469	431 735	2	0,863	347 326	2	0,313	942 362	2	1,886	3,987

* vrijednosti iz literature²³
 the values from literature

** sivi, nodulirani, tempemi i čelični ljev
 gray iron, ductile iron, malleable iron and steel casting

*** prema korigiranoj količini SM-čelika
 according to corrected amount of open hearth steel



Slika 5 – Izračunate vrijednosti emisije PCDD/F-a od metalurških procesa u Hrvatskoj u razdoblju 1960.–2005.

Fig. 5 – Calculated emission values for PCDD/F from the metallurgical processes in Croatia between 1960–2005

cesa poput proizvodnje sintera, sirovog željeza, proizvodnje čelika SM postupkom i proizvodnje metalurškog koka. Ponovno povećanje emisija PCDD/F-a u okoliš započinje 1995. godine i to kao posljedica povećanja proizvodnje čelika elektropećnim postupkom.

Uredbom o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak od stacionarnih izvora (NN 140/97, 105/02, 100/04) propisana je granična vrijednost emisije (GVE) i za PCDD/F u otpadnom plinu tehnološkog procesa spaljivanja otpada te procesa proizvodnje cementa pri suspaljivanju otpada: $\gamma_{I-TEQ} = 0,1 \text{ ng m}^{-3}$. Kako u Republici Hrvatskoj ne postoje posebno propisane granične vrijednosti emisija PCDD/F-a od metalurških procesa, to se ova vrijednost može smatrati graničnom vrijednošću emisije ovih spojeva i za metalurške procese koji čini stacionarne emitere, kao što je to učinjeno u većini zemalja.

Zaključak

Na temelju izračuna emisije PCDD/F-a od metalurških procesa u nas pokazano je da je u okoliš emitirano u razdoblju od 1960. do 2005. godine od $Q_{I-TEQ} = 0,153 - 2,888 \text{ g a}^{-1}$. U razdoblju od 1990. do 2000. emisija ovih spojeva bila je od $Q_{I-TEQ} = 0,153 - 1,284 \text{ g a}^{-1}$ što odgovara udjelu od 0,13 % do 0,72 % u ukupnoj emisiji PCDD/F-a u okoliš. Postojeći kapaciteti za proizvodnju čelika elektropećnim postupkom potencijalni su izvor emisije PCDD/F-a od $Q_{I-TEQ} = \sim 0,260 \text{ g a}^{-1}$, a postojeći kapaciteti za proizvodnju željeznog lijeva od $Q_{I-TEQ} = \sim 0,100 \text{ g a}^{-1}$.

S obzirom da suvremeni pristup promatranju okoliša obuhvaća preventivne mjere u odnosu na ranije uobičajene korektivne mjere koje su se uglavnom poduzimale po nastanku štete, danas vlasnici metalurških procesa razvijaju i uvode sustave za praćenje i nadzor izvora emisija onečišćenja u okoliš te stupnja i trajanja tog onečišćenja, na temelju čega se projektiraju odgovarajuće mjere preventivnog ili sanacijskog značenja.

U tu svrhu je u nastavku istraživanja utjecaja metalurških procesa na ukupnu emisiju PCDD/F-a u okoliš, potrebno provesti mjerenja emisija PCDD/F-a iz svih aktivnih meta-

lurških procesa kao stacionarnih emitera, te odrediti sadržaj tih spojeva u svim vrstama industrijskog otpada nastalog za vrijeme odvijanja procesa (troska, prašina, muljevi, kovarine, otpadne vode, itd.). Istodobno je nužno poduzeti mjere unapređenja postojećih procesa proizvodnje čelika i željeznog lijeva kako bi se zaustavila emisija PCDD/F-a u okoliš, odnosno onemogućilo ili smanjilo nastajanje tih spojeva u samom procesu na najmanju moguću mjeru.

Literatura

References

1. <http://www.inet.hr/~priroda/dioksin.htm>
2. M. Mazalović, M. Kovčalića, Lj. Tinjić, E. Mazalović, Z. Žigić, L. Begić, S. Berbić, Sažetak današnjih spoznaja o dioksinima, *Kem. Ind.* **51** (6) (2002) 267.
3. K. Olie, P. L. Vermeulen, O. Hutzinger, Chlorodibenzo-*p*-dioxins and Chlorodibenzofurans are Trace Components in the Netherlands, *Chemosphere* **6** (1977) 455.
4. Izvještaj o izvorima, raspodjeli i učincima POPs spojeva na okoliš i zdravlje ljudi, IMI HCČP-1, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb, rujna 2003, str. 7.
5. M. de Souza Pereira, Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (PCDD), Dibenzofurans (PCDF) and Polychlorinated Biphenyls (PCB): Main sources, *Environmental Behaviour and Risk to Man and Biota*. *Quím. Nova*, **27** (2004) 934.
6. G. McKay, Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review, *Chemical Engineerin Journal* **86** (2002) 343.
7. A. Potykus, R. Joas, Dioxins and PCBs: Environmental and Health Effects, Eds.: G. Chambers, Publishers: European Parliament, DG for Research, Directorate A, PE 168.400/Fin. St., June 2000, str. 1, 2, 9.
8. C. Schroyen, I. Windal, L. Goeyens, W. Baeyens, Study of the Interference Problems of Dioxin-like Chemicals with the Bio-analytical method CALUX, *Talanta* **63** (2004) 1261.
9. D. R. Anderson, R. Fisher, Sources of dioxins in the United Kingdom: The Steel. industry and other Sources, *Chemosphere* **46** (2002) 371.
10. <http://www.cro-cpc.hr/projekti/pops/EA-Croatia.pdf>
11. http://www.msceast.org/pops/emission_pcddf.html
12. T. Pulles, U. Quass, K. Mareckova, C. Juery, Dioxin emissions in Candidate Countries, TNO-Environment, Energy and Process Innovation, TNO-Repoer R 2004/069, Appeldorn, The Netherlands, February 2004.
13. U. Quass, M. Fermann, G. Broeker, Assesment of Dioxin Emission until 2005, The European Dioxin Emission Inventory – Stage II, Volume 3, North Rhine Westphalia State Environment Agency end EC, Directorate General for Environment, Essen, Germany, December 2000, str. 25, 118-136.
14. U. Quass, M. Fermann, G. Broeker, The European Dioxin Emission Inventory Project – Final Results, *Chemosphere* **54** (2004) 1319.
15. B. Paradiž, P. Dilara, Dioxin Emissions in the Candidate Countries: Sources, Emission Inventories, Reduction Policies and Measures, EUR 20779 EN, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment Sustainability, Emission and Health Unit, I-21020 Ispra (VA), Italy, 2003, str. 7.
16. P. Tan, D. Neuschütz, Study on Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin/Furan Formation in Iron Sinterin Process, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **35 B** (2004) 983.

17. EUROPEAN COMMISSION, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel, December 2001, str. 12-40, 230-281.
18. T. Wang, D. R. Anderson, D. Thompson, M. Clench, R. Fisher, Studies into Formation of Dioxins in the Iron and Steel Industry. 1. Characterisation of Isomer Profiles in Particulate and Gaseous Emissions, *Chemosphere* **51** (2003) 585.
19. A. Buekenes, L. Stieglitz, K. Hell, H. Huang, P. Segres, Dioxins from Thermal and Metallurgical Processes: Recent Studies for the Iron and Steel Industry, *Chemosphere* **42** (2001) 729.
20. Crude Steel Production by Process, 2003, http://www.mesteel.com/info/crude_steel_prod_process_2003.htm.
21. M. Gojić, *Metalurgija čelika*, Izd.: Denona d.o.o., Zagreb, 2005, str. 162, 163 i 205.
22. G. Baillet, Pourquoi un nouveau referentiel europeeb des fer-railes? *La Revue de Metallurgie-CIT*, **Avril** (2001) 399-410.
23. J-P. Birat, A. Arion, M. Faral, F. Baronnet, P-M. Marquaire, P. Rambaud, *La Revue de Metallurgie-CIT*, **Octobre** (2001) 839.
24. S. Kakareka, T. Kukharchyk, Expert Estimates of PCDD/F and PCB Emissions for some European Countries, Institute for Problems of Natural Resources Use and Ecology, Minsk, Belarus, MSC-E Technical Note 2/2002, June 2002, str. 13.
25. <http://www.kcn.ne.jp/~azuma/English/news/Nov1999/991116.html>
26. W. Lemmon, Standards pancanadiens relatifs aux dioxines et uax furannes, Reunion sur les standards d´emission, Toronto, novembre 1999, pp. 52-27.
27. J. Jin, H. Peng, T. Xiaoyan, An inventory of Potential PCDD and PCDF Emission Sources in the mainland of China, *Organohalogen Compounds* **66** (2004) 852-858.
28. Un Environment Programme, Standardized Toolkit for Identification and Qantification of Dioxin and Furan Releases, Prepared by UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland, January 2001.
29. S. J. Buckland, H. K. Ellis, P. Dyke, New Zealand Inventory of Dioxin Emission to Air, Land and Water, and Reservoir Sources, Pbs. Ministry for the Environment, Wellington, March 2000.
30. M. Coutinho, R. Rodrigues, C. Borrego, Caracterizacao das Emissoes Atmosfericas de Dioxina e Furanos em Portugal: 1999-2000, http://www.fm.ul.pt/public/ge/index_GE/2003/4/p245.pdf
31. K. Bawden, R. Ormerod, G. Starke, K. Zeise, Australian Inventory of Dioxin Emissions, Technical report No. 3, Department of the Environment and Heritage, ISBN0 642 5495 8, May 2004.
32. An Assessment of Dioxin Emission in Hong Kong: Final Report, March 2000, Environmental Resources Management, Tsimshatsui Kowlon, Hong Kong.
33. Review of BAT to Control Emissions of POPs from Major Stationary Sources, [http://www.unece.org/env/popsxg/docs/2005/e%20BAT/for mayor stac.suorces/pdf](http://www.unece.org/env/popsxg/docs/2005/e%20BAT/for%20mayor%20stac.suorces/pdf)
34. P. Ruokojarvi, A. Asikainen, J. Ruuskanen, K. Tuppurainen, C. Mueller, P. Kilpinen, N. Yli-Keturi, *J. Air Waste Manag Assoc.* **51**(2001)422.
35. Reference document submitted by the Experts of the European Community and the Member States of the European Union on Best available techniques (BAT) and Best environmental practices (BEP) for reducing and/or eliminating emissions of by – products POPs to the First Session of the UNEP Expert Group on BAT and BEP, 10-14 March 2003, USA, http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/2nd_session/inf3/batbep/CEE/BAT-BEP.pdf
36. A. Friedacher, Abgasreinigung für EAF, Rev.: 22-Feb-00, Montanuniversität Leoben, Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, Februar 2000, str. 1-6.
37. P. L. Steger, A. Friedacher, J. Lehner, W. Gebert, Waste Gas Purification and Waste Free Plant Concept for EAF, Middle East Steel Congres, Qatar 23-25 of May 1999.
38. Z. Čepo, *Željezara Sisak 1938-1978*, Izdavač: SOUR MK-ŽS, Sisak 1978, str. 286.
39. M. Jerman, Inventarizacija dioksina i furana u Republici Hrvatskoj (sažetak), Ekoneg-Institut za energetiku i zaštitu okoliša d.o.o., Zagreb, 21. listopada 2001., str. 31.
40. <http://www.mzopu.hr/okolis/html/print.aspx?ID=72>
41. I. Budić, Z. Bonačić Mandinić, *Osnove tehnologije kalupljenja*, Izd.: Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2004., str. 12-13.
42. <http://www.mzopu.hr/doc/emontvar.pdf>

Popis oznaka i kratica:

<i>d</i>	– debljina, mm – thickness, mm
<i>f</i>	– faktor – factor
<i>m</i>	– masa, g, µg, ng – mass, g, µg, ng
<i>Q</i>	– maseni protok, g a ⁻¹ – mass flow, g a ⁻¹
<i>W</i>	– maseni udjel, µg t ⁻¹ – mass fraction, µg t ⁻¹
<i>γ</i>	– masena koncentracija, µg m ⁻³ – mass concentration, µg m ⁻³
PAH	– policiklički aromatski ugljikovodici – <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>
PCB	– poliklorirani bifenili – <i>Polychlorinated Biphenyls</i>
PCDD	– poliklorirani dibenzo- <i>p</i> -dioksini – <i>Polychlorinated Dibenzo-<i>p</i>-dioxins</i>
PCDF	– poliklorirani dibenzofurani – <i>Polychlorinated Dibenzofurans</i>
PCDD/F	– poliklorirani dibenzo- <i>p</i> -dioksini i poliklorirani dibenzofurani – <i>Polychlorinated Dibenzo-<i>p</i>-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans</i>
TEQ	– ekvivalentna toksičnost – <i>Toxic Equivalent</i>
TEF	– faktor ekvivalentne toksičnosti – <i>Toxic Equivalent Factor</i>

SUMMARY

Importance of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans Emissions from Iron and Steel Production Processes*T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč*, and Z. Šmit***

Metals and metallic products are fundamental to a large number of modern industries and steel is certainly one of the most significant metallurgical products. Steel and steel castings as universal production material, that provided the grounds for the contemporary industrialization process, will have a continuously irreplaceable role in the future, regardless of the fact that nowadays steel materials are often replaced by other materials (ceramics, polymers, etc.), whenever it is technically required and cost-justified.

The development of metallurgy and metallurgical processes is accompanied by pollution of the environment that directly or indirectly endangered the health of humans, certain animal and plant species, water resources systems, and soil. It also lead to increased erosion of material goods and caused many other adverse social and economy-related effects.

The integral steelworks concept has, for example, set off a significant increase in the number of emission sources and the increase of harmful substances concentration in the environment. The largest polluters have always been coking plants, iron ore agglomeration facilities, blast furnaces, steel mills, foundries and thermal energy plants.

Numerous fundamental scientific research works have proven a series of adverse effects caused by uncontrolled emissions of harmful substances from these plants. Beside the considerable quantities of usual and well-known polluting substances such as sulfur and carbon oxides, fluorides, ammonia, benzene, heavy metals, phenols, cyanides, oil and grease, slag, used refractory material, metallic scrapings, sludge, dust, and scale, there are also relatively small pollutions with long-lasting effects that are hazardous even in their low concentrations and they rarely receive due attention.

This polluting substance group consists of persistent organic pollutions represented by polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). These compounds are the least explored of all known pollutions generated in the metallurgical processes, in terms of the impact of their emissions to the environment.

The paper provides elementary toxicity data for these compounds and a survey of reference data on the currently completed listings of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in the world and in Croatia, illustrating that the metallurgical process account for most of the total emission of these compounds into the environment.

Based on the experience of the developed countries that are at the same time the largest iron and steel producers, we calculated an estimate of potential emissions of dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from metallurgical processes in Croatia. The calculation took into account the coking processes, iron ore sintering processes, pig iron production, cast iron, open-hearth steel and EAF steel production.

The estimated total emission of dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from metallurgical processes to the environment in the time period between 1990 and 2000 in Croatia was $m = 3.987$ g I-TEQ and annual emission in the same period ranged from $Q_{I-TEQ} = 1.284$ g a⁻¹ in 1990 to $Q_{I-TEQ} = 0.153$ g a⁻¹ in 1995.

Emissions of these compounds from metallurgical processes that were active in less recent past were also calculated and the values in the time period between 1960 and 2000 ranged from $m = 2.888$ g I-TEQ in 1980 to $m = 0.153$ g I-TEQ in 1995.

Based on the data on the existing facilities for steel production in electric arc furnaces we estimated that annual emission of dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans could amount to $Q_{I-TEQ} \sim 0.260$ g a⁻¹, whereas the future emission of these compounds from the existing cast iron facilities could be $Q_{I-TEQ} \sim 0.100$ g a⁻¹.

In the research follow-up for the impact of metallurgical processes on the overall emission of these compounds to the environment, it is required to measure their emissions from all active metallurgical processes. For the sake of better comprehension of emission flows of dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from metallurgical processes it is necessary to determine the contents of these compounds in all kinds of waste generated in the observed metallurgical processes and to select technical solutions to improve each individual process and to reduce their emissions to the environment.

Sisak Tube Mill Ltd,
Božidara Adžije 19, 44 103 Sisak

* University of Zagreb, Faculty of Metallurgy,
Aleja narodnih heroja 3, 44 010 Sisak,

** Zagreb Public Health Institute,
Mirogojska cesta 16, 10 000 Zagreb

Received January 5, 2006

Accepted May 5, 2006