Scientific Journals
Maritime University of Szczecin

Zeszyty Naukowe
Akademia Morska w Szczecinie

2009, 19(91) pp. 97–101

2009, 19(91) s. 97–101

Wymagania prawa polskiego dotyczące ograniczenia emisji związków toksycznych do atmosfery

Requirements of Polish law referring to the limitation of the toxic emission into the atmosphere

Marcin Szczepanek

Akademia Morska w Szczecinie, Wydział Mechaniczny, Instytut Technicznej Eksploatacji Siłowni Okrętowych, 70-500 Szczecin, ul. Wały Chrobrego 1–2, e-mail: m.szczepanek@am.szczecin.pl

Słowa kluczowe: emisja zanieczyszczeń, proces spalania, tlenki siarki, tlenki azotu, przepisy prawne

Abstrakt

Artykuł przedstawia wymagania prawa polskiego dotyczące emisji związków toksycznych, powstających podczas procesu spalania do atmosfery, na przykładzie wybranych składników spalin. Prezentuje oddziaływanie NO_x, SO_x i CO_x na atmosferę i przykładowe sposoby ograniczenia ich emisji.

Key words: emission of pollution, process of combustion, sulphur oxides, nitric oxides, law requirements

Abstract

This article presents law requirements of the toxic emission to the atmosphere on example usually measured components during the analysis of exhaust gases. The paper describes the impact of NO_x, SO_x and CO_x on the atmosphere and also ways to reduce their emission.

Wstęp

Prawo ochrony środowiska to w chwili obecnej rozbudowany system przepisów stwarzających spore problemy w interpretacji i stosowaniu nawet dla fachowców. Jest to konsekwencją częstych zmian, jakie się w nim pojawiają w wyniku obejmowania regulacją nowych zagadnień, poszukiwań skuteczniejszych rozwiązań prawnych oraz coraz szerszego oddziaływania prawa międzynarodowego.

Zgodnie z nowymi wymaganiami Prawa Ochrony Środowiska z dnia 1 października 2001 r. odpady muszą być przetworzone przed ich składowaniem. Jednym ze sposobów jest przetworzenie termiczne – powszechnie zwane spalaniem. Odpady przeznaczone do spalenia klasyfikowane są głównie w trzech grupach: odpady komunalne, odpady przemysłowe oraz odpady niebezpieczne. W tych trzech grupach odpadów znajdują się takie, które ze względu na brak innych możliwości przetworzenia poddaje się zniszczeniu w procesach termicznych, zwykle spalaniu. Proces spalania odpadów powoduje powstawanie wielu zanieczyszczeń chemicznych emitowanych do środowiska wraz ze spalinami oraz pozostających w popiołach. W szczególności podczas niekontrolowanego spalania lub spalania w niesprawnych i przestarzałych technologicznie urządzeniach, emisja zanieczyszczeń do atmosfery może stanowić poważny problem ekologiczny.

Ochrona atmosfery realizowana jest przede wszystkim w oparciu o przepisy prawa wewnętrznego, jednak istotne są również obowiązujące w tej dziedzinie umowy międzynarodowe.

4 grudnia 2000 r. Rada Unii Europejskiej oraz Parlament Europejski uchwaliły Dyrektywę 2000/76/EC, w której określono jednoznacznie dopuszczalne wartości stężenia substancji szkodliwych emitowanych do atmosfery z procesów spalania w urządzeniach energetycznych. Dyrektywa ta ujednolica wartości dopuszczalnych stężeń dla spalania odpadów komunalnych, niebezpiecznych i szpitalnych.

Ministerstwo Środowiska wydało nowe Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 lipca 2001 r. Dz. U. Nr 87 Poz. 957 obejmujące podobny do Dyrektywy 2000/76/EC zakres realizacji w zakresie termicznej utylizacji odpadów.

Wszystkie wyżej wymienione dokumenty prawne są ogólnie znane i dotyczą kontrolowanych przestrzeni środowiska naturalnego na lądzie. Natomiast unormowania prawne, dotyczące problematyki ochrony środowiska morskiego, dopiero od niedawna zaczęły funkcjonować w obrocie prawnym, vide VI Załącznik do Konwencji Marpol 73/78 i odnoszą się jedynie do wybranych aspektów ochrony środowiska.

Emisja zanieczyszczeń do atmosfery

Zanieczyszczenie środowiska spowodowane emisją substancji toksycznych do atmosfery, uwalnianych w procesie spalania odpadów komunalnych czy niebezpiecznych, jest znanym problemem związanym z gospodarowaniem odpadami. Zawartość substancji szkodliwych emitowanych do środowiska wraz ze spalinami stanowi kryterium oceny poziomu technologii spalania odpadów oraz stopnia zagrożenia dla środowiska.

Ponieważ w Polsce brak jest do chwili obecnej jednoznacznie określonych dopuszczalnych poziomów emisji dla stacjonarnych instalacji do termicznego przetwarzania odpadów przemysłowych, niebezpiecznych i innych, dlatego badania prowadzi się w oparciu o przepisy dla tego typu instalacji zalecane w krajach Wspólnoty Europejskiej.

Zgodnie z tymi wymaganiami przedmiotem badań składu produktów spalania są:

1. Nieorganiczne substancje gazowe – NO_x, SO_2, CO, HCl, H_2F_2 oraz monitorowane O_2 i CO_2;
2. Lotne substancje organiczne jako całkowity węgiel organiczny – Corg;
3. Popiół lotny (rozumiany jako pył całkowity) do 0,2 mm i sadza;
4. Metale, takie jak: Cd, Hg, Tl, Ni, Cr, Pb, Cu, Mn, Co, Mo, V i As;
5. Polichlorowane dibenzodioksyny i dibenzofurany – sumarycznie, wyrażone w ng-TEQ/m^3n.

W zakresie dopuszczalnego poziomu emisji zanieczyszczeń do atmosfery z procesów termicznych, w tym ze spalania odpadów niebezpiecznych (przedstawionego w tabeli 1), przygotowywane jest w Polsce rozporządzenie, bazujące na Dyrektywie Unii Europejskiej 94/67/EC z grudnia 1994 r., i jej znowelizowanej wersji, Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/76/WE z 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów (O.J. L 332 28.12.2000).

Tabela 1. Wykaz dopuszczalnych stężeń substancji szkodliwych w spalinach wg znowelizowanej Dyrektywy 2000/76/EC z 4.12.2000 r. [1]
Table 1. List of acceptable concentrations of harmful substances in exhaust gases according to the amended Directive 2000/76/EC dated 4.12.2000 [1]

Substancja	[mg / mn^3]
pył całkowity	10
Corg	10
HCl	10
HF	1
SO_2	50
NO_x jako suma NO + NO_2	200*
NO_x jako suma NO + NO_2	400**
CO	50
kadm + tal	0,05
rtęć	0,05
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V	Suma 0,5
Dioksyny	0,1 ng-TEQ/mn^3

* Dla istniejących spalarni o wydajności powyżej 6 t/h
** Dla istniejących spalarni o wydajności mniejszej lub równej 6 t/h

Palniki olejowe znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle, energetyce i gospodarce komunalnej. Podczas ich eksploatacji w głównej mierze zwraca się uwagę na następujące cechy:

- efektywność (jakość) przebiegu procesu spalania,
- szkodliwość oddziaływania na środowisko,
- sprawność termodynamiczną,
- pewność i niezawodność eksploatacji.

Podstawowym warunkiem wpływającym na prawidłowy przebieg procesu spalania jest zapewnienie doprowadzenia odpowiedniej ilości powietrza do każdej cząsteczki paliwa w komorze spalania, czyli tzw. współczynnika nadmiaru powietrza. Podstawą oceny jakości spalania paliwa są najczęściej wyniki przeprowadzonej analizy składu powstających spalin, która obejmuje wyznaczenie udziałów głównych składników: NO_x CO_2, O_2, N_2, CO, SO_x [2].

Emisja tych składników zależy zarówno od rodzaju i właściwości spalanego paliwa, jak i od parametrów procesu spalania.

Tlenki azotu

Jednym z ubocznych skutków spalania paliw jest emisja tlenków azotu. Związki azotu i tlenu wspólnie nazywane są tlenkami azotu i oznaczane NO_x, zaliczane są do najbardziej toksycznych gazów spalinowych. Tlenek azotu, stanowiący ponad 90% sumy tlenków azotu zawartych w spalinach,

jest związkiem nietrwałym i w zależności od istniejących warunków albo ulega rozkładowi albo dąży do tworzenia trwałego związku, jakim jest di tlenek azotu. Oddziaływanie NO_x na środowisko naturalnie jest niekorzystne, ponieważ tlenki azotu przyczyniają się do powstawania kwaśnych deszczów, współtworzą smog oraz są jednym z ważniejszych czynników niszczących powłokę ozonową. Podczas spalania powstają trzy rodzaje NO_x: termiczne, szybkie i paliwowe. Termiczne tlenki azotu powstają na skutek utleniania się azotu molekularnego powietrza. Szybkie NO_x tworzone są podczas spalania węglowodorów w wyniku reagowania azotu molekularnego z rodnikami węglowodorowymi w płomieniu. Paliwowe NO_x są rezultatem konwersji związków azotowych zawartych w paliwie. Udział każdego z wymienionych typów tlenków azotu w całkowitej emisji NO_x zależy od rodzaju paliwa i warunków spalania. Znajomość mechanizmów powstawania NO_x jest pomocna w ograniczeniu ich emisji przez właściwą organizację spalania [3]. Dopuszczalną emisję powstałych podczas spalania NO_x do powietrza atmosferycznego określa Rozporządzenie MOŚZNiL z 30 lipca 2001 r i przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Dopuszczalne ilości tlenków azotu, w przeliczeniu na dwutlenek azotu ze spalania paliw ciekłych [4]
Table 2. Acceptable quantities of nitric oxides, in converting from the combustion of liquid fuels to the nitrogen dioxide [4]

Moc cieplna źródła w MW_t	Dopuszczalna ilość tlenków azotu w mg/m^3 suchych gazów odlotowych w warunkach normalnych, przy zawartości tlenu 3% w gazach odlotowych
< 50	400
> 50	460

Wymagania dotyczące redukcji emisji NO_x systematycznie rosną, co związane jest z dostosowywaniem polskich norm do norm Unii Europejskiej. W związku z tym producenci palników zmuszeni są do tworzenia nowych technologii pozwalających na zmniejszenie emisji NO_x do atmosfery. W tym celu powstały niskoemisyjne palniki olejowe, w których stosowane są z reguły trzy sposoby obniżania NO_x:

- zmniejszenie współczynnika nadmiaru powietrza ograniczające powstawanie NO_x paliwowych i termicznych;
- obniżenie maksymalnej temperatury w płomieniu, co ogranicza powstawanie termicznych NO_x;
- wykorzystanie redukcyjnych własności bogatego płomienia, co ogranicza powstawanie szybkich NO_x.

Innym sposobem obniżenia emisji tlenków azotu do atmosfery jest recyrkulacja spalin, polegająca na ponownym kierowaniu części spalin do płomienia. Jednak skuteczność tej metody (wartości przedstawia tabela 3) zależy w znacznym stopniu od typu paliwa i sposobu jego spalania.

Tabela 3. Skuteczność redukcji NO_x przez recyrkulację spalin zależnie od rodzaju spalanego paliwa [5]
Table 3. Effectiveness of the NOx reduction by the recirculation of exhaust depending on the type of fuel burned [5]

Paliwo	Skuteczność [%]
Gaz	do 60
Olej lekki	do 50
Olej ciężki	do 20
Pył węglowy	do 5

Metody ograniczania emisji NO_x z procesów spalania dzieli się umownie na:

- pierwotne (NTS), do których zalicza się: stopniowanie powietrza i stopniowanie paliwa;
- wtórne (usuwanie NO_x za kotłem), oparte zazwyczaj na selektywnej redukcji katalitycznej amoniakiem do azotu elementarnego i wody.

Jednym z obiecujących rozwiązań (pozostającym na razie w stadium rozwojowym) jest spalanie bezpłomieniowe, polegające na reagowaniu paliwa z tlenem rozcieńczonym w spalinach. Nie występuje wówczas płomień, a temperatura paleniska nie przekracza 1200°C i ma wyrównany profil. Duża intensywność spalania zapewnia podgrzewanie powietrza do temperatury 600–1000°C [6].

Tlenki siarki

Tlenki siarki występują w spalinach prawie wyłącznie w postaci dwu- i trójtlenku siarki [7]. Podczas procesu spalania, w obecności tlenu powstaje dwutlenek siarki i w niewielkiej ilości trójtlenek siarki (1–3%). Ich ilość zależy w głównej mierze od zawartości siarki w spalanym paliwie. Stężenie tlenków siarki w spalinach zależy od ich ilości oraz od ilości spalin, w których są rozcieńczone, a więc od warunków prowadzenia procesu spalania, takich jak nadmiar powietrza i temperatura.

Podobnie jak w przypadku NO_x, wraz z dostosowywaniem polskich norm do norm Unii Europejskiej, będą zaostrzane również narodowe wymagania dotyczące redukcji emisji i w stosunku do SO_x.

Dopuszczalną emisję powstałych podczas spalania SO_x do powietrza atmosferycznego określa Rozporządzenie MOŚZNiL z 30 lipca 2001 r. i przedstawia tabela 4.

Tabela 4. Dopuszczalne ilości dwutlenku siarki ze spalania paliw ciekłych [8]
Table 4. Acceptable quantities of the sulphur dioxide from the combustion of liquid fuels [8]

Moc cieplna źródła w MW_t	Dopuszczalna ilość dwutlenku siarki w mg/m^3 suchych gazów odlotowych w warunkach normalnych, przy zawartości tlenu 3% w gazach odlotowych
< 300	850
>300 i < 500	liniowy spadek od 850 do 400
> 500	400

Konieczne jest więc ograniczenie emisji SO_x w pracujących kotłach. Można to zrealizować dwoma sposobami:

- przez zastosowanie paliwa o niskiej zawartości siarki,
- przez zastosowanie instalacji odsiarczania spalin.

Maksymalna zawartość siarki palnej w paliwie wynika z dopuszczalnych koncentracji SO_2 w spalinach oraz ilości spalin powstających z jednostki masy paliwa.

Istnieje wiele metod usuwania SO_2 ze spalin. Ich podział opiera się głównie na rodzaju stosowanego surowca, rodzaju powstającego produktu (użyteczny czy odpadowy) oraz rodzaju środowiska, w którym następuje reakcja wiązania SO_2 (metody suche, półsuche i mokre). Podstawowym kryterium wyboru metody odsiarczania jest kryterium ekonomiczne obejmujące sumaryczny koszt inwestycyjny i eksploatacyjny usunięcia 1 kg SO_2 z gazu spalinowego. Uwzględnia się również takie czynniki, jak niezawodność instalacji, zbyt na produkt, itp. [9].

Tlenki węgla

Obecność NO_x w troposferze wraz z CO_2 sprzyja powstawaniu efektu cieplarnianego przez pochłanianie promieniowania podczerwonego. Dążenie do ograniczenia emisji CO_2 do atmosfery może być realizowane przez ograniczenie ilości spalanego paliwa. Zmniejszenie emisji może również nastąpić poprzez wykorzystanie energii odpadowej spalin do podgrzewania powietrza spalania. Zastosowanie podgrzewanego powietrza obniża zużycie paliwa, tym samym zmniejszając ilość wydzielanego CO_2 do atmosfery. Jednocześnie wysoka temperatura powietrza spalania może sprzyjać zwiększeniu zawartości NO_2 w spalinach. Nieliczne dane literaturowe na temat minimalizacji emisji NO_x z zastosowaniem podgrzanego powietrza przy spalaniu paliw ciekłych nie pozwalają na jednoznaczne projektowanie niskoemisyjnych palników. Dla palników olejowych oprócz zawartości CO i NO_x w spalinach istotnym parametrem jest także emisja sadzy, która w przypadku złej organizacji procesu spalania ma wysokie wartości. Z badań przeprowadzonych przez Tomeczka i Bialika [1] wynika, iż podgrzane powietrze spalania ma korzystny wpływ na obniżenie zawartości CO i sadzy w spalinach (przy niezbyt znacznym wzroście NO_x), jak też na obniżenie zużycia paliwa.

Emisja CO_2 może zostać ograniczona również poprzez poprawę sprawności energetycznej i/lub poprzez zastosowanie oddzielania dwutlenku węgla w procesie wytwarzania energii elektrycznej i ciepła.

Ograniczyć emisję dwutlenku węgla można także poprzez zastosowanie metod wychwytywania CO_2. Wyróżnia się 5 grup systemów wychwytywania dwutlenku węgla, w procesach separujących CO_2:

1. Grupa zawierająca wszystkie sposoby wytwarzania mocy oparte na spalaniu paliw kopalnych, w których CO_2 usuwane jest ze spalin.
2. Grupa obejmująca procesy separacji CO_2 z paliwa gazowego lub gazu syntezowego przed procesem spalania.
3. Grupa zawierająca procesy, w których paliwo jest spalane w atmosferze tlenu z recyrkulowanym dwutlenkiem węgla lub parą wodną – technologia oxyfuel.
4. Grupa, w której separacja węgla z paliwa następuje przed procesem spalania – proces Hydrocarb.
5. Grupa procesów do oddzielania CO_2 wykorzystująca ogniwa paliwowe [10].

Zastosowanie procesów wychwytywania i separacji CO_2 przyczynia się do istotnego obniżenia sprawności netto układu.

Wnioski

Kierunki zmian norm dotyczących emisji związków toksycznych w Polsce i Europie można z dużą pewnością przewidzieć na podstawie aktualnie obowiązujących przepisów oraz założeń krótko- i długoterminowych stopniowego wprowadzania w Kalifornii (USA) pojazdów o coraz mniejszej emisji: *ULEV*, *SULEV*, *HEV*, *EZEV*, *ZEV*. Normy federalne USA przewidują kolejne regulacje określane jako *Tier 1 i 2*, a europejskie: *EURO III*, *EURO IV*, *EURO V*.

W przepisach prawa polskiego przyjęto szereg przepisów ograniczających dopuszczalną emisję

substancji szkodliwych zarówno przez przemysł, jak i przez środki transportu. Wprowadzono szczegółowe normy, którym ma odpowiadać paliwo co do zawartości ołowiu i jakości spalin. Wprowadzono zakaz używania szeregu substancji (np. niektórych związków fluoru stosowanych w aerozolach). Poprzez środki ekonomiczne (podatki, subwencje) wspierane są alternatywne źródła energii i pojazdy poruszające się za ich pomocą. Przykładem może być transpozycja do polskiego systemu prawnego za pomocą Ustaw i Rozporządzeń Ministerstw Dyrektywy Rady 1996-61-WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń. Pełne wdrożenie Dyrektywy nastąpi do 31 grudnia 2010 r.

Istotnym jest zminimalizowanie emisji gazów cieplarnianych. Unia Europejska (w tym również Polska) jest sygnatariuszem *Protokołu z Kioto* i na jego podstawie zobowiązała się do 2012 r. ograniczyć ilość gazów cieplarnianych emitowanych do atmosfery.

Bibliografia

1. TOMECZEK J., BIALIK W.: Gospodarka Paliwami i Energią nr 8, 2001, 21–26.
2. POSTRZEDNIK S.: Gospodarka Paliwami i Energią nr 6, 1998, 2–6.
3. GIZICKI W., KORDYLEWSKI W, SALOMON A: Gospodarka Paliwami i Energią nr 9, 1999, 6–9.
4. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 lipca 2001 r. w sprawie wprowadzania do powietrza substancji zanieczyszczających z procesów technologicznych i operacji technicznych. (Dz.U. 2001.87.957 z dnia 24 sierpnia 2001 r.).
5. SMOOT L.D.: Fundamentals of Coal Combustion. Hemisphers Publishing Corporation, New York 1993.
6. HARDY T., KORDYLEWSKI W.: Gospodarka Paliwami i Energią nr 4, 2003, 13–16.
7. JAROSIŃSKI J.: Techniki czystego spalania. WNT, Warszawa 1996.
8. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnych (Dz.U. nr 121, poz 798 22.09.1998).
9. NADIAKIEWICZ J., JANUSZ M.: Gospodarka Paliwami i Energią nr 12, 1999, 12–15.
10. KOTOWICZ J., JANUSZ K.: Sposoby redukcji emisji CO_2 z procesów energetycznych. Rynek Energii nr 1/2007.

Recenzent:
dr hab. inż. Piotr Krzyślak
profesor Politechniki Poznańskiej