

Marian Mazur, Marek Bogacki, Robert Oleniacz

Analiza źródeł emisji związków fluoru z procesów hutnictwa żelaza

Przeprowadzone na przestrzeni ostatnich kilku lat kompleksowe badania związane z problematyką emisji związków fluoru z procesów hutnictwa żelaza pozwoliły m.in. na przeanalizowanie stosowanych w tych procesach surowców pod kątem zawartości fluoru oraz ich wpływu na ilość emitowanych do powietrza związków fluoru. Określono również drogą pomiarową poziomy stężenie i wielkość emisji fluoru w postaci związków gazowych i stałych, w tym rozpuszczalnych w wodzie (uznawanych za toksyczne).

Fluor jest jednym z najaktywniejszych pierwiastków chemicznych, który dzięki dużemu powinowactwu chemicznemu łatwo wchodzi w reakcje z innymi pierwiastkami i związkami oraz kumuluje się w organizmie człowieka i zwierząt [1]. W przyrodzie fluor występuje wyłącznie w postaci związków wchodzących w skład minerałów. Do najważniejszych z nich, zawierających fluor w ilości od kilku do kilkudziesięciu procent, należą fluoryt, kriolit i fluoroapatyt. Minerale zawierające fluor znajdują szerokie zastosowanie m.in. jako surowce w przemyśle hutniczym, ceramicznym, szklarskim, chemicznym (w tym nawozów sztucznych) i farmaceutycznym.

Pod wpływem różnych procesów technologicznych (w tym procesów temperaturowych), obejmujących surowce i paliwa zawierające związki fluoru, następuje ich rozkład i przemiany prowadzące m.in. do emisji fluoru w postaci związków gazowych lub stałych (rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie). Najbardziej toksyczne są związki rozpuszczalne w wodzie, na czele z gazowym fluorowodorem. Do powietrza fluor może być także emitowany w postaci fluorków, fluoroglinianów i fluorokrzemianów.

Do największych ilościowo źródeł emisji związków fluoru do atmosfery należą procesy spalania paliw węglowych, hutnictwo żelaza, przemysł ceramiczny (ceramicznych materiałów budowlanych), hutnictwo aluminium i szkła oraz przemysł nawozów fosforowych [2–6]. Źródłem emisji związków fluoru mogą być także spalarnie odpadów [17].

Przykładowo, przemysł stalowniczy (w tym głównie spiekalnie i stalownie) na początku lat 80. odpowiedzialny był za około 30% całkowitej emisji fluoru w RFN [7]. Źródłem emisji związków fluoru w hutnictwie żelaza są wszystkie procesy, w których wykorzystuje się surowce i paliwa zawierające fluor. Poziom emisji związków fluoru jest uzależniony głównie od wielkości zużycia tych surowców i paliw oraz zawartości w nich fluoru.

W niniejszym artykule przeanalizowano najbardziej istotne źródła emisji związków fluoru związane z procesami technologicznymi występującymi w hutnictwie żelaza. Pominęto natomiast występujący również na terenie zakładów metalurgicznych proces energetycznego spalania węgla, który także wiąże się z emisją związków fluoru i to w ilościach często przewyższających emisję z pozostałych źródeł [3,4,8]. Zamieszczone wyniki zaczerpnięto z badań przeprowadzonych w dwóch największych krajowych hutach surowcowych w latach 1987+1995 [8–11].

Zawartość fluoru w surowcach

W procesie produkcji żelaza i stali uczestniczy duża liczba różnorodnych surowców i półproduktów. Są to m.in. różnego rodzaju rudy i ich koncentraty, dolomit, boksyt, kamień wapienny, koks oraz produkty uboczne i odpady zawracane do procesu produkcyjnego (odsiew speiku, szlamy, żużle, pyły z urządzeń odpylających itp.). Surowce te można podzielić na żelazonośne, energetyczne i pomocnicze. Są one w różnym stopniu zużywane w poszczególnych procesach hutniczych. Przykładowe wyniki analiz zawartości fluoru w surowcach, półproduktach i produktach ubocznych stosowanych w Hucie Katowice w Dąbrowie Górniczej w roku 1991 przedstawiono w tabeli 1 [10].

Śród wszystkich surowców największą zawartością fluoru cechuje się dolomit kalcynowany (średnio ok. 0,63% wag.), natomiast produkowane wapno palone po uśrednieniu zawiera około 0,045% fluoru. W analizowanych rudach i koncentratkach największe ilości fluoru znajdują się w aglorudzie, a najmniejsze w rudzie z RPA i koncentracie stoileńskim. Mieszanka sezonowana i produkowany spiek zawierają fluor w podobnych ilościach (śr. ok. 0,0173%). Zawartość fluoru w produktach ubocznych i odpadach mieści się w zakresie od około 0,0039%, w przypadku zendry (odpad z procesu walcowania), do około 0,06%, w przypadku żużla konwertorowego.

Proces spiekalniczy

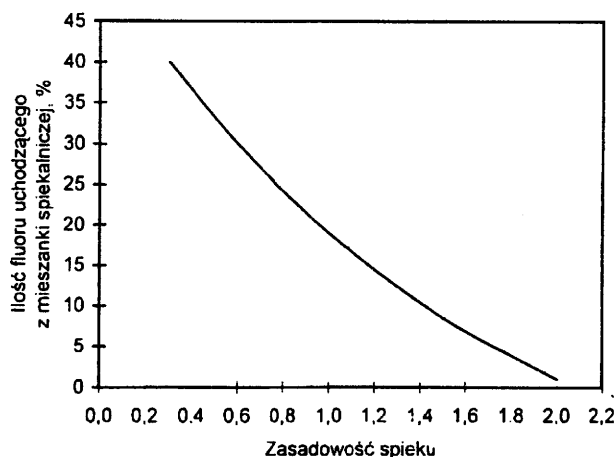
Mieszkankę spiekalniczą tworzą rudy, koncentraty i topniki uśrednione w postaci tzw. mieszanki sezonowanej oraz koksik. Na taśmy spiekalnicze podawane są także dodatkowe ilości topników. Każdy z tych materiałów wnosi zatem do procesu spiekalniczego pewną ilość fluoru. Istotny wpływ na emisję związków fluoru z procesu spiekalniczego ma głównie początkowa zawartość fluoru w mieszance spiekalniczej, zasadowość produkowanego speiku (CaO/SiO_2) oraz temperatura procesu [12–14].

Tabela 1. Zawartość fluoru w wybranych surowcach, półproduktach i odpadach hutniczych

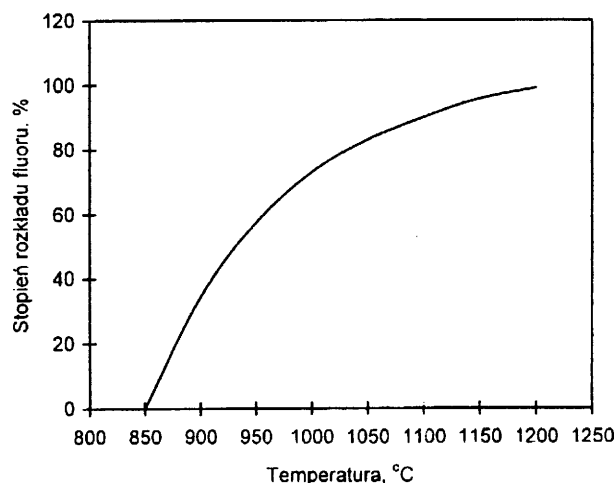
Surowiec	Liczba prób n	zawartość F ⁻	
		$\bar{x}_n$	σ_n
Agloruda	10	0,0155	0,0016
Koncentrat GOK	10	0,0108	0,0014
Koncentrat kowdorski	14	0,0098	0,0026
Koncentrat kriwbas	10	0,0112	0,0031
Koncentrat stoileński	10	0,0075	0,0013
Ruda CBSF	10	0,0098	0,0012
Ruda SSF	10	0,0121	0,0013
Ruda RPA	2	0,0074	–
Pył wielkopiecowy	10	0,0254	0,0014
Pył z elektrofiltrów spiekalni	10	0,0410	0,0030
Szlam	8	0,0475	0,0068
Walcownia	8	0,0065	0,0002
Zendra	10	0,0039	0,0024
Żużel konwertorowy	10	0,0596	0,0005
Mieszanka sezonowana	10	0,0173	0,0036
Koksik	10	0,0282	0,0007
Spiek	10	0,0172	0,0001
Spiek zimny	10	0,0174	0,0012
Dolomit surowy Siewierz	10	0,0371	0,0018
Dolomit kalcynowany	10	0,0633	0,0066
Kamień wapienny Czatkowice	10	0,0266	0,0013
Kamień wapienny Miedzianka	10	0,0264	0,0018
Wapno uśrednione palone	10	0,0452	0,0013

Jak wynika z przeprowadzonych wcześniej badań, dodatek 0,49% i 1,20% fluoru (stosowanie fluorytu) do mieszanki spiekalniczej powoduje wzrost stężeń gazowych związków fluoru w spalinach odpowiednio do poziomu 202 mgF/m³ i 625 mgF/m³ (bez fluorytu stężenia wynosiły około 1,3 mgF/m³) [13]. Wpływ zasadowości i temperatury spieku na wielkość emisji związków fluoru przedstawiono na rysunkach 1 i 2 [12]. Stopień rozkładu związków fluoru, a tym samym stopień ulatniania się tych związków z mieszanki spiekalniczej wzrastał wraz ze spadkiem zasadowości spieku i zwiększaniem się jego temperatury [12].

Z kompleksowych badań przeprowadzonych w Hucie im. T. Sendzimira w Krakowie wynika, że fluor zawarty w pyłe



Rys. 1. Zależność pomiędzy zasadowością spieku i ilością fluoru uchodzącego z mieszanki spiekalniczej [12]



Rys. 2. Stopień rozkładu związków fluoru w mieszance spiekalniczej w zależności od temperatury procesu [12]

emitowanym z taśm spiekalniczych oraz łamacza spieku i sortowni tylko w 34+37% występował w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie, a więc uznawanych za toksyczne (tab.2) [8]. Przeprowadzone w podobnym okresie tego typu badania dla emisji pyłowej z taśm spiekalniczych Huty Katowice wykazały, że fluor w związkach rozpuszczalnych w wodzie stanowił około 37% fluoru całkowitego zawartego w emitowanym pyłe [9].

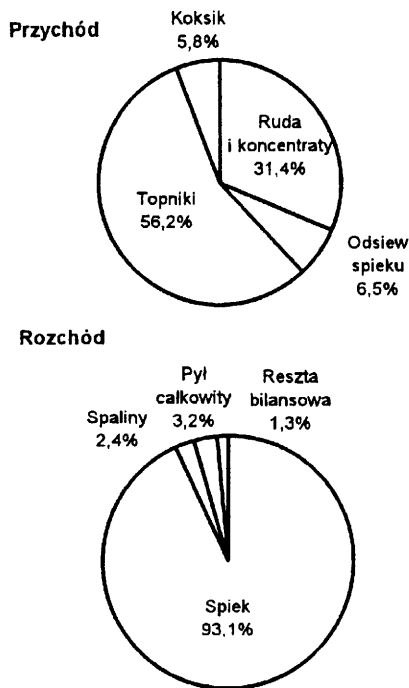
Tabela 2. zawartość fluoru w pyłach emitowanych ze spiekalni nr 2 Huty im. T. Sendzimira

Źródło emisji	Liczba prób n	Zawartość F ⁻ , % wag.			
		całkowita		w związkach nierozpuszczalnych w wodzie	
		$\bar{x}_n$	σ_n	$\bar{x}_n$	σ_n
Taśmy spiekalnicze	12	0,022	0,0030	0,0145	0,005
Łamacz spieku	5	0,019	0,0028	0,0123	0,002
Sortownia spieku	4	0,018	0,0042	0,0113	0,002

Fluor z taśm spiekalniczych unoszony jest w postaci związków gazowych w 37+43%, a w postaci związków stałych (wchodzących w skład pyłu) – w 57+63%. Pomiary przeprowadzone w Hucie Katowice wykazały, że około 95,6% pyłu całkowitego unoszonego z taśm spiekalniczych zostało zatrzymane w urządzeniach odpylających. Tak więc całkowita emisja fluoru w około 93% przypada na związki gazowe, a jedynie w około 7% na związki stałe.

Bilans fluoru sporządzony dla taśm spiekalniczych o powierzchni 75 m² w spiekalni nr 2 Huty im. T. Sendzimira przedstawiono na rysunku 3 [8]. Średnie stężenia gazowych związków fluoru w spalinach z tych taśm wynosiły około 0,963 mgF/m³. Na rysunku 4 zamieszczono natomiast analogiczny bilans wykonany dla znacznie już większych taśm spiekalniczych (o powierzchni 312 m²), eksploatowanych w Hucie Katowice [10]. Do obliczeń wielkości emisji gazowych związków fluoru przyjęto stężenie fluoru w spalinach na poziomie 1,265 mgF/m³ (wartość średnia z pomiarów przeprowadzonych w okresie dwóch lat poprzedzających wykonanie bilansu).

Z bilansu fluoru w procesie spiekania wynika, że tylko 3+4% całkowitej ilości fluoru wprowadzonego do procesu spiekania było emitowane w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie. Do surowców stosowanych w procesie spiekalniczych w dużych ilościach i cechujących się jednocześnie



Rys. 3. Bilans fluoru dla taśmy spiekalniczej o powierzchni 75 m² w Hucie im. T. Sendzimira

znaczną zawartością fluoru należy zaliczyć topniki (kamień wapienny i dolomit). Zawartość fluoru w tego typu surowcach dostępnych na rynku krajowym nie podlega jednak zbyt dużym wahaniom, przez co zastosowanie topników o mniejszej zawartości fluoru spowoduje raczej niewielkie obniżenie ilości emitowanych do powietrza toksycznych związków fluoru. Zatem czynnikiem decydującym o wielkości emisji wydaje się być tutaj głównie zasadowość produkowanego spieku [14].

Średnie wskaźniki emisji gazowych i stałych związków fluoru rozpuszczalnych w wodzie były na następującym poziomie [8,10]:

♦ spiekalnia nr 2 w Hucie im. T. Sendzimira: około 4,30 gF/t spieku, w tym:

- taśmy spiekalnicze: około 4,23 gF/t spieku,
- łamacz spieku: około 0,04 gF/t spieku (tylko fluor zawarty w pyle),
- sortownia spieku: około 0,03 gF/t spieku (tylko fluor zawarty w pyle),

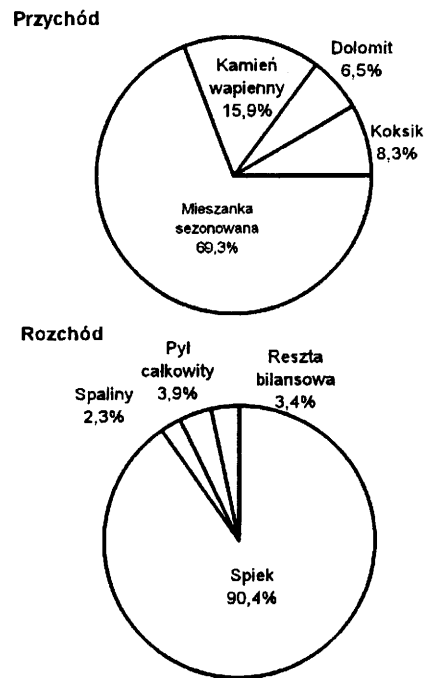
♦ spiekalnia w Hucie Katowice (taśmy spiekalnicze): około 4,61 gF/t spieku przy założeniu, że w emitowanym pyłe związki fluoru rozpuszczalne w wodzie stanowią 37% całkowitej zmierzonej zawartości fluoru [9].

Proces wielkopiecowy

Emisja związków fluoru w procesie wielkopiecowym wiąże się głównie ze stratami gazu gardzielowego (wielkopiecowego surowego) w obrębie wielkich pieców (a więc z urządzenia zasypowego, odpylnika oraz podczas wydmuchu z kapelek przy zadmuchiwaniu i wydmuchiowaniu pieców), a także z nagrzewnicami dmuchu, gdy są one opalane oczyszczonym gazem wielkopiecowym.

Straty gazu gardzielowego

Produkcja surówki w wielkich piecach prowadzona jest w oparciu o spiek wielkopiecowy, koks oraz topniki. Każdy



Rys. 4. Bilans fluoru dla taśmy spiekalniczej o powierzchni 312 m² w Hucie Katowice

z tych surowców wnosi do wielkiego pieca fluor w ilości co najwyżej 0,02÷0,06% wag. W procesie wielkopiecowym fluor przechodzi do żużla, a częściowo jest unoszony wraz z gazem wielkopiecowym. Dla określenia emisji związków fluoru, wynikającej ze strat gazu gardzielowego, niezbędna jest informacja o zawartości związków fluoru w surowym gazie wielkopiecowym (nieoczyszczonym).

Jak wynika z pomiarów stężeń związków fluoru w gazie wielkopiecowym, przeprowadzonych w okresie ostatnich kilku lat w Hucie Katowice, całkowita zawartość fluoru w gazie nieoczyszczonym może podlegać znacznemu wahaniu (tab.3) [9–11]. O ile w latach 1989 i 1992 wynosiła ona około 1 mgF/m³, to podczas pomiarów wykonanych w latach 1994 i 1995 była już prawie 4-krotnie niższa, co wynikało prawdopodobnie ze stosowania w tym okresie surowców o mniejszej zawartości związków fluoru. Obliczoną dla tego ostatniego przypadku wartość emisji związków fluoru (w tym wskaźnika emisji w odniesieniu do produkcji surówki), mającą miejsce podczas strat gazu gardzielowego w obrębie wielkich pieców, przedstawiono w tabeli 4 [11]. Ponieważ fluor zawarty w gazie wielkopiecowym występował praktycznie tylko w postaci związków gazowych (a tym samym rozpuszczalnych w wodzie), emisję podano również w przeliczeniu na fluorowodór. Straty gazu wielkopiecowego (ale już oczyszczonego) występują również poza procesem wielkopiecowym (w trakcie przesyłania do odbiorców) i wiążą się z znacznie wyższą emisją gazowych związków fluoru, gdyż straty na drodze do odbiorców są kilkunastokrotnie większe od strat w obrębie wielkich pieców [9].

Nagrzewnice dmuchu wielkopiecowego

Dostarczone do wielkiego pieca powietrze wzbogacone w tlen (tzw. dmuch wielkopiecowy) podgrzewane jest do temperatury około 1200 °C w regeneratorach zwanych nagrzewnicami Cowpera. Nagrzewnice te opalane są zwykle gazem wielkopiecowym bądź mieszaniną gazu wielkopiecowego i koksowniczego (lub ziemnego).

Tabela 3. Zawartość fluoru w gazach wielkopiecowych Huty Katowice

Okres pomiarowy	Pochodzenie gazu*	Gaz surowy			Gaz oczyszczony		
		Liczba pomiarów n	Stężenie średnie $\bar{x}_n$	Odchylenie standardowe σ_n	Liczba pomiarów n	Stężenie średnie $\bar{x}_n$	Odchylenie standardowe σ_n
1989	WP 2 i 3	8	1,090	0,200	8	0,670	0,100
1992	WP 1 i 2	9	0,997	0,326	8	0,581	0,277
1994/1995	WP 1	10	0,252	0,093	10	0,220	0,107
	WP 2	10	0,267	0,076	10	0,208	0,090

Tabela 4. Emisja związków fluoru wynikająca ze strat gazu gardzielowego

Źródło emisji	Straty gazu gardzielowego		Emisja związków fluoru			
			jako F ⁻		jako HF	
	m ³ /h	m ³ /t sur.	g/h	mg/t sur.	g/h	mg/t sur.
WP 1	527	1,98	0,133	0,499	0,140	0,525
WP 2	438	2,23	0,117	0,595	0,123	0,627
Średnia	482,5	2,105	0,125	0,547	0,132	0,576

Jak wynika z tabeli 3, gaz wielkopiecowy, nawet po oczyszczeniu, zawierał pewne ilości związków fluoru, przez co proces jego spalania był potencjalnym źródłem emisji fluorowodoru. Otrzymane w wyniku pomiarów średnie stężenie fluorowodoru w spalinach emitowanych podczas grzania tego typu nagrzewnicy w Hucie Katowice wynosiło $0,0167 \pm 0,0043$ mgHF/m³, co odpowiadało średniej emisji około 4,0 gHF/h. Obliczony na tej podstawie średni wskaźnik emisji fluorowodoru uzyskano na poziomie około 0,0167 gHF/t surowki (z uwzględnieniem parametrów związanych z czasem pracy wielkich pieców i produkcją surowki w pierwszej połowie 1995 r.) [11].

Proces przygotowania topników

Przygotowanie topników jest procesem pomocniczym w hutnictwie żelaza i może odbywać się również poza zakładem metalurgicznym. Polega ono na przetworzeniu (wypaleniu) kamienia wapiennego i dolomitu odpowiednio na wapno palone i dolomit kalcynowany (wapno dolomitowe). Odbywa się to najczęściej w piecach szybowych lub obrotowych (np. w wypadku Huty Katowice – w dwuszybowych piecach Maerza opalanych gazem ziemnym). Tak przetworzone topniki wykorzystywane są głównie w procesie stalowniczym.

Jak wynika z badań przeprowadzonych na terenie wapialni Huty Katowice, około 1,4% całkowitego fluoru wprowadzonego do pieców szybowych wraz z surowcem jest unoszona z procesu w postaci związków gazowych lub stałych (wraz z pyłem), z czego 51+52% przypada na związki gazowe, a 48+49% na związki stałe [10]. Po zatrzymaniu znacznej części unoszonych pyłów w urządzeniach odpylających (ok. 97%), do powietrza emitowanych jest już tylko 0,74% początkowej ilości fluoru (wprowadzonej do procesu), z czego 97+98% występuje w postaci związków gazowych, a 2+3% w postaci związków stałych [9,10]. Związki fluoru rozpuszczalne w wodzie stanowią 15+17% całkowitej ilości związków fluoru zawartych w emitowanych do powietrza pyłach wapiennych i dolomitowych (tab.5).

Stężenie fluoru w spalinach z wypalania dolomitu jest wyższe niż podczas wypalania kamienia wapiennego, co wynika z większej zawartości fluoru w dolomicie (tab.1). Średnie

Tabela 5. Zawartość fluoru w pyłach emitowanych do powietrza z procesu wypalania wapna i dolomitu w Hucie Katowice [9]

Źródło emisji	Liczba prób n	Zawartość F ⁻ , % wag.			
		całkowita		w związkach rozpuszczalnych w wodzie	
		$\bar{x}_n$	σ_n	$\bar{x}_n$	σ_n
Pieco do wypalania wapna	6	0,017	0,004	0,003	0,0006
Pieco do wypalania dolomitu	6	0,024	0,006	0,005	0,0001

wartości stężeń gazowych związków fluoru, uzyskane podczas pomiarów wykonanych latach 1989+1990 w Hucie Katowice, wynosiły [10]:

- spaliny z wypalania kamienia wapiennego: 0,865 mgF⁻/m³,
- spaliny z wypalania dolomitu: 1,16 mgF⁻/m³.

Wskaźniki całkowitej emisji związków fluoru do powietrza uzyskano na następującym poziomie (w nawiasie podano wskaźniki dla związków rozpuszczalnych w wodzie):

- pieco do wypalania kamienia wapiennego: 3,62 (3,54) gF⁻/t wapna palonego,
- pieco do wypalania dolomitu: 5,34 (5,22) gF⁻/t dolomitu kalcynowanego.

Przykładowe wyniki pomiarów emisji związków fluoru w piecach do wypalania wapna i dolomitu w Hucie im. T. Sendzimira przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Poziom stężeń i wielkość emisji związków fluoru z procesu wypalania wapna i dolomitu w Hucie im. T. Sendzimira [8]

Rodzaj pieca	Szybowy	Szybowy	Szybowy	Obrotowy	
Wsad	Kamień wapienny	Kamień wapienny	Dolomit	Dolomit	
Paliwo	Koks	Gaz ziemny	Koks	Mazut	
Średnie stężenie fluoru, mgF/m ³					
	związki gazowe	0,780	0,676	0,811	0,595
	związki stałe*	0,464	0,273	0,462	0,672
	całkowite*	1,244	0,949	1,278	1,267
Wielkość emisji, gF/h produktu	10,33	23,25	10,99	60,69	
Wskaźnik emisji, gF/t produktu	3,87	4,96	5,42	8,68	

* związki rozpuszczalne w wodzie

Proces stalowniczy

Proces wytopu stali odbywa się najczęściej w konwertorach tlenowych i piecach elektrycznych. Istniejące w naszym kraju piece martenowskie uległy już prawie całkowitej likwidacji [15,16]. Źródłem fluoru w procesie stalowniczym są stosowane surowce i materiały żużłotwórcze (topniki). Do tworzyw, które mogą wnosić do tego procesu największe ilości fluoru należą wapno palone, dolomit kalcynowany, kamień wapienny oraz dolomit surowy. W trakcie wytopu stali związki fluoru z materiałów wsadowych przechodzą w większości do żużla. Część z nich (głównie w postaci gazowej) unoszona jest wraz z gazami odlotowymi. Przedstawione poniżej wyniki badań dotyczą głównie procesu konwertorowego (na przykładzie Huty Katowice) [9,11].

Gaz konwertorowy odprowadzany z procesu świeżenia i wytopu stali w przypadku Huty Katowice nie jest do tej pory zagospodarowany. Oczyszczony i schłodzony do temperatury około 70 °C gaz ten spalany jest na świecy po osiągnięciu stężenia tlenu powyżej 25%. W przypadku spadku stężenia CO w gazie konwertorowym poniżej 20% następuje wygaśnięcie świecy. Ponieważ oczyszczony gaz konwertorowy zawiera pewne ilości związków fluoru, odprowadzanie tego gazu do atmosfery (bez względu na to, czy jest on dopalany na świecy czy nie) wiąże się również z emisją tych związków do powietrza. Jak wynika z badań przeprowadzonych w roku 1995, średnia zawartość związków fluoru w oczyszczonym gazie konwertorowym, wytworzonym w stalowni Huty Katowice podczas świeżenia stali, wynosiła $0,38 \pm 0,135 \text{ mgF/m}^3$ ($0,40 \pm 0,142 \text{ mgHF/m}^3$) [11].

Pomiary przeprowadzone kilka lat wcześniej wykazywały prawie dwukrotnie wyższe stężenia związków fluoru w gazie konwertorowym [9]. Wahania stężeń związków fluoru w omawianym gazie obserwowane podczas badań wykonywanych zarówno na przestrzeni lat, jak i w okresie kilku dni i tygodni (duże odchylenie od wartości średniej), wskazują na istnienie ścisłej zależności pomiędzy tymi stężeniami a rodzajem i ilością stosowanych surowców wnoszących fluor do procesu konwertorowego (w tym od zawartości w nich związków fluoru), które podlegają oczywistym zmianom. Emisja fluoru w postaci związków stałych stanowiła zaledwie 3+4% całkowitej emisji fluoru zawartego w oczyszczonym gazie konwertorowym (z czego ok. 13% przypadało na związki rozpuszczalne w wodzie). Udział emisji pyłowej w znacznym stopniu był uzależniony od uzyskiwanego stopnia odpylenia gazu. Średnie wskaźniki emisji związków fluoru do powietrza, obliczone dla parametrów produkcyjnych występujących w pierwszej połowie 1995 r., wynosiły około $0,069 \text{ gF/t stali}$ (ok. $0,073 \text{ gHF/t}$). Średnie wskaźniki emisji, określone dla pojedynczego wytopu (pojedynczy wytop stali w konwertorze tlenowym Huty Katowice trwa ok. 40 min, z czego średnio ok. 16 min przypada na proces świeżenia), wynosiły około $22,30 \text{ gF/wytop}$ (ok. $23,47 \text{ gHF/wytop}$).

W procesie stalowniczym sporadycznie używany jest w charakterze topnika fluoryt (zawierający śr. ok. 36% fluoru), pozwalający na upłynnienie tworzącego się żużla bez zmiany jego zasadowości. Z uwagi na obserwowany wówczas wzrost emisji związków fluoru występuje tendencja do rezygnacji z jego stosowania. Podczas wytopu złomu stalowego i rudy w piecu łukowym w Hucie im. T. Sendzimira, z wykorzystaniem oprócz typowych topników (wapna i dolomitu) również pewnych ilości fluorytu, stwierdzono na podstawie pomiarów następujące średnie stężenia związków fluoru w gazach odlotowych [8]:

- związki gazowe: około $1,52 \text{ mgF/m}^3$,
- związki stałe rozpuszczalne w wodzie: około $0,036 \text{ mgF/m}^3$ (ok. 0,041% emitowanego pyłu),
- gazowe i stałe związki rozpuszczalne w wodzie: około $1,556 \text{ mgF/m}^3$ (co przy występującej wówczas wydajności pieca ok. 2,38 t stali/h daje bardzo wysoki wskaźnik emisji fluoru, tj. około $19,87 \text{ gF/t stali}$).

Podsumowanie

Procesy technologiczne stosowane w hutnictwie żelaza stanowią jedno z najistotniejszych źródeł emisji związków fluoru do powietrza atmosferycznego. W największych ilościach związki fluoru emitowane są z procesu spiekalnictwa (taśmy spiekalne), procesów przygotowania topników (piece do wypalania wapna i dolomitu) oraz procesu stalownictwa (piece do wytopu stali). Nieco mniejsze znaczenie odgrywa pod tym względem proces wielkopiecowy (straty gazu wielkopiecowego i nagrzewnice Cowpera). Emitowany do atmosfery fluor występuje głównie w postaci związków gazowych (a więc z reguły najbardziej toksycznych), z tym większą przewagą nad związkami stałymi (zawartymi w emitowanym pyłe), im wyższa jest skuteczność działania urządzeń odpylających stosowanych do oczyszczania gazów odlotowych (o ile w danym procesie stosuje się odpylanie unoszonych gazów).

LITERATURA

1. G. PAWLUS, S. MOKRZYŃSKI: Ochrona Powietrza, 1990, nr 4, ss. 91–93.
2. A. BIK, M. GRZĄDZIEL, M. KOZIEŁ, M. MAZUR: Ochrona Powietrza, 1980, nr 4, ss. 88–91.
3. A. BIK, M. MAZUR: Kombinat Metalurgiczny źródłem emisji związków fluoru. Zeszyty Naukowe AGH nr 684, Sozologia i Sozotechnika, z. 14, ss. 25–30, Kraków 1982.
4. M. MAZUR, D. SADOWSKA-JANUSZ, J. LIPOWSKI: Ochrona Powietrza, 1992, nr 3, ss. 69–71.
5. P. WYSZOMIRSKI, J. URBAN: Ochrona Powietrza, 1992, nr 4, ss. 98–101.
6. W. PATERKOWSKI, A. BÄR, J. STRASZKO: Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 1994, nr 4, ss. 89–94.
7. Was Sie schon immer über Luftreinhaltung wissen wollten. Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart–Berlin–Köln–Mainz 1983.
8. M. MAZUR i in.: Określenie i analiza emisji związków fluoru z KM HiL z weryfikacją danych wejściowych. Kraków 1988 (praca nie publikowana).
9. M. MAZUR i in.: Weryfikacja wielkości emisji fluorowodoru i tlenków azotu z podstawowych emitorów Huty Katowice. Kraków 1989 (praca nie publikowana).
10. M. MAZUR i in.: Analiza procesów hutniczych i opracowanie zaleceń w celu uzyskania najmniejszej emisji zanieczyszczeń z wybranych procesów technologicznych. Kraków 1992 (praca nie publikowana).
11. M. MAZUR i in.: Określenie wskaźników emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych dla technologii hutniczych oraz zastosowanych urządzeń pozwalających na ocenę oddziaływania zakładu na środowisko. Kraków 1995 (praca nie publikowana).
12. C. A. ARONDS, I. A. G. HILLERT, H. F. PRONK: Emissions von Fluorverbindungen beim Sintern und Pelletieren von Eisenerzen bei Hoogovens

- Ijmuiden B.V. Qualität der Umwelt und Eisen- und Stahlindustrie. Pergamon Press für die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, 1977.
13. M. MAZUR i in.: Określenie wielkości emisji związków fluoru z Kombinatu Huta im. Lenina. Kraków 1981 (praca nie publikowana).
14. M. MAZUR, M. BOGACKI, B. ŻUREK: Analiza możliwości obniżenia emisji zanieczyszczeń z procesu spiekania rud. Mat. XII konf. „Problemy ochrony środowiska w hutnictwie na przykładzie Huty Katowice”, Huta Katowice, Rogoźnik 1992.
15. S. HAMERLAK: Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 1993, nr 3, ss. 61–63.
16. S. HAMERLAK: Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 1993, nr 4, ss. 53–57.
17. M. MAZUR, R. OLENIACZ, M. BOGACKI: Badania emisji chlorowodoru i związków fluoru podczas spalania odpadów niebezpiecznych. Ochrona Środowiska, 1996, nr 4(63), ss. 21–24.

Analyzing the Sources of Fluorine Compound Emissions from Metallurgical Processes

Ferrous metallurgy has long been known as a major emitter of fluorine compounds. In the last few years, joint investigations into the problem of fluorine emissions have been carried out, special consideration being given to the fluorine content in the raw material made use of in metallurgical processes, as well as to the question of how the raw material affects the quantity of the fluorine compounds released into the atmosphere. In the present study, concentrations of fluorine compounds were

measured in the raw materials used in ferrous metallurgy, in sintering, ironmaking and steelmaking processes, as well as in the preparation of fusing agents. All the processes were found to be amongst the major sources contributing to the atmospheric concentrations of fluorine compounds. Determined were also the concentrations and quantities of fluorine emitted in the form of gaseous and solid compounds (including water-soluble species which are regarded as toxic).