

*EWA GŁODEK\**

*FRANCISZEK SŁADECZEK\*\**

## **Określenie wskaźników uwolnień z pieców wapienniczych dla zanieczyszczeń rekomendowanych w rejestrze PRTR**

Prowadzący instalację, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. nr 166/2006 w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń, są zobowiązani do sporządzenia rocznego raportu zgodnie z E-PRTR. Aktualnie zakłady przemysłowe wykorzystują w tym celu dostępne wskaźniki literaturowe dla danego zanieczyszczenia uwalnianego do powietrza. Dla większości zanieczyszczeń z listy PRTR brak jest wskaźników emisyjnych opartych na danych europejskich. W celu oszacowania tych wskaźników dla przemysłu wapienniczego przeprowadzono pomiary emisji zanieczyszczeń z listy PRTR na czterech piecach szybowych.

### **1. Wprowadzenie**

Proces produkcji wapna jest źródłem zorganizowanej oraz niezorganizowanej emisji zanieczyszczeń do powietrza w postaci pyłów i gazów nieorganicznych oraz organicznych. Rodzaj, wielkość i charakter tej emisji uzależniony jest od stosowanej technologii oraz sprawności systemów oczyszczania gazów.

Zgodnie z Dyrektywą 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych, która reguluje m.in. zasady dotyczące zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom powstającym w wyniku działalności przemysłowej oraz ich kontrolę, firmy branży wapienniczej mają obowiązek posiadania pozwolenia zintegrowanego na korzystanie ze środowiska. Pozwolenia wprowadzają emisje dopuszczalne zgodnie ze standardami Najlepszych Dostępnych Technik (Best Available Techniques – BAT).

---

\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

\*\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

Prowadzący instalacje muszą przedstawić większą ilość danych na temat wprowadzania zanieczyszczeń do środowiska niż wynika to z zapisów pozwolenia zintegrowanego. Obowiązek ten wynika bezpośrednio z Rozporządzenia E-PRTR nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń [1]. W przypadku branży produkcji wapna wymagania raportowania rodzajów uwolnień PRTR do powietrza rekomendują 26 zanieczyszczeń. W praktyce zakłady przemysłowe dla określenia rocznej emisji wykorzystują wskaźniki emisji dla danego zanieczyszczenia uwalnianego do powietrza. Dla większości zanieczyszczeń z listy PRTR brak jest wskaźników emisyjnych opartych na danych europejskich (wskaźniki emisji, zwłaszcza związków organicznych, opierają się obecnie na danych amerykańskich EPA).

## 2. Rodzaje uwolnień PRTR dla branży produkcji wapna

Załącznik 2 do rozporządzenia E-PRTR [1] wylicza 91 zanieczyszczeń z podaniem rocznych wartości progowych (w kg/rok), których przekroczenie zobowiązuje prowadzącego instalację, obejmującą co najmniej jeden z rodzajów działalności spośród wymienionych w załączniku 1, do sporządzenia rocznego sprawozdania zgodnie z E-PRTR. Zanieczyszczenia są definiowane kolejnym numerem, numerem CAS, o ile jest dostępny, oraz nazwą substancji.

Tabela 1

*Orientacyjny wykaz zanieczyszczeń do powietrza dla instalacji do produkcji klinkieru cementowego i wapna – działalność 3 (c) oraz wykaz znormalizowanych, uznanych na poziomie międzynarodowym, metod pomiaru dla zanieczyszczeń powietrza [2]*

Lp.	Nr zanieczyszczenia	Nazwa zanieczyszczenia	Norma EN lub ISO – emisja do powietrza	Wartość progowa dla uwolnień do powietrza [kg/rok]
1	2	Tlenek węgla (CO)	EN 15058:2006, ISO 12039:2001	500 000
2	3	Dwutlenek węgla (CO <sub>2</sub> )	ISO 12039:2001	100 000 000
3	5	Podtlenek azotu (N <sub>2</sub> O)	ISO 21258:2010	10 000
4	6	Amoniak (NH <sub>3</sub> )	–	10 000
5	7	Niemetanowe lotne związki organiczne (NMVOC)	EN 13649:2001	100 000
6	8	Tlenki azotu (NO <sub>x</sub> /NO <sub>2</sub> )	EN 14792:2005, ISO 11564:1998, ISO 10849:1996	100 000

cd. tab. 1

Lp.	Nr zanieczyszczenia	Nazwa zanieczyszczenia	Norma EN lub ISO – emisja do powietrza	Wartość progowa dla uwolnień do powietrza [kg/rok]
7	11	Tlenki siarki (SO <sub>x</sub> /SO <sub>2</sub> )	EN 14791:2005, ISO 7934:1989, ISO 7935:1992, ISO 11632:1998	150 000
8	17	Arsen i jego związki (jako As) <sup>1</sup>	EN 14385:2005	20
9	18	Kadm i jego związki (jako Cd) <sup>1</sup>	EN 14385:2005	10
10	19	Chrom i jego związki (jako Cr) <sup>1</sup>	EN 14385:2005	100
11	20	Miedź i jej związki (jako Cu) <sup>1</sup>	EN 14385:2005	100
12	21	Rtęć i jej związki (jako Hg) <sup>1</sup>	EN 13211:2006, EN 14884:2010	10
13	22	Nikiel i jego związki (jako Ni) <sup>1</sup>	EN 14385:2005	50
14	23	Ołów i jego związki (jako Pb) <sup>1</sup>	EN 14385:2005	200
15	24	Cynk i jego związki (jako Zn) <sup>1</sup>	EN 14385:2005-	200
16	47	PCDD + PCDF (dioksyne + furany jako TEQ) <sup>2</sup>	EN 1948-1 do -4:2011	0,0001
17	50	Polichlorowane dwufenyle (PCB)	EN 1948-4	0,1
18	61	Antracen	ISO 11338-1 do -2:2003	50
19	62	Benzen	EN 13649:2005	1 000
20	68	Naftalen	ISO 11338-1 do -2:2003	100
21	70	Di-(2-etyloheksylo)ftalan (DEHP)	-	10
22	72	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) <sup>3</sup>	ISO 11338-1 do -2:2003	50
23	80	Chlor i jego związki nieorganiczne (jako HCl)	EN 1911:2011	10 000
24	84	Fluor i jego związki nieorganiczne (jako HF)	ISO/DIS 15713:2004	5 000
25	85	Cyjanowodór (HCN)	-	200
26	86	Pył zawieszony (PM <sub>10</sub> )	ISI 23210:2010	50 000

<sup>1</sup> Wszystkie metale zgłaszane są jako masa całkowita tego pierwiastka we wszystkich formach chemicznych obecnych w emisji.

<sup>2</sup> Wyrażone jako 1-TEQ.

<sup>3</sup> Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH) mają być mierzone do celów zgłaszania uwolnień do powietrza jako benzo(a)piren(50-32-8), benzo(b)fluoranten(205-99-2), benzo(k)-fluoranten(207-08-9), indeno(1,2,3-cd)piren(193-39-5), zaczerpnięto z: Rozporządzenia WE nr 850/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych, Dz.U. L 229 z 29.6.2004, s. 5.

Na podstawie zaleceń zawartych w wytycznych Komisji Europejskiej [2] przyjęto, jako pierwszy etap selekcji, który wymaga raportowania rodzajów uwolnień, orientacyjny wykaz zanieczyszczeń do powietrza dla branży wapienniczej. Zanieczyszczenia te wybrano na podstawie dodatku 4 tych wytycznych dla następującego rodzaju działalności: instalacje do produkcji klinkieru cementowego i wapna – działalność 3 (c). Orientacyjny wykaz uwolnień dla tych instalacji przedstawiono w tabeli 1. Wykaz ten obejmuje łącznie 26 zanieczyszczeń, z czego 16 gazowych.

### 3. Metodyka określania uwolnień do powietrza niektórych zanieczyszczeń PRTR

Zgodnie z rozporządzeniem E-PRTR [1] uwolnienia i transfer poza miejsce powstawania należy określać na potrzeby sprawozdawczości za pomocą jednej z trzech metod:

1. „C” – **dane oparte na obliczeniach** – metoda stosowana, gdy uwolnienia są oparte na obliczeniach (prostych lub skomplikowanych):

- a) określeniach wykorzystujących dane dotyczące działalności (np. używane paliwo, wydajność produkcji itd.) oraz współczynników emisji,
- b) obliczeniach bilansu masy.

2. „M” – **dane oparte na pomiarach** – używa się ich wtedy, gdy do określenia rocznego uwolnienia zanieczyszczeń stosuje się monitoring, m.in.:

- a) ciągły pomiar emisji,
- b) okresowy pomiar emisji,
- c) monitoring procesu technologicznego.

W przypadku tej metody konieczne są dodatkowe przeliczenia wyników pomiarów na wielkość rocznego uwolnienia danego zanieczyszczenia.

3. „E” – **dane oparte na szacowaniu** – stosuje się w razie braku uznanych na poziomie światowym ważnych metodyk obliczania emisji, niepełnych danych na temat uwolnień i transferów (np. awarie) bądź wytycznych dobrej praktyki, które określone są poprzez najlepsze założenia lub opinie ekspertów. Metody szacowania (E) stosowane są w sytuacji braku metod pomiarowych lub obliczeniowych albo w związku z awariami lub wypadkami, które mogą mieć miejsce na terenie zakładu.

W praktyce zakłady przemysłowe wykorzystują wskaźniki emisji dla danego zanieczyszczenia uwalnianego do powietrza. Wielkość uwolnienia określa się w sposób następujący:

- gdy wskaźnik wyrażony jest w jednostkach masy (kg/Mg)

$$E_i = Z_p \cdot We_i \quad [\text{kg/rok}] \quad (1)$$

– gdy wskaźnik wyrażony jest w jednostkach energii (kg/GJ):

$$E_i = Z_p \cdot We_i \cdot \text{NCV} \cdot 10^{-3} \quad [\text{kg/rok}] \quad (2)$$

gdzie:

$E_i$  – wielkość emisji zanieczyszczenia „i” do powietrza [kg/rok],

$Z_p$  – wielkość zużycia materiałów, paliw [Mg/rok],

$We_i$  – wskaźnik emisji dla zanieczyszczenia „i” [kg/Mg, kg/GJ],

NCV – wartość opałowa paliwa [MJ/kg].

Dla większości zanieczyszczeń z listy PRTR brak jest wskaźników emisyjnych opartych na danych europejskich (wskaźniki emisji, zwłaszcza związków organicznych, opierają się obecnie na danych amerykańskich EPA). Wskaźniki uwolnień do powietrza wybranych zanieczyszczeń z listy PRTR można określić, stosując metody pomiarowe:

a) uznane na poziomie międzynarodowym (tab. 1),

b) opracowane na podstawie własnej metody w przypadku braku metod uznanych na poziomie międzynarodowym. Zgodnie z danymi zamieszczonymi w tabeli 1 dla kilku zanieczyszczeń nie ma opracowanych norm, m.in. dla takich związków jak: amoniak ( $\text{NH}_3$ ), di-(2-etyloheksylo)ftalan (DEHP), cyjanowodór (HCN).

#### 4. Wskaźniki uwolnień zanieczyszczeń z listy PRTR dla pieców wapienniczych

Wielkość emisji z pieców wapienniczych zależy od wielu czynników m.in. od składu surowców, paliw, wieku i konstrukcji instalacji, a także od systemu oczyszczania gazów odlotowych. Typowe dane emisji zanieczyszczeń z pieców europejskich przedstawiono w tabeli 2 [4]. Zawiera one tylko część zanieczyszczeń znajdujących się na liście PRTR. W celu określenia pozostałych wielkości emisji zanieczyszczeń występujących na tej liście Laboratorium Pomiarów Przemysłowych Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział w Opolu wykonało pomiary na czterech instalacjach wypalania wapna. Do pomiarów wykorzystano analizator gazów GASMET DX-4000, analizator lotnych związków organicznych model OVF 3000, Emiotest współpracujący z zestawem do poboru próbek z gazów do oznaczania dioksyn, furanów i innych związków organicznych oraz zestaw do poboru pyłów i gazów dla oznaczenia zawartości metali.

Tabela 2

Emisja zanieczyszczeń z typowych europejskich pieców wapienniczych 2006 r. [4]

Zanieczyszczenie	Min.	Max.	Min.	Max.
	mg/Nm <sup>3</sup>		kg/Mg wapna	
NO <sub>x</sub>	< 50- < 100	> 2500	< 0,15	> 12,5
SO <sub>2</sub>	< 50	> 2000	0	> 10
Pyły	1- < 10	> 250	0,003-0,006	> 1,3
CO	100	> 2000	< 0,3	> 12,5
CO <sub>2</sub>	-	-	987	1 975
HCl	0,02-10	> 250	0,00006	> 1,3
PCCD/F	0,01555 ng I TQ/ /Nm <sup>3</sup>	0,0638 ng I TQ/ /Nm <sup>3</sup>	4,7 · 10 <sup>-8</sup>	3,2 · 10 <sup>-7</sup>
Hg	< 0,01	< 0,1	< 5 · 10 <sup>-5</sup>	< 5 · 10 <sup>-4</sup>

Pomiary przeprowadzono dla dwóch rodzajów pieców: pieców szybowych MFSK (*mixed feed shaft kilns*) oraz pieców Maerz PFRK (*parallel flow regenerative kilns*). Zestawienie wyników pomiarów emisji 24 zanieczyszczeń przedstawiono w tabeli 3. Koncentracja zmierzonych zanieczyszczeń mieści się w większości przypadkach w zakresie minimalnego stężenia zanieczyszczeń z tabeli 2.

Tabela 3

Emisja wybranych zanieczyszczeń z listy PRTR

Oznaczenie stężenia substancji w gazie w warunkach umownych przeliczone na 11% O <sub>2</sub>	Jednostka	Instalacja 1 MFSK	Instalacja 2 MFSK	Instalacja 3 MFSK	Instalacja 4 PFRK
Naftalen	ng/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	1,6808	6,2866	1,8606	0,0639
Antracen	ng/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	5,9366	6,1493	0,2252	0,0022
WWA	ng/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	4,6289	9,2440	0,0644	0,0022
PCB	ng/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,0011	0,0014	0,0005	0,0001
PCDD/DF	ng/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,0289	0,0291	< 0,00864	< 0,00241
NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	3,7584	6,6105		
As	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,0174	0,0227		
Cd	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,0401	0,0412		
Cr	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,0183	0,0210		
Cu	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,0240	0,0303		
Ni	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,0070	0,0166		
Pb	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,5057	1,1331		
Zn	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,3167	0,2209		
CO <sub>2</sub>	g/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	310,4192	340,7474		
HCl	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	2,3684	1,9618		
HF	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,2299	0,3883		
TOC	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	41,9071	35,3247		

cd. tab. 3

Oznaczenie stężenia substancji w gazie w warunkach umownych przeliczone na 11% O <sub>2</sub>	Jednostka	Instalacja 1 MFSK	Instalacja 2 MFSK	Instalacja 3 MFSK	Instalacja 4 PFRK
Cd+Tl	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,0457	0,0493		
Hg	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,0037	0,0078		
Σ (As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	0,6502	1,3912		
Pył	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	245,9263	475,3923		
CO	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	21 867,8952	15 499,6337		
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	2,5516	1,5203		
NO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub>	25,9817	30,2827		

Źródło: Opracowanie własne.

Dla części zanieczyszczeń podane są graniczne poziomy emisyjne określone jako BAT-AEL [4], a mianowicie dla: NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, pyłu, PCDD/F, TOC, HCl, HF, Hg, Cd+Tl, Σ (As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V). Dla pozostałych zanieczyszczeń PRTR określa roczną wartość progową. Dla większości zanieczyszczeń zamieszczonych w tabeli 3 dotrzymane są poziomy emisyjne BAT-AEL, jednak kilka z nich przekracza ten poziom. Wśród wyjątków jest TOC (emisja przekracza 30 mg/m<sup>3</sup><sub>u</sub>), CO (emisja przekracza 500 mg/m<sup>3</sup><sub>u</sub>) oraz suma metali (emisja przekracza 0,5 mg/m<sup>3</sup><sub>u</sub>).

W tabeli 4 przedstawiono wskaźniki emisji zanieczyszczeń dla badanych instalacji przemysłu wapienniczego, wyznaczone na podstawie pomiarów emisyjnych (wg tab. 3) oraz standardowego strumienia suchych gazów odlotowych przy stężeniu 11% O<sub>2</sub>, kształtującego się na poziomie 3000 m<sup>3</sup>/t wapna [4].

Tabela 4

Wskaźniki emisji wybranych zanieczyszczeń z listy PRTR

Oznaczenie	Jednostka	Instalacja 1 MFSK	Instalacja 2 MFSK	Instalacja 3 MFSK	Instalacja 4 PFRK
Naftalen	μg/t wapna	5,0423	18,8598	5,5819	0,1918
Antracen	μg/t wapna	17,8098	18,4479	0,6757	0,0066
WWA	μg/t wapna	13,8868	27,7319	0,1933	0,0065
PCB	μg/t wapna	0,0032	0,0043	0,0014	0,0002
PCDD/DF	μg/t wapna	0,0866	0,0872	0,0259	0,0072
NH <sub>3</sub>	g/t wapna	11,2752	19,8316		
As	g/t wapna	0,0521	0,0680		
Cd	g/t wapna	0,1204	0,1237		

cd. tab. 4

Oznaczenie	Jednostka	Instalacja 1 MFSK	Instalacja 2 MFSK	Instalacja 3 MFSK	Instalacja 4 PFRK
Cr	g/t wapna	0,0550	0,0631		
Cu	g/t wapna	0,0720	0,0908		
Ni	g/t wapna	0,0209	0,0498		
Pb	g/t wapna	1,5171	3,3994		
Zn	g/t wapna	0,9501	0,6626		
CO <sub>2</sub>	kg/t wapna	931,2577	1 022,2423		
HCl	g/t wapna	7,1051	5,8854		
HF	g/t wapna	0,6897	1,1648		
TOC	g/t wapna	125,7213	105,9740		
Cd+Tl	g/t wapna	0,1371	0,1480		
Hg	g/t wapna	0,0112	0,0234		
Σ(As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)	g/t wapna	1,9505	4,1737		
Pył	g/t wapna	737,7788	1 426,1770		
CO	kg/t wapna	65,6037	46,4989		
SO <sub>2</sub>	g/t wapna	7,6548	4,5608		
NO <sub>2</sub>	g/t wapna	77,9450	90,8481		

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 3.

## 5. Wnioski

1. W celu określenia rocznych uwolnień zanieczyszczeń do powietrza z listy PRTR zakłady przemysłowe najczęściej wykorzystują literaturowe wskaźniki emisji. Dla większości zanieczyszczeń brak jest wskaźników emisyjnych opartych na danych europejskich (wskaźniki emisji, zwłaszcza związków organicznych, opierają się obecnie na danych amerykańskich EPA).
2. Najbardziej wiarygodne są wskaźniki emisyjne wyznaczone na podstawie pomiarów emisji zanieczyszczeń dla danej instalacji/technologii.
3. Laboratorium Pomiarów Przemysłowych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddział w Opolu wykonało pomiary emisji 24 zanieczyszczeń, w tym 22 znajdujących się na liście PRTR, z których duża część nie była dotychczas mierzona w Polsce.
4. Dla badanych zanieczyszczeń organicznych, nieorganicznych i metali ciężkich z listy PRTR na czterech instalacjach wapienniczych zasadniczo dotrzymywane są poziomy emisyjne odpowiadające BAT. Wyjątkiem jest emisja TOC, CO oraz Σ (As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V).



## Literatura

- [1] Rozporządzenie (WE) nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń i zmieniająca dyrektywę Rady 91/689/EWG i 96/61/WE, Dz.U. UE L 33 z 4.2.2006, s. 1.
- [2] Wytyczne dotyczące wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń – Komisja Europejska, Dyrekcja Generalna ds. Środowiska, 31 maja 2006 r., [http://zgora.pios.gov.pl/wios/image/stories/wi/prtr/poradniki/wytyczne\\_PRTR.pdf](http://zgora.pios.gov.pl/wios/image/stories/wi/prtr/poradniki/wytyczne_PRTR.pdf) (10.09.2011).
- [3] S ł a d e c z e k F., Wskaźniki uwalniania zanieczyszczeń dla potrzeb raportowania PRTR. Przewodnik dla przemysłu cementowego w Polsce, Instytut SCMOiB, Oddział IMPiŚ Opole, raport 9/700/P, marzec 2009 r.
- [4] Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, May 2010, <http://eippch.jrc.es/reference/> (10.09.2011).

*EWA GŁODEK  
FRANCISZEK SŁADECZEK*

### DETERMINATION OF POLLUTANT RELEASE FACTORS RECOMMENDED FOR LIME KILNS IN PRTR REGISTRY

The facility operators, in accordance with Regulation of the European Parliament and the Council of 18 January 2006, No. 166/2006 concerning the establishment of a European Pollutant Release and Transfer Register, are required to deliver an annual E-PRTR report. Currently industrial plants use for this purpose literature available factors for a given pollutant released into the air. For most pollutants from the PRTR list, there is no emission factors based on European data. In order to estimate these factors for the lime industry emissions from PRTR list were measured on four shaft kilns.