
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 20
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

FRANCISZEK ŚLADECZEK*

EWA GŁODEK-BUCYK**

KATARZYNA STEC***

Ocena zanieczyszczeń metali w pyłach PM_{10} i $PM_{2,5}$ emitowanych z procesów przemysłowych sektora materiałów mineralnych

Słowa kluczowe: pył zawieszony PM_{10} i $PM_{2,5}$, zanieczyszczenia metali w powietrzu, przemysł mineralny.

W artykule omówiono wymagania prawne dotyczące koncentracji pyłu PM_{10} i $PM_{2,5}$ oraz metali ciężkich w powietrzu i w emisjach. Przedstawiono stan badań w zakresie identyfikacji wymienionych zanieczyszczeń z instalacji przemysłowych oraz w otoczeniu. Zaprezentowano metodykę otrzymywania próbek pyłów PM_{10} i $PM_{2,5}$ emitowanych z procesów przemysłowych oraz analiz metali zawartych w tych pyłach. Omówiono wstępne rezultaty analiz metali dla pyłów PM_{10} i $PM_{2,5}$ emitowanych z instalacji cementowych i wapienniczych. Stwierdzono najwyższe zanieczyszczenia dla Zn, Pb oraz Mn, przy czym generalnie zanieczyszczenia z procesu wypalania klinkieru są wyższe niż z wypalania wapna.

1. Wprowadzenie

Emisje pyłu towarzyszą niemal wszystkim procesom wytwórczym, w tym produkcji cementu, wapna, ceramiki i szkła. Wielkość emisji przemysłu mineralnego została w ostatnich latach znacznie zmniejszona, niemniej jednak istotna jest znajomość udziału najdrobniejszych frakcji (PM_{10} i $PM_{2,5}$) ze względu na akumulację substancji toksycznych, takich jak metale i trwałe związki organicz-

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, f.sladeczek@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.glodek@icimb.pl

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, k.stec@icimb.pl

ne. Według raportów Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), najszkodliwsza dla zdrowia człowieka jest frakcja poniżej 2,5 µm, ponieważ ziarna o tak niewielkich średnicach mają zdolność wnikania do układu oddechowego i mogą być przyczyną chorób układu oddechowego i krwionośnego.

W przemyśle mineralnym, jak dotąd, określane są głównie wielkości emisji całkowitej pyłu oraz w niektórych przypadkach pyłu zawieszonego (respirabilnego) PM₁₀ i PM_{2,5}. Znajomość składu ziarnowego poniżej 10 µm i właściwości tych emitowanych pyłów jest w Polsce dalece niewystarczająca. Nieliczne prace na świecie i w UE dotyczą emisji PM_{2,5} oraz zanieczyszczeń unoszonych z tymi pyłami, w szczególności metali ciężkich i trwałych związków organicznych (TZO).

Podstawowym celem pracy jest określenie zanieczyszczeń metali ciężkich wprowadzanych do atmosfery przez najdrobniejsze frakcje, tj. PM₁₀ i PM_{2,5}. W prezentowanym artykule analiza emisji pyłowej w wymienionym zakresie dotyczy procesów wypalania klinkieru oraz wapna.

2. Regulacje prawne dotyczące emisji pyłów PM₁₀ i PM_{2,5} oraz metali

Przepisy ochrony środowiska odnośnie do pyłów dotyczą zarówno jakości powietrza (otoczenia), jak i procesów przemysłowych. Przepisy te odnoszą się m.in. do emisji i stężenia frakcji pyłów PM₁₀ i PM_{2,5} oraz metali. Uregulowania prawne nie wiążą jednak wielkości zanieczyszczeń z frakcjami pyłowymi, natomiast rozróżniają koncentracje pyłów PM₁₀ i PM_{2,5}.

2.1. Uregulowania prawne Unii Europejskiej

Najważniejszą regulacją UE dotyczącą:

– jakości powietrza jest Dyrektywa CAFE [1], która wprowadza nowe parametry oceny jakości powietrza, m.in.: standard jakości powietrza dla pyłu respirabilnego PM_{2,5} oraz wartość docelową jako poziom substancji w powietrzu ustalony w celu unikania, zapobiegania lub ograniczania szkodliwego oddziaływania na środowisko i zdrowie ludzi;

– wielkości emisji jest Dyrektywa IED [2] i Konkluzje BAT dla produkcji cementu, wapna i tlenku magnezu [3]. Obejmują one limity emisji m.in. w przemyśle cementowym i wapienniczym dla pyłu całkowitego oraz metali (Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V). Konkluzje BAT są bardziej restrykcyjne, jeśli idzie o emisję pyłową (limit < 10–20 mg/m³n). Dokumentem wprowadzającym obowiązek raportowania zanieczyszczeń, które przekraczają ustalony roczny próg uwolnień, dla sektora mineralnego dotyczy on m.in. PM₁₀ oraz metali (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), jest Rozporządzenie PRTR [4].

2.2. Krajowe uregulowania prawne

W krajowych uregulowaniach istotna jest Ustawa o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji [5], zgodnie z którą instalacje przemysłowe mają obowiązek dostarczania do bazy krajowej (Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządu Emisjami – KOBiZE) informacji o emisjach m.in. pyłu zawieszonego PM_{10} i $PM_{2,5}$ oraz metali (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg). Z kolei Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych z instalacji [6] wprowadza limity emisji przy współpalaniu odpadów, m.in. w przemyśle cementowym i wapienniczym dla pyłu całkowitego oraz metali, zgodnie z Dyrektywą IED [2]. Stan jakości powietrza odnośnie do m.in. zanieczyszczeń pyłów i metali reguluje Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu [7]. Dotyczy ono stężenia pyłu zawieszonego PM_{10} i $PM_{2,5}$ oraz zawartych w nim metali Ni, As, Cd i Pb.

3. Stan badań zanieczyszczeń pyłów PM_{10} i $PM_{2,5}$ z procesów przemysłowych oraz w otoczeniu

W rozdziale przedstawiono stan najnowszych badań dotyczących emisji i imisji pyłów PM_{10} i $PM_{2,5}$ z procesów przemysłowych. Literatura z tego obszaru nie jest na razie zbyt obszerna, szczególnie w przypadku pyłu $PM_{2,5}$. Ponadto znacznie większe zainteresowanie wzbudza stan jakości powietrza (otoczenia) niż emisje z procesów przemysłowych. Badania skupiają się przede wszystkim na koncentracjach pyłu zawieszonego, natomiast w mniejszym stopniu na zanieczyszczeniach unoszonych z tymi pyłami.

3.1. Literatura dotycząca zanieczyszczeń PM_{10} , $PM_{2,5}$ z procesów przemysłowych

Najbardziej obszerny program badawczy w zakresie określenia udziału frakcji pyłów emitowanych z różnych procesów produkcyjnych przeprowadzono w Niemczech [8]. Testowane instalacje obejmowały procesy: spalania paliw (węgiel brunatny, olej ciężki, drewno), produkcji cementu, produkcji szkła, mieszania asfaltu, zakładów przeróbki naturalnych kamieni i piasku, ceramiki, metalurgii, produkcji chemicznej, malowania natryskowego, obróbki drewna/suszenia wiórów, hodowli drobiu i utylizacji odpadów. Pyły pobierano przy użyciu techniki impaktora kaskadowego, za pomocą którego określono frakcje PM_{10} , $PM_{2,5}$ i $PM_{1,0}$. Łącznie uzyskano 303 pojedynczych wyników pomiarów podczas 106 różnych kampanii pomiarowych. W badaniach stwierdzono, że w emisji z zakładów przemysłowych i pieców domowych udział PM_{10} wynosił ponad 90%, a $PM_{2,5}$ między 50% a 90% całkowitej emisji PM (cząstki stałe). Dla termicznych procesów przemysłowych ilość $PM_{1,0}$ wynosi pomiędzy 20% a 60% całkowitej emisji PM.

W Hiszpanii wykonano ocenę ryzyka zagrożeń dla zdrowia człowieka przez PCDD/F i metale w otoczeniu cementowni znajdującej się w Katalonii w związku ze współspalaniem osadów ściekowych [9–10]. Badano stężenia As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V i Zn oraz poziomy dioksyn i furanów w próbkach gleby, roślin i powietrza. Stwierdzono tylko kilka znaczących różnic przed i po zastosowaniu alternatywnego paliwa (Mn w glebach i Cd w roślinności). Zagrożenie nierakotwórcze było poniżej progu bezpieczeństwa, także ryzyko rakotwórcze plasowało się zawsze w zakresie uważanym za właściwy. Zanieczyszczenia emitowane do atmosfery z cementowni były szacowane z zastosowaniem modelu ISC3-ST, natomiast potencjalne ryzyko w pobliżu obiektu zostało ocenione przez modele oparte na wytycznych US EPA.

Właściwości pyłu respirabilnego (PM_{2,5} i PM₁₀), emitowanego z wybranych instalacji przemysłowych, badano także w Polsce w 2010 r. [11]; wybrano instalacje w energetyce, przemyśle koksowniczym, hutniczym i cementowym. W przypadku kotłów energetycznych i pieca do wypału klinkieru pomiar składu ziarnowego emitowanego pyłu wykonano przy użyciu impaktora kaskadowego, w przypadku innych źródeł pobrano próbki pyłu z urządzeń odpylających (filtrów workowych) i wydzielono frakcje pyłów przy użyciu wirówki Bahco. Stosując metodę ICP, oznaczono zawartość pierwiastków śladowych (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V i Zn) we frakcjach ziarnowych i wyznaczono wskaźniki emisji tych pierwiastków we frakcjach PM_{1,0}, PM_{2,5} i PM₁₀.

Z kolei w Holandii analizowano koszty redukcji emisji PM₁₀ i PM_{2,5} ze źródeł przemysłowych [12]. Rozpatrywano pięć sektorów będących głównym źródłem tych emisji: metalowy, rafineryjny, chemiczny, żywności i materiałów budowlanych. Są one razem odpowiedzialne za 80% emisji PM₁₀ i prawie 90% emisji pyłu PM_{2,5} ze wszystkich źródeł przemysłowych. Stwierdzono, że dalsza redukcja PM_{2,5} i PM₁₀ jest bardzo kosztowna. Jednostkowe koszty redukcji PM_{2,5} są o połowę wyższe niż redukcji PM₁₀.

3.2. Literatura dotycząca zanieczyszczeń PM₁₀, PM_{2,5} w otoczeniu terenów miejskich i wiejskich

W Szwajcarii [13] badano skład chemiczny i źródła pyłu zawieszonego (PM) w otoczeniu terenów miejskich i wiejskich. Próbkę PM_{1,0} i PM₁₀ zbierano w okresie zimowym i letnim w Zurychu (tło miejskie) i w Payerne (tło wiejskie). Wyznaczano stężenia głównych i śladowych pierwiastków. Stwierdzono, że stężenie pierwiastków śladowych związanych z ruchem drogowym (Zn, Cu, Sb, Sn) były wyższe w Zurychu, natomiast stężenia Tl i Cs, przypisywane wpływem przemysłu szklarskiego, były wyższe w Payerne. Pierwiastki występujące we frakcji grubszej były związane z substancjami mineralnymi ze ścierania hamulców, opon (Cu, Mn, Ti, Sb, Sr, Bi, Li, La, Nd), a w drobnej frakcji łączono je z wysokotemperaturowymi procesami antropogenicznymi (Pb, As, Cd, Tl, Cs).

Wahania sezonowe masowych stężeń pyłu zawieszonego (PM) i zawartości metali ciężkich w $PM_{2,5}$ i PM_{10} , pobieranych dla typowej miejskiej dzielnicy mieszkalnej, badano w Ulsan w Korei [14]. Stężenia PM w miesiącach letnich były wyższe niż wiosną, ze względu na zwiększone opady deszczu. W pyłach PM analizowano także koncentrację metali ciężkich: Fe, Zn, Cd, Mn, Pb, Cu, Cr i Ni. Stężenia metali w $PM_{2,5}$ i PM_{10} generalnie były wyższe wiosną niż latem. Analizy związków metali ciężkich w $PM_{2,5}$ i PM_{10} potwierdziły emisje przemysłowe i pył drogowy jako największe źródła zanieczyszczeń w miejscach pobierania próbek.

Także koncentracje metali w $PM_{2,5}$ i PM_{10} i ich sezonowe zmiany na terenach miejskich i wiejskich analizowano w regionie Agra, Indie [15]. Zebrano trzy-miesięczne próbki aerozoli w powietrzu (PM_{10} i $PM_{2,5}$) z miejskich i wiejskich terenów North Central i określano koncentrację siedmiu metali śladowych (Pb, Zn, Ni, Fe, Mn, Cr i Cu). Zidentyfikowane czynniki zapylenia to zawiesina pyłu drogowego, pył ze spalania odpadów i emisje przemysłowe w miastach oraz pył drogowy i z prac budowlanych, a także przenoszony wiatrem pył emisji przemysłowych na obszarach wiejskich.

Zgodnie z badaniami jakości powietrza przeprowadzonymi w Polsce na kilku stacjach tła regionalnego w latach 2010–2011 [21] przebiegi czasowe stężeń pyłu PM_{10} pokazały sezonową ich zmienność z maksymalnymi wartościami występującymi w sezonie chłodnym (I–III i X–XII) oraz z minimalnymi w sezonie ciepłym (IV–IX). Udział pyłów $PM_{2,5}$ w pyłach PM_{10} w sezonie ciepłym i chłodnym wynoszą odpowiednio: 78% i 84%. W raporcie [21] przedstawiono również wyniki koncentracji metali ciężkich (arsenu, kadmu, niklu i ołowiu), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w pyłach zawieszonym PM_{10} i $PM_{2,5}$.

Zestaw 340 próbek PM_{10} i $PM_{2,5}$ pobranych przez 16 miesięcy w wiejskich, miejskich i przemysłowych obszarach badano w południowej Hiszpanii [16] (wpływ emisji z produkcji ceramiki i innych działalności). W skali regionalnej głównymi źródłami PM_{10} były pyły mineralne, emisje pochodzące z wytwarzania energii elektrycznej, spaliny z pojazdów i aerozol morski. Na terenach przemysłowych zostały zidentyfikowane dodatkowe źródła PM_{10} (z produkcji dachówek ceramicznych, zakładów petrochemicznych i spalania biomasy z dużych upraw pomarańczy). Stężenia pyłu mineralnego $PM_{2,5}$ i PM_{10} na terenach miejskich i przemysłowych okazały się wyższe niż na wsi, ze względu na pył z ruchu drogowego i zakładów ceramicznych.

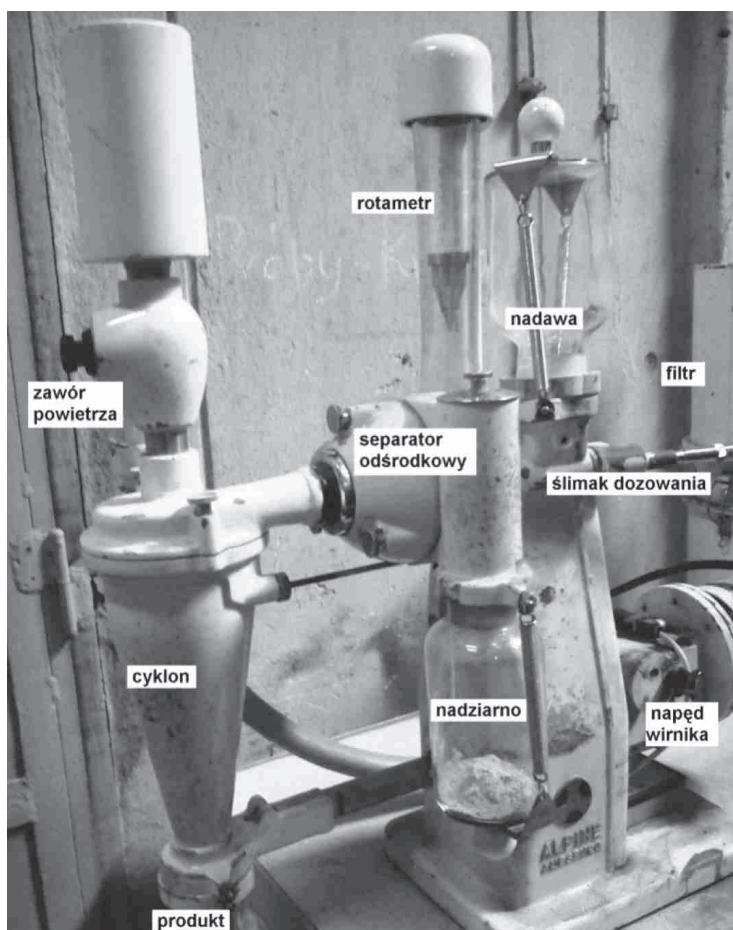
Inne analizy wykonane w Hiszpanii [17] wskazują, że antropogeniczne emisje niezorganizowane pyłów mineralnych mają duży wpływ na jakość powietrza (poziomy PM_{10} , $PM_{2,5}$ i niektórych metali) w regionie L'Alacantí. Może to być odniesione do innych obszarów Europy o podobnych cechach. Emisje niezorganizowane, takie jak z dużych robót publicznych, przemysłu cementowego i ceramiki, górnictwa, przemysłu ciężkiego, przeładunku i transportu surow-

ców sproszkowanych oraz z pyłu drogowego mogą powodować przekroczenia dopuszczalnych wartości PM. Badania mineralogiczne potwierdziły hipotezę, że najwyższe poziomy PM związane są z emisją niezorganizowaną materiałów mineralnych. Podobne badania pyłów PM_{2,5} i PM₁₀ na terenach miejskich i wiejskich przeprowadzono w Indiach [18–19] i Szwajcarii [20].

4. Metodyka przygotowania próbek przemysłowych PM₁₀ i PM_{2,5} oraz oznaczeń zawartości metali

4.1. Procedura przygotowania próbek

Separowanie pyłów z gazów odlotowych (lub odpylacza) wykonano przy użyciu urządzenia Alpine Zickzack; stanowisko do separacji przedstawiono na rycinie 1.



Ryc. 1. Stanowisko Alpine Zickzack do separacji frakcyjnej cząstek pyłu

Dane techniczne separatora:

producent: Alpine, Augsburg,

typ: MZR 100,

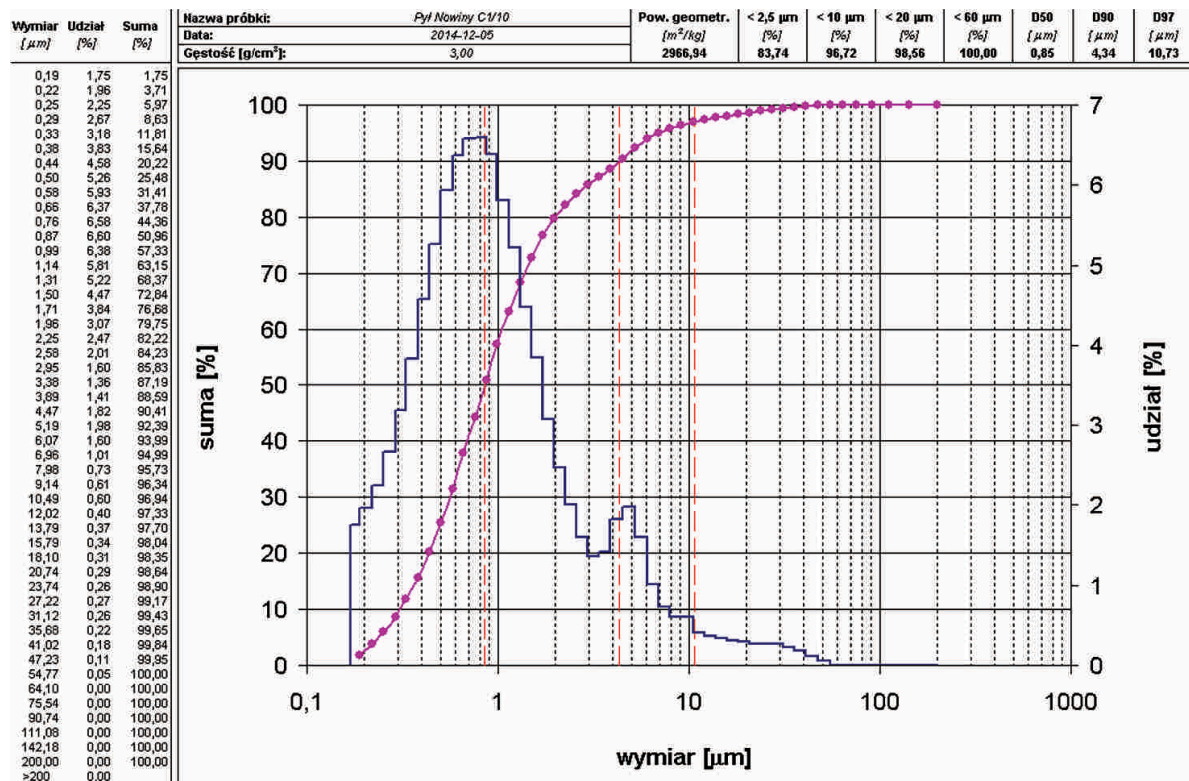
obroty: 2400–20 000 min⁻¹,

gaz: powietrze otoczenia,
 przepływ gazu: 15–50 m³/h,
 wydajność produktu: max 5 kg/h,
 granica podziału: 2–80 μm,
 moc napędu: 0,37 kW.

Do badań pobrano próbki przemysłowe pyłów z urządzeń odpylających z dwóch cementowni (C1, C2) oraz dwóch zakładów wapienniczych (W1, W2). Do analiz chemicznych poszczególnych frakcji pyłu pod kątem oznaczania metali czy związków organicznych wymagane są próbki o masie rzędu kilku gramów, dlatego też w procesie separacji potrzebne były duże masy materiałów (powyżej 0,5 kg). Wymagało to długiego czasu zaciągania próbki pyłu na analizatorze, gdyż próbki pyłu emisyjnego z odpylaczy tkaninowych mają masę ok. 0,4 g.

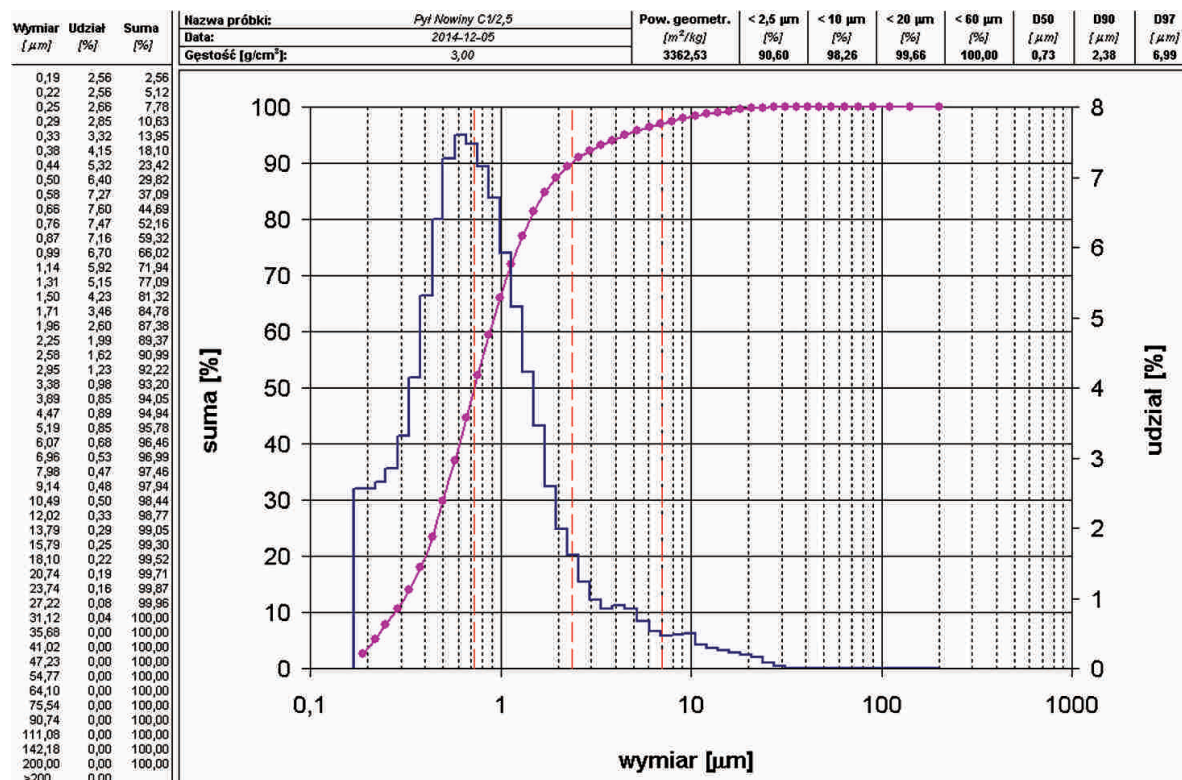
Jakość separacji frakcji sprawdzano na analizatorze laserowym LAU-11. W przypadku pyłów cementowych wydzielono obie frakcje poniżej 10 μm oraz 2,5 μm. Dla pyłu wapienniczego frakcji 2,5 μm nie udało się wyraźnie odseparować, co związane jest z tym, że ma on grubsze uziarnienie. Potwierdzają to przedstawione poniżej rozkłady ziarnowe.

Poniżej na rycinach 2 i 3 przedstawiono rozkład ziarnowy frakcji pyłu cementowego C1, a na rycinie 4 pyłu wapienniczego W1.



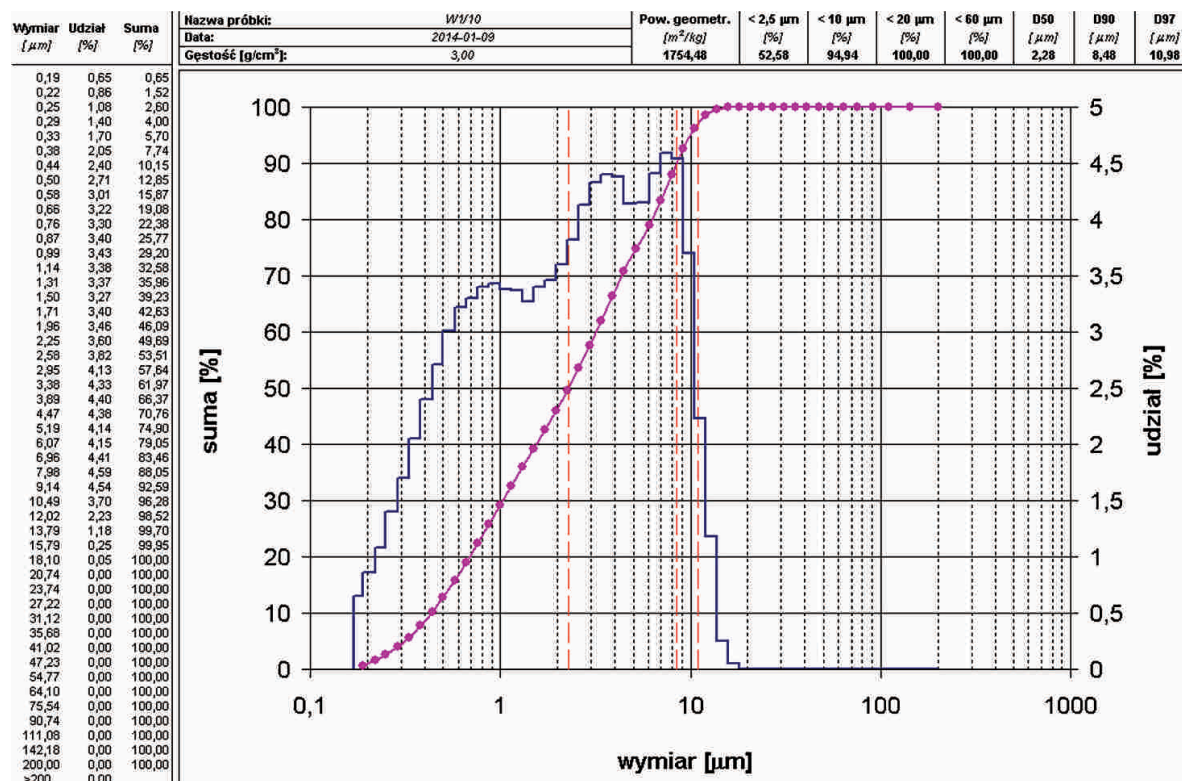
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Rozkład ziarnowy pyłu cementowego C1 z separatora Alpine Zickzack – PM₁₀



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Rozkład ziarnowy pyłu cementowego C1 z separatora Alpine Zickzack – PM_{2,5}



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Rozkład ziarnowy pyłu wapienniczego W1 z separatora Alpine Zickzack – PM₁₀

4.2. Wyniki wstępnych analiz zanieczyszczeń metali na pyłach PM₁₀ i PM_{2,5}

W pracy przedstawiono wstępne analizy zanieczyszczeń metali na pyłach PM₁₀ i PM_{2,5}. Oznaczono koncentracje dwunastu metali ciężkich z próbek suchych, wyprażonych. Badania wykonano w laboratorium Oddziału Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach według procedury PBA-37 wydanie 4 z 26.05.2010 r., w oparciu o PBA-22 wydanie 7 z 26.05.2010 r. oraz procedury mineralizacji.

Analizy wykonywano na spektrometrze emisyjnym z indukcyjnie wzbudzoną plazmą 24, firmy Jobin Yvon (ICP-AES). Próbki przed oznaczeniem pierwiastków śladowych metodą ICP AES roztwarzano w mineralizatorze ze zogniskowaną energią mikrofalową. Do naczynka reakcyjnego podawano sączi z badanymi pyłami i dodawano 15 ml HNO₃. Po zamknięciu naczynka system mikrofalowy pracował przez 60 minut z mocą 600 W. Temperatura procesu wynosiła 483 K (z dopuszczalnym błędem pomiaru 10%), ciśnienie w autoklawie wynosiło 15 bar. Następnie próbki przenoszono do kolby miarowej o pojemności 50 ml i po uzupełnieniu do miary wodą dejonizowaną podawano do spektrometru z plazmą wzbudzaną indukcyjnie z detekcją optyczną. Podczas analizy na spektrometrze stosowano zoptymalizowane parametry pomiarowe. Wyniki tych analiz przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki wstępnych analiz metali na pyłach PM₁₀ i PM_{2,5} z przemysłu cementowego i wapienniczego [mg/kg]

Nr próbki	C1/10	C1/2,5	C2/10	C2/2,5	W1/10	W2/10
Zn	4165,6	5982,4	334,2	2935,2	< 0,1	334,1
Pb	1028,8	1591,2	< 0,1	624,2	809,1	1068,4
Cu	75,0	163,9	< 0,1	58,8	148,7	15,4
Cd	15,0	22,2	< 0,1	3,0	< 0,1	< 0,1
Sb	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ni	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
As	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Co	42,1	68,3	31,7	51,8	< 0,1	< 0,1
Mn	235,9	275,3	188,0	217,0	< 0,1	189,7
Tl	50,7	101,2	< 0,1	55,8	64,9	20,3
Cr	63,1	112,4	< 0,1	45,5	64,7	27,7
V	14,7	16,5	< 0,1	9,1	30,5	< 0,1

Źródło: Opracowanie własne.

Z analiz tych wynika, że największe stężenia dla pyłów cementowych wykazują Zn, Pb oraz Mn, natomiast dla pyłu wapienniczego Pb i Cu. Wielkość zanieczyszczeń dla pyłów cementowych jest wyższa, co może mieć związek z dużym udziałem paliw alternatywnych. Ponadto stężenie dla pyłów PM_{2,5} jest generalnie wyższe niż dla PM₁₀. Różnice stężenia metali dla pieców wapiennicznych W1 i W2 mogą mieć związek z faktem, że opalane są one różnymi paliwami – pyłem węglowym oraz mazutem.

Pełny obraz zanieczyszczeń metali na pyłach respirabilnych PM₁₀ i PM_{2,5}, emitowanych z przemysłu mineralnego, może dać kompleksowa kampania pomiarowa. Opracowana metodyka poboru i analiz próbek przemysłowych stwarza takie możliwości. Badania te mogą pokazać jak istotny jest wpływ emisji z instalacji przemysłowych sektora mineralnego na poziom zanieczyszczeń metali w pyłach respirabilnych w otoczeniu zakładów.

5. Podsumowanie

1. Przepisy ochrony środowiska wymagają aktualnie badań poziomów emisji PM₁₀ i PM_{2,5}. Dyrektywa CAFE wprowadza standard jakości powietrza dla pyłu respirabilnego PM_{2,5} oraz wartość docelową jako poziom substancji w powietrzu. Ośrodek KOBiZE na mocy ustawy wymaga dostarczania do bazy krajowej informacji o emisjach m.in. pyłu zawieszonego PM₁₀ i PM_{2,5} oraz metali (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg) z instalacji przemysłowych.
2. Literatura w większości przypadków dotyczy poziomów emisji PM₁₀ i PM_{2,5} w otoczeniu (tereny miejskie, wiejskie i przemysłowe). Niewiele badań określa zanieczyszczenia metali w tych pyłach. Zaledwie w kilku pozycjach literaturowych analizuje się skład pyłów PM₁₀ i PM_{2,5} pod kątem zawartości metali z instalacji przemysłowych. Okazuje się, że nie w każdym przypadku emisje przemysłowe mają istotny wpływ na poziom zanieczyszczeń w otoczeniu.
3. Do wstępnych badań przewidziano pyły emitowane z przemysłu cementowego i wapienniczego. Z materiałów pobieranych z urządzeń odpylających po separacji na przesiewaczu Alpine Zickzack uzyskano próbki frakcji PM₁₀ i PM_{2,5} o masie co najmniej kilku gram, przeznaczone do analiz laboratoryjnych zanieczyszczeń metali.
4. Na podstawie obowiązujących przepisów oraz danych literaturowych założono, że pełny zakres badań powinien obejmować następujące metale: Hg, Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn.
5. Ze wstępnych analiz wynika, że największe stężenie dla pyłów cementowych wykazują Zn, Pb oraz Mn, natomiast dla pyłu wapienniczego Pb i Cu. Wielkość zanieczyszczeń dla pyłów cementowych jest wyższa, co może mieć związek z dużym udziałem paliw alternatywnych. Ponadto stężenie dla pyłów PM_{2,5} jest generalnie wyższe niż dla PM₁₀. Różnice koncentracji metali między piecami wapienniczymi W1 i W2 mogą mieć związek ze stosowaniem różnych paliw.
6. Opracowana metodyka poboru i analiz próbek przemysłowych daje możliwość wykonania kompleksowych badań zanieczyszczeń metali na pyłach respirabilnych PM₁₀ i PM_{2,5}, emitowanych z przemysłu mineralnego. Badania te mogą potwierdzić wpływ emisji tych pyłów na poziom zanieczyszczeń metali w otoczeniu zakładów.

Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE w sprawie jakości powietrza i czystszego powietrza dla Europy – CAFE, Dz.U. UE L 152 z 11.06.2008, s. 1.
- [2] Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (2010/75/EU) – IED, Dz.U. UE L 334 z 17.12.2010, s. 17.
- [3] Decyzja wykonawcza Komisji Europejskiej (2013/163/EU) – Konkluzje BAT cement/wapno/tlenek magnezu, Dz.U. L 100 z 09.04.2013, s. 1–45.
- [4] Rozporządzenie Parlamentu w sprawie Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (No 166/2006) – PRTR, Dz.U. L 33 z 04.02.2006.
- [5] Ustawa z dnia 17 lipca 2009 r./12 grudnia 2012 r. o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji, Dz.U. z 2009 r. nr 130, poz. 1070.
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji, Dz.U. z 2011 r. nr 95 poz. 558.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu, Dz.U. z 2012 r., poz. 2031.
- [8] *PM10, PM2.5 and PM1,0 – Emissions from industrial plants-Results from measurement programmes in Germany*; „Atmospheric Environment” 2007, Vol. 41, s. 6236–6254.
- [9] Rovira J., Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L., *Environmental levels of PCDD/Fs and metals around a cement plant in Catalonia, Spain, before and after alternative fuel implementation. Assessment of human health risks*, „Science of the Total Environment” 2014, Vol. 485/486, s. 121–129, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971400391X> (20.03.2015).
- [10] Schuhmacher M., Domingo J.L., Garreta J., *Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood*, „Environmental Research” 2004, Vol. 95, Issue 2, s. 198–206.
- [11] *Właściwości pyłu respirabilnego emitowanego z wybranych instalacji*, „Works & Studies/Prace i Studia” 2010.
- [12] Harmelen A.K. van, Kok H.J.G., Visscheijk A.J.H., *Potentials and costs to reduce PM10 and PM2.5 emissions from industrial sources in the Netherlands*, „TNO Environment, Energy and Process Innovation, TNO-report”, R2002/411, www.infomil.nl/publish/pages/65238/potentialsandcoststoreducepm10andpm2_5emissionsfromindustrialsourcesinthenetherlands.pdf (27.03.2015).
- [13] Minguillón M.C., Querol X., Baltensperger U., Prévôt A.S.H., *Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban sites in Switzerland: Local or regional pollution?*, „Science of the Total Environment” 2012, Vol. 427/428, s. 191–202.
- [14] Byeong-Kyu Lee, Nguyen Thi Hieu, *Seasonal Variation and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Aerosols in a Residential Area of Ulsan, Korea*, „Aerosol and Air Quality Research” 2011, Vol. 11, s. 679–688.
- [15] Aditi Kulshrestha, P. Gursumeeran Satsangi, Jamson Masih, Ajay Taneja, *Metal concentration of PM2.5 and PM10 particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India*, „Science of the Total Environment” 2009, Vol. 407, Issue 24, s. 6196–6204.

- [16] Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Alarcón M., Mantilla E., Ruiz C.R., *Comparative PM₁₀ – PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain*, „Science of the Total Environment” 2004, Issues 1/3, s. 95–113.
- [17] Santacatalina M., Reche C., Minguillón M.C., Escrig A., Sanfelix V., Carratalá A., Nicolás J.F., Yubero E., Crespo A., Alastuey J., Monfort E., Miró J.V., Querol X., *Impact of fugitive emissions in ambient PM levels and composition. A case study in Southeast Spain*, „Science of the Total Environment” 2010, Vol. 428, s. 4999–5009, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710007345> (20.03.2015).
- [18] Vijay Shridhar, Khillare P.S., Tripti Agarwal, Sharmila Ray, *Metallic species in ambient particulate matter at rural and urban location of Delhi*, „Journal of Hazardous Materials” 2010, Vol. 175, s. 600–607.
- [19] Mukesh Sharma, Shaily Maloo, *Assessment of ambient air PM₁₀ and PM_{2.5} and characterization of PM₁₀ in the city of Kanpur, India*, „Atmospheric Environment” 2005, Vol. 39, s. 6015–6026.
- [20] Hueglin Ch., Gehrig R., Baltensperger U., Gysel M., Monn Ch., Vonmont H., *Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland*, „Atmospheric Environment” 2005, Vol. 39, s. 637–651.
- [21] Ocena zanieczyszczenia powietrza metalami ciężkimi i WWA oraz ocena składu pyłu PM_{2,5} na stacjach tła regionalnego w Polsce w latach 2010–2011, oprac. Inspekcji Ochrony Środowiska, <http://powietrze.gios.gov.pl/gios/site/documents/download/100717?jsessionid=CCq4Q16LnZwQ0Y5WjszkKKryYFDQ0TbL6VJtnzyLp40G19SSXJfM!1000320860> (27.03.2015).

FRANCISZEK SŁADECZEK
EWA GŁODEK-BUCYK
KATARZYNA STEC

EVALUATION OF METAL POLLUTION IN THE DUST PM₁₀ I PM_{2,5}
EMITTED FROM INDUSTRIAL PROCESSES
OF MINERAL MATERIALS SECTOR

Keywords: suspended particulate matter PM₁₀ and PM_{2,5}, metal pollution in the air, mineral industry.

The article discusses the legal requirements for particulate matter PM₁₀ i PM_{2,5} and metal pollution in the air – in emissions and the environment. In addition, research state of pollution of particulate matter and metals from industrial processes and in the environment – in urban and rural areas was presented. The paper presents a methodology for obtaining samples of PM₁₀ and PM_{2,5} emitted from industrial processes and the analysis of metals in these dusts. The paper shows the preliminary results of the analysis of metals for PM₁₀ i PM_{2,5} emitted from cement and lime plants. It has been found the highest pollution for Zn, Pb and Mn, and in general greater contaminations from the clinker burning process than from the lime kiln.