

**Właściwości pyłu respirabilnego emitowanego
z wybranych instalacji**

**INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

**WORKS & STUDIES
PRACE I STUDIA**

No. 79

**Editor-in-Chief
Czesława Rosik-Dulewska**

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

**Właściwości pyłu respirabilnego emitowanego
z wybranych instalacji**

Pod redakcją
Jana Konieczynskiego

ZABRZE 2010

Pracę opiniowali do druku:
Lucyna Falkowska, Marian Mazur

Redakcja WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA
i Archives of Environmental Protection
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska
Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Poland
Tel.: +48-32-271 64 81 Fax: +48-32-271 74 70
e-mail: ipis@ipis.zabrze.pl

Fotografia na okładce: Bogusław Komosiński

*© Copyright by Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences,
Zabrze, Poland 2010*

PL ISSN 0208-4112
ISBN 978-83-60877-64-7

Skład, druk i oprawa: Przedsiębiorstwo Miernictwa Górniczego Spółka z o.o. – Oddział Poligrafii
40-065 Katowice, ul. Mikołowska 100A, tel. +48-32-757 43 94

WŁAŚCIWOŚCI PYŁU RESPIRABILNEGO EMITOWANEGO Z WYBRANYCH INSTALACJI

Pod redakcją
Jana Koniecznyńskiego

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w ramach projektu własnego nr rejestr. N207 041 31/1671 pt. *Właściwości pyłu respirabilnego emitowanego z wybranych instalacji*, sfinansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Zespół wykonawców:

prof. dr hab. Jan Koniecznyński – kierownik projektu
tech. Wojciech Biliński
mgr inż. Bogusław Komosiński
dr inż. Barbara Kozielska (Pol. Śl.)
dr inż. Barbara Mathews
dr hab. Józef Pastuszka (prof. nzw. w Pol. Śl.)
mgr inż. Paweł Pałamarczuk
mgr inż. Tomasz Rachwał
dr inż. Katarzyna Stec (IMO Gliwice)
prof. dr hab. Ewa Talik (U. Śl.)

Spis treści

Spis rysunków	11
Spis tabel	13
1. Jan Koniecznyński: Wstęp	17
2. Jan Koniecznyński: Zanieczyszczenie powietrza	19
3. Jan Koniecznyński: Główne antropogeniczne źródła emisji pyłu w Polsce	21
4. Jan Koniecznyński: Właściwości pyłu	23
5. Jan Koniecznyński: Wskaźniki emisji pyłu	27
6. Jan Koniecznyński: Wybrane instalacje energetyczne i przemysłowe	29
6.1. Energetyka zawodowa, komunalna i zakładowa	29
6.1.1. Ogólna charakterystyka	30
6.1.2. Proces technologiczny i emisja zanieczyszczeń powietrza	31
6.1.3. Analiza źródeł i dróg przenikania zanieczyszczeń do środowiska	31
6.1.4. Metody ograniczania emisji zanieczyszczeń do środowiska w energetyce	32
6.2. Przemysł cementowy	34
6.2.1. Ogólna charakterystyka	34
6.2.2. Proces technologiczny i emisja zanieczyszczeń powietrza	34
6.3. Hutnictwo żelaza i stali	38
6.3.1. Ogólna charakterystyka	38
6.3.2. Procesy technologiczne	38
6.3.3. Emisja pyłu i gazów z instalacji hutniczych	40
6.3.4. Analiza źródeł i dróg przenikania zanieczyszczeń	40
6.3.5. Metody ograniczania emisji zanieczyszczeń do środowiska w procesach hutniczych	41
6.4. Przemysł koksowniczy	42
6.4.1. Ogólna charakterystyka	42
6.4.2. Procesy technologiczne wytwarzania koksu	43
6.4.3. Metody ograniczania emisji zanieczyszczeń w koksownictwie	45
7. Jan Koniecznyński: Założenia pracy	47
8. Jan Koniecznyński, Bogusław Komosiński: Cel i zakres badań	49
9. Bogusław Komosiński, Barbara Mathews: Wybór obiektów i ich charakterystyka	51
9.1. Przedsiębiorstwo Energetyki Ciepłej Gliwice, Zakład Ciepłny nr 1	51
9.1.1. Kotły WR-25	51

9.1.2 Ocena emisji pyłu	52
9.1.3 Kotły WP 70	52
9.1.4. Ocena emisji pyłu	53
9.2. Elektrownia Opole	53
9.2.1. Kocioł BP 1150	53
9.2.2. Ocena emisji pyłu	54
9.3. Elektrownia Siersza	55
9.3.1. Kocioł Op 380	55
9.3.2. Instalacja Odsiarczania Spalin z bloków nr 3 i 6	56
9.3.3. Ocena emisji pyłu	56
9.4. Elektrownia Bełchatów	57
9.4.1. Kocioł BB 1150	57
9.4.2. Ocena emisji pyłu	58
9.5. Elektrociepłownia EC Nowa Sp. z o.o.	58
9.5.1. Kocioł OPG 230	59
9.5.2. Ocena emisji pyłu	60
9.6. Koksownia Przyjaźń	60
9.6.1. Instalacje koksownicze wybrane do przeprowadzenia badań	60
9.6.2. Bateria koksownicza nr 5	63
9.6.3. Instalacja odpylania strony koksowej i maszynowej baterii nr 5	63
9.6.4. Instalacja suchego chłodzenia koksu	64
9.6.5. Ocena emisji pyłu	65
9.7. ArcelorMittal Poland SA oddział w Dąbrowie Górniczej (dawna Huta Katowice)	66
9.7.1. Struktura Huty	66
9.7.2. Instalacje hutnicze wybrane do przeprowadzenia badań	68
9.7.2.1. Spiekalnia rudy	68
9.7.2.2. Wapniarnia	70
9.7.3. Ocena emisji pyłu	71
9.8. Cementownia Nowiny	71
9.8.1. Charakterystyka cementowni	71
9.8.2. Instalacje cementownicze wybrane do przeprowadzenia badań	72
9.8.3. Ocena emisji pyłu	73
10. Bogusław Komosiński, Barbara Mathews, Ewa Talik, Józef Pastuszka, Katarzyna Stec, Barbara Kozielska: Metodyka pomiarów, badań i analiz	75
10.1. Gęstość pyłu	75
10.2. Skład ziarnowy pyłu	75
10.3. Morfologia pyłu	78
10.4. Analiza XPS	79
10.5. Badania reflektometryczne	81
10.6. Skład chemiczny popiołu lotnego	84
10.7. Pierwiastki śladowe we frakcjach pyłu	84
10.8. Wielopierscieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) we frakcjach pyłu	85
11. Bogusław Komosiński, Tomasz Rachwał, Paweł Pałamarczuk, Barbara Mathews, Ewa Talik, Józef Pastuszka, Katarzyna Stec, Wojciech Biliński, Jan Koniecznyński: Wyniki pomiarów, analiz i badań oraz omówienie wyników	87

11.1. Gęstość emitowanego pyłu.	87
11.2. Skład ziarnowy emitowanego pyłu	88
11.3. Skład chemiczny popiołów.	94
11.4. Stężenie, zawartość i udział masowy pierwiastków śladowych.	96
11.5. Badania reflektometryczne.	113
11.6. Badania składu chemicznego i morfologii emitowanych pyłów metodą spektroskopii fotoelektronów i mikroskopii elektronowej.	118
11.7. Wyniki oznaczeń WWA w pyle z K. Przyjaźń	128
11.8. Wskaźniki emisji frakcji ziarnowych pyłu.	130
11.9. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych.	131
12. Jan Koniecznyński: Ocena oddziaływania na ludzi	137
13. Jan Koniecznyński: Podsumowanie	141
14. Literatura	145
Streszczenie	147
Summary	149

Spis rysunków

Rys. 1.	Emisja zanieczyszczeń powietrza z zakładów szczególnie uciążliwych w latach 1990–2005, w Gg	20
Rys. 2.	Miejsca depozycji ziaren pyłu w układzie oddechowym	24
Rys. 3.	Ideowy schemat przemian energii w elektrowni cieplnej: 1 - kocioł parowy (komora spalania, reaktor), 2 - silnik cieplny (turbina parowa lub gazowa), 3 - prądnica	30
Rys. 4.	Schemat technologiczny produkcji cementu metodą suchą	35
Rys. 5.	Rozkład temperatury gazów i materiału w piecu obrotowym	36
Rys. 6.	Emisja zanieczyszczeń z przemysłu cementowego w latach 1999–2005	37
Rys. 7.	Źródła i drogi przenikania zanieczyszczeń w hucie surowcowej	39
Rys. 8.	Schemat procesu koksowania węgla w baterii koksowniczej	43
Rys. 9.	Źródła i drogi przenikania zanieczyszczeń w koksowni	44
Rys. 10.	Schemat kotła WP 70	52
Rys. 11.	Schemat kotła BP 1150	54
Rys. 12.	Schemat kotła OP 380	55
Rys. 13.	Schemat kotła BB 1150	57
Rys. 14.	Schemat kotła OPG 230	59
Rys. 15.	Schemat procesu technologicznego w piecowni	61
Rys. 16.	Przekrój poprzeczny baterii	62
Rys. 17.	Widok ogólny baterii nr 5 w K. Przyjaźń	62
Rys. 18.	Wóz przelotowy z kapturem	64
Rys. 19.	Schemat instalacji suchego chłodzenia koksu	65
Rys. 20.	Schemat produkcji stali i półwyrobów	66
Rys. 21.	Wielki piec	67
Rys. 22.	Schemat procesu spiekania w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza)	69
Rys. 23.	Piec Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza) z instalacją odpylającą	70
Rys. 24.	Typowy piec obrotowy (zdjęcie zagranicznej cementowni)	73
Rys. 25.	Utylizacja zużytych opon w piecu do wypalania klinkieru (zdjęcie zagranicznej cementowni)	74
Rys. 26.	Impaktor kaskadowy Andersen Mark III	76
Rys. 27.	Podkłady filtracyjne	76
Rys. 28.	Zestaw do poboru pyłu zawartego w gazach odlotowych z zastosowaniem impaktora kaskadowego	77
Rys. 29.	Schemat zjawiska fotoelektrycznego	79
Rys. 30.	Schemat spektrometru PHI 5700 (Physical Electronics)	81
Rys. 31.	Spektrometr PHI 5700 (Physical Electronics)	82

Rys. 32. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w PEC Gliwice WP 70	118
Rys. 33. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w PEC Gliwice WR 25	119
Rys. 34. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w E. Opole.	120
Rys. 35. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w E. Bełchatów	121
Rys. 36. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w E. Siersza.	122
Rys. 37. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w C. Nowy Wirek	123
Rys. 38. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w K. Przyjaźń (opalenie baterii)	124
Rys. 39. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w C. Nowiny	125
Rys. 40. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w EC Nowa	126
Rys. 41. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X z Pieca Maerza (wypalanie wapna).	127

Spis tabel

Tabela 1. Emisja wybranych zanieczyszczeń w Polsce w latach 1995–2007	20
Tabela 2. Emisja pyłu według rodzaju działalności w Polsce w 2007 r.	22
Tabela 3. Prędkość opadania kulistych ziaren ($\rho = 1 \text{ kg/dm}^3$) w powietrzu o temperaturze 293 K i ciśnieniu 1000 hPa	24
Tabela 4. Zużycie ogółem nośników energii pierwotnej w gospodarce narodowej	29
Tabela 5. Zainstalowana moc elektryczna w Polsce w 2007 r.	30
Tabela 6. Produkcja energii elektrycznej w 2007 r.	30
Tabela 7. Całkowita emisja pyłu, dwutlenku siarki i dwutlenku azotu z procesów spalania w Polsce w 2007 r.	33
Tabela 8. Prognoza zapotrzebowania cementu na rynku krajowym	34
Tabela 9. Typy węgla stosowanego do produkcji koksu	42
Tabela 10. Gęstość pyłu emitowanego z badanych instalacji [kg/dm^3]	87
Tabela 11. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR 25)	88
Tabela 12. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR 25)	88
Tabela 13. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP 70)	88
Tabela 14. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP 70)	89
Tabela 15. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Opole.	89
Tabela 16. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Opole.	89
Tabela 17. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Siersza	90
Tabela 18. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Siersza	90
Tabela 19. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Bełchatów	90
Tabela 20. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Bełchatów	90
Tabela 21. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek	91
Tabela 22. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek . .	91
Tabela 23. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny	91
Tabela 24. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny	91
Tabela 25. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z EC Nowa	92
Tabela 26. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z EC Nowa	92
Tabela 27. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z K. Przyjaźń	92
Tabela 28. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z K. Przyjaźń	92
Tabela 29. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza).	93
Tabela 30. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza).	93
Tabela 31. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego w PEC Gliwice	95
Tabela 32. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego w E. Opole. . .	95

Tabela 33. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego w E. Bełchatów	95
Tabela 34. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego w E. Siersza . . .	96
Tabela 35. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego w C. Nowy Wirek	96
Tabela 36. Pełny zakres zmierzonych stężeń [ppm] i zakres ograniczony do wartości stwierdzonych w 80% i 50% badanych próbek.	97
Tabela 37. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z PEC Gliwice (WR 25) [ppm].	98
Tabela 38. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z PEC Gliwice (WP 70) [ppm]	99
Tabela 39. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z E. Opole [ppm].	99
Tabela 40. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z E. Bełchatów [ppm]	100
Tabela 41. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z E. Siersza [ppm].	100
Tabela 42. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z C. Nowy Wirek [ppm]	100
Tabela 43. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z K. Przyjaźń [ppm]	101
Tabela 44. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z Cementowni Nowiny [ppm]	101
Tabela 45. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z EC Nowa [ppm].	102
Tabela 46. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza) [ppm].	102
Tabela 47. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR 25).	103
Tabela 48. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP 70)	103
Tabela 49. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z E. Opole.	104
Tabela 50. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z E. Bełchatów	104
Tabela 51. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z E. Siersza	105
Tabela 52. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek	105
Tabela 53. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z K. Przyjaźń	106

Tabela 54. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny.	106
Tabela 55. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z EC Nowa.	107
Tabela 56. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza)	107
Tabela 57. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR 25)	108
Tabela 58. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP 70)	108
Tabela 59. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z E. Opole.	109
Tabela 60. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z E. Bełchatów.	109
Tabela 61. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z E. Siersza.	110
Tabela 62. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek.	110
Tabela 63. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z K. Przyjaźń.	111
Tabela 64. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny	111
Tabela 65. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z EC Nowa.	112
Tabela 66. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza)	112
Tabela 67. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu pobranych z instalacji PEC Gliwice.	113
Tabela 68. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu pobranych z instalacji E. Opole i E. Siersza.	114
Tabela 69. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu z pojedynczego podkładu, pobranych z instalacji E. Siersza w Trzebini.	114
Tabela 70. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu pobranych z instalacji Cementowni Nowiny	114
Tabela 71. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu pobranych z instalacji C. Nowy Wirek.	115
Tabela 72. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z PEC Gliwice WP 70).	118
Tabela 73. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z PEC Gliwice WR 25)	119
Tabela 74. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z E. Opole).	120

Tabela 75. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z E. Bełchatów)	121
Tabela 76. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z E. Siersza)	122
Tabela 77. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z C. Nowy Wirek).	123
Tabela 78. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z opalania baterii w K. Przyjaźń)	124
Tabela 79. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z Cementowni Nowiny)	125
Tabela 80. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z EC Nowa)	126
Tabela 81. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z spalania wapna w Piecu Maerza)	127
Tabela 82. Charakterystyka próbek pyłu emitowanego z baterii koksowniczej K. Przyjaźń.	128
Tabela 83. Stężenie wybranych 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w próbkach pyłu emitowanego z baterii koksowniczej K. Przyjaźń	128
Tabela 84. Stężenie grup WWA ze względu na ilość pierścieni w cząsteczce	129
Tabela 85. Wskaźniki emisji WE_{PM1} , $WE_{PM2,5}$ i WE_{PM10} z badanych instalacji.	130
Tabela 86. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych WE_{iPM1} , $WE_{iPM2,5}$ i WE_{iPM10} zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR-25) [mg/Mg].	132
Tabela 87. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych WE_{iPM1} , $WE_{iPM2,5}$ i WE_{iPM10} zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP-70) [mg/Mg].	132
Tabela 88. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych WE_{iPM1} , $WE_{iPM2,5}$ i WE_{iPM10} zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z E. Opole [mg/Mg]	133
Tabela 89. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych WE_{iPM1} , $WE_{iPM2,5}$ i WE_{iPM10} zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z E. Siersza [mg/Mg]	133
Tabela 90. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych WE_{iPM1} , $WE_{iPM2,5}$ i WE_{iPM10} zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z E. Bełchatów [mg/Mg]	134
Tabela 91. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych WE_{iPM1} , $WE_{iPM2,5}$ i WE_{iPM10} zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek [mg/Mg]	134
Tabela 92. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych WE_{iPM1} , $WE_{iPM2,5}$ i WE_{iPM10} zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny [mg/Mg]	135
Tabela 93. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych WE_{iPM1} , $WE_{iPM2,5}$ i WE_{iPM10} zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z K. Przyjaźń [mg/Mg]	135
Tabela 94. Emisja PM_{10} z obiektów energetyki i ciepłownictwa w Polsce według obliczeń szacunkowych [Mg/a]	138
Tabela 95. Emisja sezonowa wybranych pierwiastków śladowych z dwóch kotłów energetycznych z podstawową i zawansowaną technologicznie instalacją ochrony powietrza.	138

1. Wstęp

Jan Koniecznyński

Pomimo znacznego postępu w redukcji emisji substancji zanieczyszczających powietrze, nadal występuje, zwłaszcza w aglomeracjach miejsko-przemysłowych, zagrożenie zdrowia mieszkańców spowodowane pyłem¹ zawartym w powietrzu. Stężenie pyłu zawieszonego i respirabilnego w powietrzu w aglomeracjach miejsko-przemysłowych w Polsce jest znacznie wyższe niż w państwach zachodnioeuropejskich. Duży stopień depozycji pyłu respirabilnego w płucach jest niebezpieczny dla zdrowia wskutek tego, że na rozwiniętej powierzchni cząstek pyłu są nagromadzone toksyczne substancje, a wśród nich wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i związki pierwiastków śladowych. Ocena stopnia zagrożenia populacji pyłami pochodzenia antropogenicznego i produktami przemian zanieczyszczeń zachodzących w obszarze aglomeracji wymaga poznania składu ziarnowego i właściwości pyłu emitowanego z głównych grup źródeł. Bez dokonania postępu w tym zakresie nie jest możliwe sformułowanie celu działań naprawczych oraz dokonanie wyboru sposobu rozwiązania problemu nadmiernego zanieczyszczenia powietrza pyłem i doboru metod w działaniach naprawczych.

Znajomość składu ziarnowego i właściwości emitowanego pyłu jest w Polsce dalece niewystarczająca. Często bezkrytycznie stosuje się do oceny np. emisji PM_{10} dane z literatury światowej, odnoszące się do instalacji stosujących inne warianty technologiczne, korzystających z innej bazy surowcowej oraz wyposażonych w inne urządzenia odpylające. Przykładem są oficjalne dane statystyczne, w których obok zebranych informacji o emisji pyłu ogółem, pochodzących od jednostek prowadzących instalacje ze źródłami emisji, znalazły się arbitralnie ustalone udziały PM_{10} i $PM_{2,5}$. W kraju, w pracach pomiarowych dotyczących emisji pyłu stosuje się metodykę umożliwiającą jedynie pomiar całkowitego strumienia masowego pyłu. W sporadycznych przypadkach bada się metodą

¹ Stosuje się następujące nazwy rodzajów pyłu ze względu na wielkość cząstek: TSP (Total Suspended Particulates) - *pył całkowity*- *pył zawieszony*, wszystkie pyły o średnicy aerodynamicznej nawet większej niż 10 μm ; PM_{10} (Particulate Matter 10) - *pyły inhalabilne* o średnicy aerodynamicznej ziaren mniejszej niż 10 μm , które mogą docierać do górnych dróg oddechowych i płuc; $PM_{2,5}$ (Particulate Matter 2.5) - *pyły respirabilne* o średnicy aerodynamicznej ziaren mniejszej niż 2,5 μm , które docierają do pęcherzyków płucnych i przystają się do krwioobrotu.

sedymencyjną skład ziarnowy pyłu wcześniej wydzielonego z gazów pyłu. W taki sposób wykonana ocena składu ziarnowego jest obarczona poważnym błędem wskutek wcześniejszej koagulacji pyłu. Zastosowanie impaktora kaskadowego eliminuje te wady i umożliwia lepsze poznanie składu ziarnowego emitowanego pyłu, co ma duże znaczenie zwłaszcza w aspekcie powiązania wyników badań pyłu emitowanego z głównych grup źródeł z wynikami badań właściwości pyłu zawieszonego, degradującego jakość powietrza w rejonach zurbanizowanych i uprzemysłowionych.

2. Zanieczyszczenie powietrza

Jan Konieczyński

Stan czystości powietrza znalazł się w centrum uwagi znacznie później niż jakość wody. Stało się tak dlatego, że zanieczyszczenie wody bezpośrednio wpływa na stan zdrowia ludzi, a choroby zakaźne spowodowane skażoną wodą w zauważalny sposób skracają długość życia ludzi. Poprawa jakości wody z dobroczynnymi skutkami następowała przez całe stulecie. Objawiło się to spektakularnym spadkiem wskaźnika zgonów wskutek chorób spowodowanych przez bakterie znajdujące się w zanieczyszczonej wodzie. Poprawa stanu czystości powietrza nastąpiła później, po kilku groźnych epizodach smogowych w połowie ubiegłego wieku i po przekroczeniu progu zamożności społeczeństwa, kiedy stan środowiska zaczyna być postrzegany jako czynnik kształtujący jakość życia.

Emisja zanieczyszczeń powietrza w państwach uprzemysłowionych, po osiągnięciu apogeum w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku, zmniejsza się, choć produkcja i konsumpcja społeczeństw nadal rośnie. Dla ścisłości trzeba wskazać jeszcze inne przyczyny zahamowania degradacji środowiska: kryzys energetyczny początku lat siedemdziesiątych i wymuszoną przez ten kryzys racjonalizację zużycia energii, związaną ze zmniejszeniem jednostkowych wskaźników konsumpcji paliw i zmniejszeniem emisji substancji zanieczyszczających powietrze, a ostatnio także globalne zagrożenie klimatu, co zmusza do zrewidowania dotychczasowego podejścia do zużycia paliw i energii. Pogodzenie wzrostu gospodarczego i produktu krajowego brutto *per capita* z poprawą stanu czystości powietrza stało się możliwe dzięki postępowi w dziedzinie metod i urządzeń do redukcji zanieczyszczeń i lepszemu ich wykorzystaniu. Lepsze wykorzystanie oznacza racjonalizację nakładów na ochronę powietrza w drodze zwiększania relacji: efekt ekologiczny – nakłady. Rachunek ekonomiczny w tej dziedzinie jest nieodzowny, bowiem wzrost nakładów jest ograniczony możliwościami także państw najbogatszych. Zracjonalizowane prawidłami gospodarki rynkowej nakłady na ochronę środowiska w krajach o rozwiniętej gospodarce wynoszą od około 1 do 2% PKB.

W Polsce po doprowadzeniu do stanu zagrożenia katastrofą ekologiczną, stało się widoczne, że dalszy rozwój gospodarczy kraju nie będzie możliwy bez zmiany dotychczasowych trendów rozwojowych i bez zasadniczej przebudowy

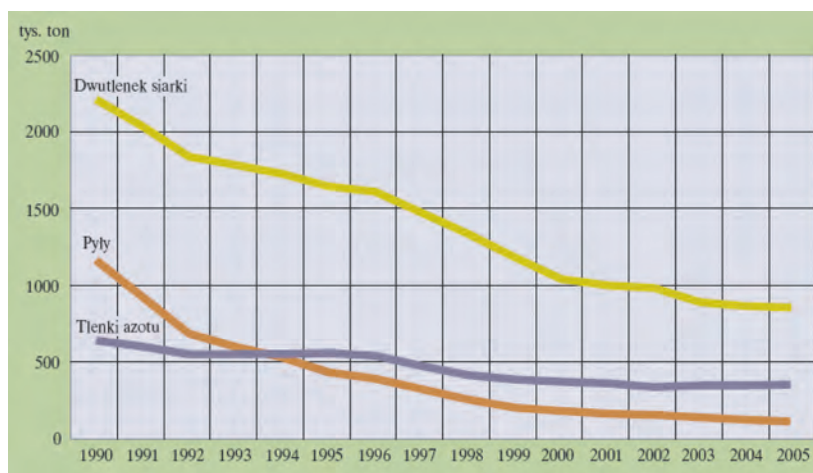
struktury produkcyjnej. Zmiana w podejściu do ochrony środowiska, co znalazło wyraz w przyjętej koncepcji ekorozwoju, jest nierozłącznie związana z transformacją ustrojową. Skutkiem transformacji jest likwidacja nieopłacalnej działalności gospodarczej, co, zwłaszcza w pierwszej połowie lat dziewięćdziesiątych, przyczyniło się do ograniczenia wydobycia węgla i produkcji energii oraz produkcji wyrobów przemysłu ciężkiego.

Pomimo opóźnień i zaniedbań uwarunkowanych dziedzictwem przeszłości restrukturyzacja gospodarki postępuje, a wraz z nią wprowadzanie sprawnych metod ograniczania emisji zanieczyszczeń, przede wszystkim opierających się na importowanej technologii.

W minionej dekadzie w Polsce postępuje spadek emisji pyłu i gazów (Tab. 1 i Rys. 1) [13].

Tabela 1. Emisja wybranych zanieczyszczeń w Polsce w latach 1995–2007

Wyszczególnienie	1995	2000	2003	2007
	Gg			
SO ₂	2376	1511	1375	1131
NO _x	1120	838	808	885
CO ₂		314812	319082	328172
CO	4547	3463	3318	2603
Pyły	1308	464	476	436



Rys.1. Emisja zanieczyszczeń powietrza z zakładów szczególnie uciążliwych w latach 1990–2005, w Gg

3. Główne antropogeniczne źródła emisji pyłu w Polsce

Jan Koniecznyński

Choć przytoczone dane o spadku emisji substancji zanieczyszczających powietrze świadczą o osiągniętych postępach, stan powietrza w Polsce jest nadal niezadowalający, w szczególności odnośnie do zanieczyszczenia pyłem.

Nadmierne stężenie pyłu w powietrzu powoduje obniżenie o ponad 10% natężenia promieniowania słonecznego, w widzialnej i nadfioletowej części widma, docierającego do powierzchni Ziemi. Substancje szkodliwe lub niebezpieczne zawarte w ziarnach pyłu lub obecne na powierzchni ziaren pyłu, zwłaszcza w przedziale respirabilnym powodują narażenie populacji na pogorszenie zdrowia. Wyniki badań toksykologicznych potwierdzają coraz większe znaczenie substancji śladowych obecnych w pyłach.

Niepokojąco wysokie stężenie benzo(a)pirenu w powietrzu w miastach śląskich, przekraczające wielokrotnie normę średnioroczną, jest związane z nadmiernym stężeniem pyłu zawieszonego, pochodzącego ze spalania paliw. Szkodliwe oddziaływanie pyłu dotyczy zarówno powietrza zewnętrznego, jak i wewnętrznego. Środowisko wewnętrzne nie różni się od zewnętrznego pod względem wielkości stężenia frakcji respirabilnej. Istotną przyczyną niskiej jakości powietrza atmosferycznego jest wtórne pylenie. Powoduje ono podwyższenie stężenia pyłu w powietrzu w stopniu przekraczającym od 2 do 5 razy poziom prognozowany na podstawie danych o emisji i powoduje zwiększenie udziału frakcji respirabilnej, ze wszystkimi konsekwencjami, biorąc pod uwagę szkodliwe substancje zawarte w tej frakcji pyłu. Wtórne pylenie występuje z dużą intensywnością w miastach, zwłaszcza wzdłuż tras komunikacyjnych i jest spowodowane porywaniem małych ziaren pyłu osiadłego, głównie wskutek ruchu pojazdów [15].

Ocena stopnia zagrożenia populacji pyłami pochodzenia antropogenicznego i produktami przemian zanieczyszczeń w obszarze Aglomeracji Górnośląskiej wymaga poznania składu ziarnowego i właściwości pyłu emitowanego z głównych źródeł, a więc instalacji energetycznego spalania węgla, produkcji koksu, żelaza i stali oraz cementu. Istotne znaczenie ma więc poznanie udziału frakcji $PM_{2,5}$ i PM_{10} w emitowanym pyłe.

Skupienie uwagi na wymienionych źródłach wynika z danych statystycznych o udziale rodzajów działalności gospodarczej w ogólnej emisji pyłu w Polsce (Tab. 2).

Tabela 2. Emisja pyłu według rodzaju działalności w Polsce w 2007 r.

Rodzaj działalności	Emisja Gg
Ogółem	435,6
Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii	45,0
Procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym	158,6
Procesy spalania w przemyśle	50,9
Procesy produkcyjne	18,5
Wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych	33,8
Transport drogowy	67,0
Inne pojazdy i urządzenia	9,4
Zagospodarowanie odpadów	17,7
Rolnictwo	32,2
Inne źródła	2,6

4. Właściwości pyłu

Jan Koniecznyński

Aby scharakteryzować pył bierze się pod uwagę następujące właściwości: morfologię, wielkość ziarna / prędkość opadania, skład ziarnowy, gęstość, kąt nasypu, kąt zsypu, powierzchnię właściwą, porowatość, zwilżalność, oporność właściwą, skład chemiczny, właściwości toksyczne, palne i wybuchowe. Znajomość ich jest potrzebna, aby ocenić zagrożenie, jakie stanowią, ocenić ich zachowanie w powietrzu po wyprowadzeniu z emitora, aby dobrać metodę usuwania z zapyłonych gazów, dobrać parametry transportu, utylizacji lub składowania. Oznaczenie niektórych właściwości wymaga większych próbek pyłu, przekraczających masę 1g. Stosowany w naszych badaniach pobór pyłu ze strumienia zapyłonych gazów przy użyciu impaktora kaskadowego pozwala na zebranie próbek o masie od kilku do kilkudziesięciu mg, wystarczających do oznaczenia składu ziarnowego pyłu, poznania morfologii, przeprowadzenia innych badań mikroskopowych i wykonania niektórych analiz zawartości składników śladowych w pyle.

Oznaczenie składu ziarnowego emitowanego pyłu, a więc pyłu, który przeniknął przez nawet bardzo skuteczne urządzenia odpylające, jest decydujące dla poznania zagrożenia powietrza i ludzi.

Pył emitowany z instalacji energetycznych i przemysłowych jest pyłem polidispersyjnym, stanowi zbiór cząstek o różnej wielkości, od cząstek submikronowych do cząstek o średnicy kilkudziesięciu μm . Na skład ziarnowy emitowanego pyłu wpływa zarówno skład ziarnowy pyłu powstającego w samym źródle, jak i rodzaj i skuteczność zastosowanego urządzenia odpylającego. Współczesne urządzenia odpylające (elektrostatyczne, czyli elektrofiltry i filtry tkaninowe) odznaczają się bardzo wysoką całkowitą skutecznością odpylania, sięgającą 99,9%. Charakterystyczną cechą wszystkich urządzeń odpylających jest skuteczność przedziałowa, właściwa dla danego typu urządzenia. Urządzenia odpylające, a wśród nich elektrofiltry wykazują malejącą skuteczność w miarę zmniejszania się wielkości ziaren pyłu. W rezultacie w emitowanym pyle zwiększa się udział PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$, a maleje udział frakcji o większej średnicy ziarna. W przypadku filtrów tkaninowych, całkowita skuteczność odpylania jest zbliżona do skuteczności odpylania elektrofiltrów. W przypadku frakcji drobnych filtry tkaninowe wykazują lepszą skuteczność. Ze względu na większą powierzchnię właściwą pyłu drob-

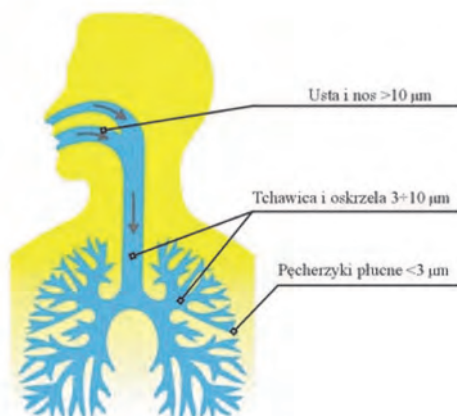
nego na uwagę zasługuje fakt wzbogacenia niektórych pierwiastków śladowych we frakcjach o małej średnicy ziarna i we frakcji submikronowej emitowanego pyłu. Zjawisko wzbogacenia frakcji złożonych z mniejszych ziaren pyłu odnosi się też do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Z wielkością ziarna pyłu wiąże się prędkość opadania w powietrzu. W Tabeli 3 przedstawiono wyniki danych pomiarowych w porównaniu z obliczeniami teoretycznymi.

Tabela 3. Prędkość opadania kulistych ziaren ($\rho = 1 \text{ kg/dm}^3$) w powietrzu o temperaturze 293 K i ciśnieniu 1000 hPa [6]

Średnica ziarna [μm]	Prędkość opadania [m/s]	
	określona doświadczalnie	obliczona
0,1	$8,7 \times 10^{-7}$	$8,7 \times 10^{-7}$
1,0	$3,5 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-5}$
4	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$
10	$3,06 \times 10^{-3}$	$3,06 \times 10^{-3}$
40	$4,8 \times 10^{-2}$	5×10^{-2}
100	0,246	0,25
1000	3,82	30,5

Dane te uzasadniają określenie *pył zawieszony* w odniesieniu do PM_{10} i podkreślają znaczenie jakie dla stanu jakości powietrza ma obecność w nim PM_1 i $\text{PM}_{2,5}$ – *pyłu respirabilnego*, a więc pyłu zatrzymywanego w płucach (Rys. 2). Człowiek wdycha każdego dnia około 7 m^3 powietrza. Wdychany pył zatrzymuje się w pęcherzykach płucnych i przenika do krwi. Ocenia się, że w istotnym stopniu stanowi to przyczynę szeregu schorzeń ogólnych, ograniczenia funkcjonowania płuc, astma, bronchit oraz liczne choroby płuc, serca i innych organów. Szczególnie zagrożone są dzieci, które wdychają o 50% więcej powietrza od dorosłych



Rys. 2. Miejsca depozycji ziaren pyłu w układzie oddechowym

w przeliczeniu na masę ciała. W USA dzieci stanowią 25% populacji, lecz udział dzieci w zapadalności na astmę stanowi 40%. Stan ten wyraźnie pogorszył się w ciągu minionych 20 lat [9].

Pył zawieszony w powietrzu przyczynia się do zanieczyszczenia powierzchni, np. elewacji budowli zabytkowych i współczesnych, pomników i innych obiektów dziedzictwa kulturalnego oraz powoduje bardzo duże, nawet o siedemdziesięć procentowe, ograniczenie widzialności. W USA zauważono, że we wschodnich stanach zasięg widzialności z pierwotnego, wynoszącego 90 mil zmniejszył się do 14-24 mil.

5. Wskaźniki emisji pyłu

Jan Koniecznyński

Ocena wielkości emisji substancji zanieczyszczających jest trudnym zadaniem. Główne zanieczyszczenia: pył, tlenki siarki i azotu emitowane z dużych źródeł powinny być oznaczane w sposób ciągły. Wysoki koszt aparatury analitycznej i pomiarowej powoduje, że jedynie wielkie bloki energetyczne opalane węglem wyposażone są w system monitoringu emisji. Mniejsze źródła powinny być dwa razy w roku poddane pomiarom emisji. Częste zmiany surowców, materiałów i paliwa, a także warunków pracy instalacji sprawiają, że pomiary takie, choć spełniają doraźny cel, nie mogą stanowić podstawy do wyciągania ogólniejszych wniosków, zwłaszcza do bilansowania emisji. Podstawą prognozowania emisji z projektowanych instalacji przemysłowych, uogólnionych ocen emisji z zespołu instalacji, dzielnicy miasta, miasta, aglomeracji miejsko-przemysłowej, regionu i kraju, oceny uciążliwości energetyki, technologii produkcji, transportu i usług, prognozowania poziomu zanieczyszczeń atmosfery i oceny skali przedsięwzięć zmierzających do ochrony atmosfery są wskaźniki emisji zanieczyszczeń. Wyrażone są one w ilości, najczęściej w jednostkach masy zanieczyszczeń uchodzących w sposób zorganizowany do atmosfery z instalacji w odniesieniu do ilości wytworzonego produktu, zdolności produkcyjnej instalacji przemysłowej, ilości spalanego paliwa lub liczby kilometrów przejechanych przez pojazd wyposażony w silnik spalinowy.

W celu wyznaczenia wskaźnika emisji posłużyć się można różnymi metodami. Są to: szczegółowe badania źródła emisji uwzględniające zmienność parametrów technologii, pomiary wyrwykowe, bilans materiałowy i analiza założeń technologicznych. Takie badania przynoszą wyniki o różnej dokładności. Należy podkreślić, że największą wartość przedstawiają wskaźniki emisji uzyskane w rezultacie pomiaru szeregu źródeł emisji z instalacji stosujących tę samą technologię. Posługiwanie się wskaźnikami do oceny emisji z pojedynczego źródła przynosi wyniki przybliżone, jest natomiast przydatne przy ocenie zespołu źródeł, branż przemysłowych i regionów uprzemysłowionych. Wprowadzone do stosowania urzędowe wskaźniki emisji są mało przydatną kompilacją zagranicznych publikacji. Często są oparte na wynikach pomiarów przeprowadzonych dawniej

i utraciły aktualność wskutek przeprowadzonej restrukturyzacji przemysłu, zmian technicznych, technologicznych i surowcowych.

Odrębnym zadaniem jest wyznaczenie wskaźników emisji pyłu całkowitego i frakcji ziarnowych $PM_{2,5}$ i PM_{10} . Dotychczas stosowane metody, polegające na zastosowaniu filtrów mierniczych i analizie ziarnowej zatrzymanego pyłu uznano za nieodpowiednie ze względu na zjawisko koagulacji pyłu, co skutkuje zniekształceniem wyników analizy ziarnowej. Dlatego w przedmiotowym projekcie posłużono się impaktorem kaskadowym, przyrządem do poboru pyłu ze strumienia spalin, umożliwiającym dzięki, wykorzystaniu siły bezwładności, bezpośredni rozdział pyłu na odrębne frakcje ziarnowe, ich zatrzymanie i wydzielenie na poszczególnych stopniach, bez wspomnianej wcześniej wady.

6. Wybrane instalacje energetyczne i przemysłowe

Jan Koniecznyński

6.1. Energetyka zawodowa, komunalna i zakładowa

6.1.1. Ogólna charakterystyka

Źródłem energii elektrycznej i ciepła są nośniki energii pierwotnej: organiczne paliwa kopalne, paliwo jądrowe i odnawialne źródła energii.

Światowa produkcja energii elektrycznej wynosi 19000 TWh (2006 r.), a według prognoz ma wzrosnąć do 30000 TWh w 2030 r. Udział węgla w produkcji energii elektrycznej stanowił 39,8% w 2006 r., a jego wydobycie wyniosło około 3 mld ton (2007 r.).

W Polsce w strukturze bezpośredniego zużycia energii przeważają paliwa stałe (Tab. 4).

Tabela 4. Zużycie ogółem nośników energii pierwotnej w gospodarce narodowej (Rocznik statystyczny RP GUS 2009)

Wyszczególnienie	1988	2000	2005	2008
	w TJ			
Ogółem	5353466	3847603	3970438	4203248
Węgiel kamienny	3628603	1940687	1907363	1960986
Węgiel brunatny	592337	507526	532820	532682
Ropa naftowa	618685	768502	772833	894157
Gaz ziemny	436920	452713	551007	563172
Torf i drewno opałowe	35231	123405	131474	147038
Energia wody, wiatru, słoneczna, geotermalna	6455	7723	8888	11950
Paliwa odpadowe stałe i inne surowce	35235	47047	66053	93263

W najbliższych latach paliwa węglowe będą nadal odgrywały dominującą rolę w bilansie energetycznym. Polska jest jednym z głównych producentów

węgla kamiennego i węgla brunatnego, co w istotnym stopniu zapewnia krajowi bezpieczeństwo energetyczne. W dalszej perspektywie wykorzystanie węgla w elektroenergetyce i w ciepłownictwie napotyka na bariery ekonomiczne (koszty wydobycia, internalizacja kosztów zewnętrznych) i ekologiczne. Wydobycie ropy naftowej w kraju zaspokaja jedynie ok. 2% potrzeb krajowych rafinerii. Dobre perspektywy otwierają się przed szerszym stosowaniem gazu ziemnego wobec niemałych zasobów własnych i łatwości importu. Udział źródeł odnawialnych w pokryciu zapotrzebowania na energię pierwotną w Polsce wynosi około 2%. W prognozach przyjmuje się, że rozwój energetyki jądrowej w Polsce nastąpi dopiero po roku 2020.

Moc zainstalowana w polskiej energetyce wynosi wg GUS blisko 36 tys. MW (Tab. 5), a produkcja energii elektrycznej około 159 tys. GWh (Tab. 6).

Tabela 5. Zainstalowana moc elektryczna w Polsce w 2007 r. (Rocznik statystyczny RP GUS 2009)

Ogółem	w MW w tym			
	Elektrownie ciepłne		Elektrownie wodne	Źródła odnawialne
	zawodowe	przemysłowe		
35845	30811	2427	2258	349

Tabela 6. Produkcja energii elektrycznej w 2007 r. (Rocznik statystyczny RP GUS 2009)

Ogółem	w TWh w tym	
	Elektrownie ciepłne zawodowe	Elektrownie wodne i odnawialne
159	148	3,6

6.1.2. Proces technologiczny i emisja zanieczyszczeń powietrza

Energię elektryczną do krajowego systemu energetycznego dostarczają elektrownie parowe i elektrociepłownie, spalające węgiel kamienny i brunatny.

Układ przemian energetycznych w większości elektrowni ciepłnych jest trójstopniowy (Rys. 3) [10]. W rezultacie spalania paliwa organicznego (lub rozszczepiania paliwa jądrowego) wywiązuje się energia cieplna, która jest przekazywana czynnikowi robocznemu w silniku cieplnym. W prądnicy napędzanej przez silnik cieplny następuje zamiana energii mechanicznej na energię elektryczną.



Rys. 3. Ideowy schemat przemian energii w elektrowni ciepłej: 1 – kocioł parowy (komora spalania, reaktor), 2 – silnik cieplny (turbina parowa lub gazowa), 3 – prądnica

Produkcja energii elektrycznej obejmuje ciąg procesów rozpoczynających się wydobywaniem naturalnych nośników energetycznych, poprzez uszlachetnianie (sortowanie, wzbogacanie), wytwarzanie pośrednich nośników energii (energii elektrycznej, pary wodnej i gorącej wody), kończąc na użytkowaniu nośników energii (napęd, oświetlenie, zasilanie procesów technologicznych, transport i inne).

Obieg technologiczny elektrowni konwencjonalnej może być podzielony na następujące ogniwa:

- obieg paliwowy obejmujący nawęglanie, odprowadzanie i czyszczenie spalin kotłowych, usuwanie popiołu lotnego, żużla spod kotłów oraz odpadów z instalacji odsiarczania spalin,
- obieg parowy, który tworzą: kocioł, rurociągi pary i skroplin, pompy wody zasilającej, podgrzewacze regeneracyjne, odgazowywacz i rurociągi wody zasilającej,
- obieg wodny obejmujący obieg wody chłodzącej zamknięty, instalację wody dodatkowej,
- obieg elektryczny obejmujący generator, transformator podwyższający napięcie, linię wyprowadzającą moc, transformator obniżający napięcie, urządzenia potrzeb własnych elektrowni.

W ciepłowniach produktem jest gorąca woda wprowadzana do obiegu w sieci ciepłowniczej.

W nowoczesnych elektrociepłowniach procesy cieplne są realizowane w układzie skojarzonym. Głównym produktem jest ciepło, a energia elektryczna jest produktem ubocznym. Wielkość popytu na ciepło determinuje lokalizację oraz wielkość elektrociepłowni. Korzyść wynikająca ze skojarzonego wytwarzania ciepła i energii elektrycznej polega na tym, że sprawność łączna, definiowana jako stosunek sumy efektów użytecznych do entalpii napędowej jest większa niż wyliczona sprawność łączna produkcji rozdzielonej. Ilość energii chemicznej paliw pierwotnych, jaka może być zaoszczędzona w skali globalnej dzięki skojarzeniu jest znaczna. Z termodynamicznego punktu widzenia na skutek skojarzenia zmniejszone zostają straty energii poprzez jednoczesne realizowanie procesów spełniających różne zadania energetyczne i technologiczne. Skumulowaną oszczędność energii chemicznej paliwa oblicza się porównując zużycie w gospodarce rozdzielonej i skojarzonej, przy założeniu stałych ilości ciepła grzejnego i energii elektrycznej dostarczanych do odbiorców.

6.1.3. Analiza źródeł i dróg przenikania zanieczyszczeń do środowiska

Procesy energetycznego spalania paliw są z jednej strony głównym sposobem pozyskiwania energii, a z drugiej strony jednym z głównych źródeł antropogenicznej emisji zanieczyszczeń. W tych procesach wytwarza się ponad 70 szkodliwych substancji lub grup tych substancji.

Ze spalania paliw pochodzi od 75 do 85% emisji NO_x i SO_2 , od 55 do 75% emisji CO, od 55 do 80% emisji pyłów i blisko 100% emisji CO_2 . Emitowane pod-

czas spalania substancje szkodliwe lub zanieczyszczające środowisko w pierwszej kolejności zanieczyszczają powietrze atmosferyczne, a następnie wody i glebę.

Ujemne skutki ekologiczne występują już przy pozyskiwaniu kopalnych surowców energetycznych. Dokładne określenie emisji wszystkich zanieczyszczeń powstających podczas wydobywania, transportu i przeróbki paliw jest trudne.

Na środowisko oddziałują przede wszystkim produkty spalania paliw, a więc pochodzące z obiegu paliwowego elektrowni. Można je podzielić na dwie grupy:

- zanieczyszczenia szkodliwe dla środowiska przyrodniczego – należą do nich: dwutlenek siarki, tlenki azotu, pył, tlenek węgla, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, w tym benzo(a)piren emitowane w spalinach, pyły ze źródeł powierzchniowych: przy rozładunku, składowaniu i czerpaniu węgla ze składów, popiół lotny wychwycony przez urządzenia odpylające i żużel spod kotłów, ścieki z obiegów wodnych, odpady i ścieki z instalacji odsiarczania spalin,
- zanieczyszczenia sprzyjające występowaniu efektu cieplarnianego – dwutlenek węgla, metan, podtlenek azotu, niemietanowe lotne węglowodory emitowane w spalinach.

Przy uzdatnianiu wody do obiegu parowego i do obiegu chłodzącego oraz instalacji odsiarczania spalin powstają ścieki przemysłowe.

Energetyczne spalanie węgla to źródło odpadów paleniskowych: popiołów i żużli, stanowiących w energetyce zawodowej odpowiednio 85% i 15% wymienionych odpadów. Grupę odpadów kotłowych powiększają nieużytkowane odpady z odsiarczania spalin.

Elektrownia jest także źródłem hałasu, wywołanego przez maszyny rozładownicze, kruszarki i młyny węglowe, wentylatory spalin, sprężarki, prace zaworów bezpieczeństwa w obiegu parowym, transformatory i silniki.

6.1.4. Metody ograniczania emisji zanieczyszczeń do środowiska w energetyce

Istnieje kilka obszarów działalności inżynierskiej, których celem jest ograniczenie emisji szkodliwych substancji do powietrza i zrzutu ścieków oraz ograniczenie ilości składowanych odpadów. Wybór przyjętej metody zależy od oczekiwanych rezultatów oraz kosztów. Stosowane są następujące działania:

- oszczędzanie energii,
- zwiększanie sprawności przemiany energii chemicznej paliwa na energię elektryczną lub ciepło poprzez stosowanie pary o parametrach nadkrytycznych,
- używanie czystego paliwa poprzez procesy wzbogacania węgla metodą fizyczną, chemiczną lub biologiczną,
- przetwarzanie węgla (zaawansowane techniki spalania węgla łączące zgazowanie węgla z jego spalaniem – IGCC, upłynnianie węgla, ogniwa pali-

- wowe, metoda magnetohydrodynamiczna MHD, turbiny gazowe o obiegu zamkniętym) przy czym zgazowaniu i upłynnieniu towarzyszą procesy usuwania związków azotu, siarki, chloru i fluoru oraz substancji mineralnej,
- odpylanie spalin (wysokosprawne urządzenia odpylające – filtry tkaninowe, elektrofiltry),
 - pierwotne metody ograniczania emisji NO_x poprzez palniki niskoemisyjne, stopniowanie powietrza w komorze paleniskowej, recyrkulację spalin, obniżenie temperatury powietrza do spalania, stopniowanie paliwa w komorze paleniskowej, doprowadzanie amoniaku lub mocznika do strefy ponad płomieniowej (selektywna niekatalityczna redukcja emisji NO_x),
 - odsiarczanie spalin metodą z suchym addytywem,
 - stosowanie palenisk z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym,
 - wtórne metody ograniczania emisji NO_x (selektywna redukcja katalityczna),
 - wtórne metody ograniczania emisji SO_2 : metodą mokrą (wapniakowa i wapienna z produkcją gipsu), metodą półsuchą (dry scrubbing) i metodami bezodpadowymi (Wellmana-Lorda, magnezytowa z produkcją siarki lub kwasu siarkowego),
 - w odniesieniu do ścieków technologicznych w energetyce można zastosować oczyszczanie mechaniczne, mechaniczne ze wspomaganie chemicznym, biologiczne oraz biologiczne z podwyższonym usuwaniem biogenów,
 - w celu ograniczenia obciążenia środowiska wykorzystuje się odpady paleniskowe i odpady z odsiarczania spalin w budownictwie ogólnym i drogowym, w przemyśle materiałów budowlanych, górnictwie, rolnictwie lub leśnictwie. Z odpadów z odsiarczania spalin wytwarza się gips.

Poprawa jakości węgla i konsekwentne wdrażanie technicznych metod ochrony powietrza spowodowały znaczną redukcję emisji pyłu i tlenków siarki i azotu do poziomu przedstawionego w Tabeli 7. Postęp nastąpił zwłaszcza w energetyce zawodowej dzięki zastosowaniu wysokosprawnych elektrofiltrów, instalacji odsiarczania spalin (IOS) i niskoemisyjnych palników.

Tabela 7. Całkowita emisja pyłu, dwutlenku siarki i dwutlenku azotu z procesów spalania w Polsce w 2007 r. [12].

Rodzaj źródła	Pył	SO_2	NO_2
	Gg		
Elektrownie i elektrociepłownie zawodowe	33,5	668,7	248,7
Ciepłownie rejonowe	3,3	94,4	35,2
Sektor komunalny, mieszkaniowy i usługi	158,6	221,9	76,8
Kotły, turbiny gazowe i silniki w przemyśle	9,8	55,5	19,0

6.2. Przemysł cementowy

6.2.1. Ogólna charakterystyka

Przemysł cementowy w Polsce obejmuje dwanaście fabryk produkujących cement w pełnym cyklu produkcyjnym, pięć przemiałowni oraz po jednej fabryce cementu białego i glinowego i wytwarza 11 Tg/a.

Przemysł cementowy należy do najszybciej rozwijających się oraz na świecie tzw. sektorów tradycyjnych. Zużycie cementu systematycznie wzrasta od 2 do 5% rocznie. W 2003 r. światowa produkcja cementu wyniosła 1860 Tg. Z prognoz (Tab. 8) wynika, że do roku 2020 krajowe zapotrzebowanie na cement będzie miało charakter dynamiczny, zależny od czynników finansowych (wzrost PKB, nakłady inwestycyjne) oraz rynkowych (ceny cementu, technologie) [17].

Tabela 8. Prognoza zapotrzebowania cementu na rynku krajowym [14]

Zapotrzebowanie	Lata		
	2010	2015	2020
	Tg		
Krajowe	15,5	18,0	18,7
Eksport	1,2	0,8	0,8
Razem	16,7	18,8	19,5

Cement produkuje się metodą suchą, w której materiał do wypalania podawany jest do pieca w postaci mąki surowcowej.

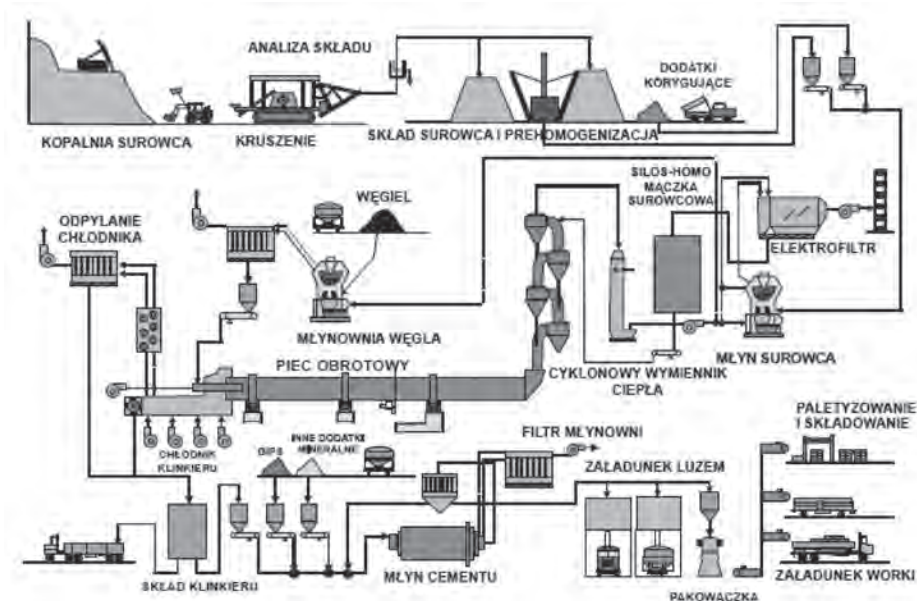
Od kilku lat trwa intensywna modernizacja przemysłu cementowego połączona z eliminowaniem przestarzałych technologii, ograniczeniem zużycia energii elektrycznej w procesach oraz intensyfikacją suchej metody.

6.2.2. Proces technologiczny i emisja zanieczyszczeń powietrza

Proces produkcji cementu (Rys. 4) jest technologicznie dość złożony. Można w nim wyodrębnić następujące operacje technologiczne:

- wydobycie surowców węglanowych,
- przygotowanie mieszanki surowcowej do wypalania,
- wypalanie klinkieru cementowego oraz jego chłodzenie,
- przemiał cementu,
- ekspedycję gotowego produktu.

W Polsce występują bogate złoża wapieni i margli, podstawowych surowców do produkcji klinkieru. Dla potrzeb produkcji cementu wydobywa się rocznie około 19 mln Mg surowców.



Rys. 4. Schemat technologiczny produkcji cementu metodą suchą

Odpowiedni stopień zmielenia mieszanki surowcowej jest nieodzownym warunkiem pomyślnego pod względem technicznym i ekonomicznym przebiegu procesu wytwarzania klinkieru, dlatego też jest to jedna z ważniejszych operacji w całym cyklu technologicznym. Po wstępnym kruszeniu, jakiemu surowce zostają poddane w kamieniołomach, dalsze rozdrabnianie następuje w pionowych młynach rolowo-misowych.

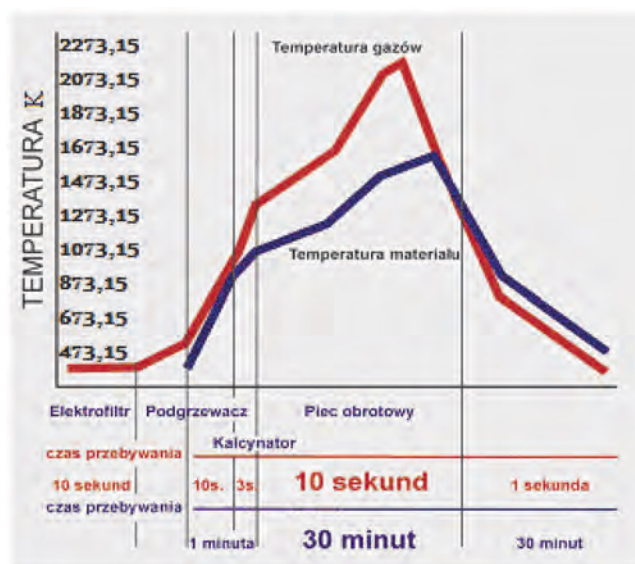
Przygotowana, bardzo drobno zmielona, mąka surowcowa gromadzona jest w silosach, poddawana korekcji składu i homogenizacji. Do kontroli procesu przygotowania zestawu surowcowego stosowane są zautomatyzowane analizatory wykorzystujące metodę rentgenograficznego badania składu chemicznego.

Podstawowa i najbardziej uciążliwa dla środowiska część procesu produkcji cementu przebiega w piecu obrotowym, w którym podczas wielu reakcji i przemian fazowych otrzymywany jest klinkier cementowy.

Obrotowy ruch oraz odchylenie osi geometrycznej od poziomu zapewnia funkcję pieca jako przenośnika strumienia materiału. Piec umożliwia również kompletną obróbkę cieplną mieszanki surowcowej, która po wprowadzeniu do niego przechodzi kolejno następujące etapy:

- ogrzanie do temperatury 973–1073 K (wraz z rozkładem minerałów ilastych),
- rozkład węglanu wapniowego, wstępne reakcje tlenku wapniowego z tlenkami kwaśnymi (tzw. strefa kalcynacji, dekarbonizacji),
- spieczenie materiału prowadzące do ostatecznej syntezy klinkieru [21].

W nowszych konstrukcjach instalacji piecowych podgrzanie mąki następuje w stacjonarnych urządzeniach wymiennikowych, ulokowanych przed krótkim piecem obrotowym. Ich zastosowanie, oprócz poprawy sprawności pieca, spowodowało również istotne zmiany w technologii wypalania, polegające na dwustopniowym opalaniu, czyli wstępnej dekarbonizacji, która pozwala zmniejszyć obciążenie cieplne strefy spiekania, jak również umożliwia zastosowanie w procesie wypalania paliw niskokalorycznych oraz odpadów palnych [3]. Obróbka termiczna mieszanki surowcowej powoduje nie tylko kolejne jej przemiany chemiczne, ale prowadzi również do zmniejszania się ilości i zmian gęstości objętościowej materiału w miarę jego przemieszczania wzdłuż pieca. Czas przebywania oraz rozkład temperatury w piecu obrotowym, zarówno gazu, jak i materiału przedstawiono na Rysunku 5.



Rys. 5. Rozkład temperatury gazów i materiału w piecu obrotowym [4]

Gazy piecowe, po opuszczeniu wymienników cyklonowych i schłodzeniu do temperatury 373 K, zawierają ziarna pyłu o średnicy mniejszej od 10 μm . W cyklonach zatrzymujących ziarna grubsze, następuje wzbogacenie pyłu niesionego strumieniem gazów we frakcje drobne [20]. Najszerze zastosowanie do odpylania pieców obrotowych znalazły elektrofiltry z dwoma lub trzema szeregowo usytuowanymi polami elektrycznymi, wyposażonymi w odrębne układy zasilania i automatyczne sterowanie [1].

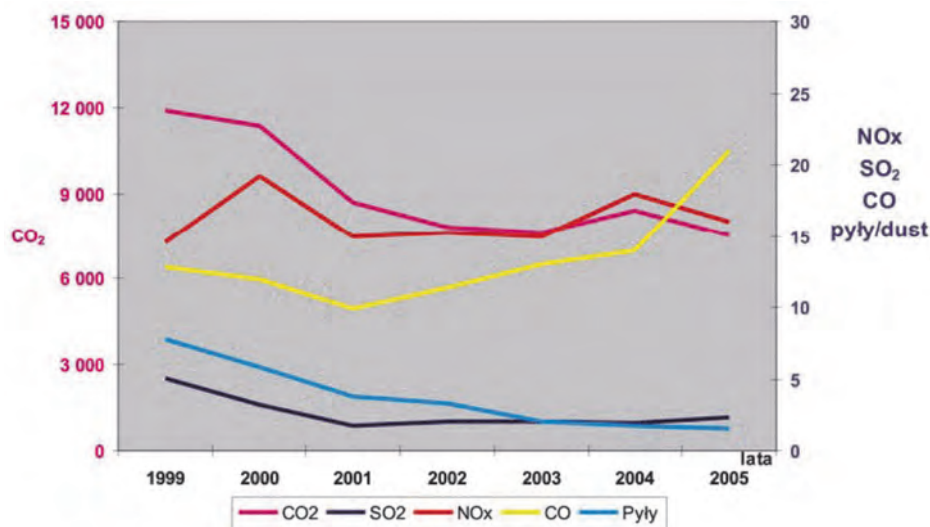
Obok zanieczyszczeń pyłowych skutecznie odpylanych, występuje emisja zanieczyszczeń gazowych. Do głównych zanieczyszczeń należą dwutlenek siarki, tlenki azotu i dwutlenek węgla. Ich emisja jest bezpośrednio związana z wielkością produkcji cementu i efektywnością wykorzystania ciepła na wypalanie klinkieru.

Przemysł cementowy zalicza się do branż przyczyniających się do efektu cieplarnianego, z tym że emisja dwutlenku węgla jest głównie związana z przemianami surowców (węglianów) stosowanych do produkcji.

W procesie spiekania klinkieru cementowego emitowane są oprócz zanieczyszczeń pyłowych i gazowych także pewne ilości metali ciężkich. Ich obecność w surowcach i paliwie powoduje, że z procesu wypalania uchodzi wraz z pyłem szereg toksycznych składników w postaci związków ołowiu, cynku, kadmu, chromu, manganu, niklu i miedzi. Część z tych związków opuszcza proces technologiczny wraz z produktem końcowym, część wytrącana jest w urządzeniach odpylających, a część w postaci par i cząstek stałych emitowana jest do atmosfery. Drobne pyły pochodzące z przemysłu cementowego stanowią dla par metali ośrodki kondensacji. Z tego też względu są one bardziej szkodliwe aniżeli cząstki o znacznie większej średnicy [23].

Ostatnią operację w technologii produkcji cementu stanowi mielenie klinkieru, czyli przetwarzanie brył i grubych ziaren spieku wyprodukowanego w piecu obrotowym w proszek. Mielenie klinkieru przebiega w młynach kulowych zawsze wspólnie z dodatkami, spośród których dominującą rolę odgrywa dwuwodny siarczan wapniowy, wprowadzany do mielenia najczęściej w postaci naturalnego kamienia gipsowego [21]. Młyny cementu z powodu intensywnej wentylacji były do niedawna obok pieców dużym źródłem zapylenia. Obecnie są skutecznie odpylane przy użyciu filtrów workowych.

Ilość zanieczyszczeń pyłowo-gazowych emitowanych z krajowego przemysłu cementowego (w Tg – CO₂, w Gg pozostałe) przedstawiono na Rysunku 6.



Rys. 6. Emisja zanieczyszczeń z przemysłu cementowego w latach 1999–2005 [2]

Globalne podejście do spraw ochrony środowiska nakazujące traktowanie redukcji emisji na równi z celami produkcyjnymi spowodowało istotne zmniejszenie uciążliwości tej gałęzi przemysłu.

6.3. Hutnictwo żelaza i stali

6.3.1. Ogólna charakterystyka

Do połowy ubiegłego wieku rozwój gospodarki uzależniony był od stali i produktów z niej wykonanych. Lata osiemdziesiąte przyniosły załamanie produkcji stali w wielu krajach, wśród nich w Japonii, Francji, Niemczech, Wielkiej Brytanii i w Stanach Zjednoczonych, gdzie osiągnięcia inżynierii materiałowej, takie jak: aluminium, tworzywa sztuczne, kompozyty, stopy glinu i tytanu zaczęły zastępować stal. Równocześnie następował wzrost produkcji stali w krajach szybko rozwijających się: w Chinach, Brazylii, Indiach, RPA i Korei Płd. W 2007 r. światowa produkcja stali surowej wyniosła 1340 Tg, a w Polsce 10,6 Tg.

Polskie huty sprowadzają surowce żelazonośne z zagranicy. W ubiegłej dekadzie ponad 90% tych surowców importowano z krajów byłego ZSRR, obecnie wzrósł udział dostawców z innych krajów. Złom stalowy pochodzi głównie z kraju.

Na świecie, a także w Polsce następuje konsolidacja producentów stali. Ma to na celu obniżenie kosztów produkcji, uzyskanie dostępu do tańszych surowców, postęp techniczny oraz wzbogacenie oferty handlowej.

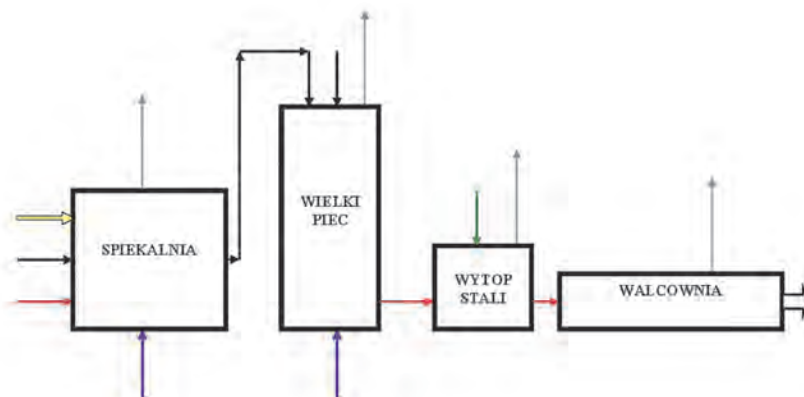
W ostatniej dekadzie stosunki własnościowe w branży hutniczej ulegały gruntownym zmianom. W 2005 r. udział głównych przedsiębiorstw w krajowej produkcji przedstawiały się następująco:

– Mittal Steel	64%,
– CMC Zawiercie SA	13%,
– Celsa Huta Ostrowiec Sp. z o.o.	7%,
– ZPD Huta Stali Częstochowa Sp. z o.o.	6%,
– Arcelor Huta Warszawa Sp. z o.o.	4%,
– Pozostali producenci	6%.

Konsekwencją takiego działania była likwidacja wielu hut, ale te, które przetrwały unowocześniły się i zwiększyły wydajność. W 2002 roku zakończono w Polsce produkcję stali w piecach martenowskich. Obecnie stal produkuje się metodą konwertorowo-tlenową i w piecach elektrycznych.

6.3.2. Procesy technologiczne

W hucie surowcowej stosuje się następujące procesy technologiczne: wytop surówki żelaza, produkcja stali oraz jej obróbka plastyczna, według ogólnego schematu przedstawionego na Rysunku 7.



Legenda:

- koncentrat rudy
- powietrze
- koks
- tlen
- substancje zanieczyszczające powietrze
- spiek
- wapniak
- surowka/stal

Rys 7. Źródła i drogi przenikania zanieczyszczeń w hucie surowcowej

Surówkę żelaza wytapia się w wielkim piecu w wysokotemperaturowym procesie redukcji tlenkiem węgla związków żelaza zawartych w rudach. Surowcami do produkcji surowki żelaza są więc rudy żelaza, koks jako paliwo i reduktor, topniki zasadowe (wapień, magnetyt) lub kwaśne (krzemionka i żużle stalowe) oraz powietrze. Rudy żelaza po wydobywaniu są rozdrabniane, przesiewane, sortowane, następnie poddawane procesom wzbogacania i transportowane do aglomerowni. Tam są suszone, prażone i spiekane na taśmach spiekalniczych wraz ze zmielonym kamieniem wapiennym, dolomitem i koksem. Powstający spiek, po ochłodzeniu, skruszeniu i sortowaniu, kierowany jest do wielkiego pieca wraz z koksem i topnikami. Materiały wsadowe ładuje się do wielkiego pieca od góry, a przez dysze w dolnej jego części wprowadzane jest gorące powietrze. W celu zmniejszenia ilości koksu i podwyższenia wydajności procesu stosuje się dodatki do dmuchu, takie jak paliwa zastępcze (gaz ziemny, olej, miął węglowy), a także tlen. Produktami wielkiego pieca oprócz surowki żelaza są gaz wielkopiecowy i żużel. Gaz wielkopiecowy po oczyszczeniu wykorzystywany jest dla potrzeb energetycznych. Z surowki żelaza z dodatkiem złomu stalowego wytapia się stal, wykorzystując metodę konwertorowo-tlenową do utlenienia i usunięcia niepożądanych składników: węgla C i krzemu. W celu otrzymaniażądanego składu stali

stosuje się materiały stopowe w postaci żelazomanganu, żelazokrzemu i innych. Następnie płynna stal przekazywana jest do procesu ciągłego odlewania stali (COS) i walcowania wlewków.

6.3.3. Emisja pyłu i gazów z instalacji hutniczych

Praca instalacji hutniczych w nieunikniony sposób związana jest z powstawaniem zanieczyszczeń powietrza. Wielkość emisji zależy od rodzaju prowadzonego procesu, stopnia zhermetyzowania procesu oraz stanu technicznego urządzeń instalacji. Procesy metalurgiczne są źródłem przeszło połowy emitowanych zanieczyszczeń pyłowych z produkcyjnych instalacji przemysłowych.

6.3.4. Analiza źródeł i dróg przenikania zanieczyszczeń

Procesy hutnicze są źródłem emisji przede wszystkim pyłów, zawierających metale (Fe, Ni, Zn, Cr, Cd, Pb i in.), a także szkodliwych gazów. Emisja substancji zanieczyszczających obejmuje: procesy przygotowania wsadu do wielkiego pieca (koks, spiek, topniki), proces wielkopiecowy, stalowniczy oraz procesy energetyczne. Wyprażanie kamienia wapiennego powoduje emisję pyłu. Jest to emisja zorganizowana. Procesy energetyczne i spiekania rudy są największym źródłem emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych w hucie. Proces przygotowania rudy jest źródłem emisji pyłu zarówno w czasie składowania, rozdrabniania, suszenia, jak i spiekania, a następnie kruszenia i przesiewania spieku. Do źródeł pylenia należy także mielenie i przesiewanie kamienia wapiennego, dolomitu i koksu. Gazy odlotowe z taśmy spiekalniczej, zawierające oprócz pyłu, gazowe substancje zanieczyszczające: tlenek węgla, tlenki siarki (SO_2 i SO_3), tlenki azotu, chlorki, węglowodory, są po odpyleniu w sposób zorganizowany wprowadzane do powietrza przez wyrzutnię kominową znacznej wysokości.

Proces wielkopiecowy to kolejne źródło emisji pyłu oraz emisji związków siarki: tlenosiarczku węgla, dwutlenku siarki oraz siarkowodoru. Emisja ta ma charakter niezorganizowany i jest związana z nieuniknionymi stratami gazu wielkopiecowego i garowego, odprowadzaniem i utylizacją zużła oraz rozlewaniem surówki. Zasadnicza część pyłu i zanieczyszczeń gazowych zawartych w gazie wielkopiecowym jest zatrzymywana w instalacjach oczyszczania gazu i utylizowana, a oczyszczony gaz jest używany jako gaz opałowy.

Procesowi wytopu stali towarzyszy intensywne wydzielanie się gazów (CO , SO_x , NO_x) i pyłów. Wielkość emisji zanieczyszczeń związana z wytopem stali jest uzależniona od rodzaju stosowanej technologii. Również przy wytopie stali zasadnicza część pyłu i zanieczyszczeń gazowych zawartych w gazie konwertorowym jest zatrzymywana w instalacji oczyszczania gazu i utylizowana, a oczyszczony gaz jest używany jako gaz opałowy.

Wielkość emisji substancji zanieczyszczających z procesu ciągłego odlewania stali (pył, SO_2 , NO_x i CO) jest niższa od emisji z procesu odlewania stali w sposób tradycyjny. Sam proces walcowania jest źródłem emisji towarzyszącej spalaniu mieszaniny gazu wielkopiecowego i koksowniczego stosowanej do opalania pieców grzewczych.

6.3.5. Metody ograniczania emisji zanieczyszczeń do środowiska w procesach hutniczych

Ograniczanie uciążliwości procesów hutniczych polega na ograniczaniu emisji pyłu i gazów poprzez:

- wyłączenie przestarzałych linii produkcyjnych,
- stosowanie surowców o niskiej zawartości siarki,
- zraszanie surowców na składowiskach,
- hermetyzację procesów,
- transport pneumatyczny lub wibracyjny materiałów sypkich,
- stosowanie przenośników taśmowych materiałów wsadowych wielkiego pieca,
- zastosowanie wysoko skutecznych urządzeń odpylających gazy odlotowe, modernizację już istniejących,
- recyrkulację gazów spalinowych,
- wykorzystanie ciepła odpadowego,
- oczyszczanie gazów z dwutlenku siarki,
- dopalanie tlenku węgla lub utylizację gazów konwertorowych,
- zastosowanie ciągłego odlewania stali.

Postęp ekologiczny w hutnictwie stymulują przepisy UE poprzez wytyczne dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) opracowywane przez Techniczne Grupy Robocze, a następnie zatwierdzane przez Komisję Europejską. Dla hutnictwa i produkcji stali sporządzono wytyczne BAT obejmujące następujące procesy:

- prażenie lub spiekanie rud, w tym siarczkowych,
- pierwotny i wtórny wytop surówki żelaza lub stali surowej, w tym ciągłe odlewanie stali o wydajności powyżej 2,5 Mg/h,
- obróbka żelazna i stali (walcowanie na gorąco, kucie, nakładanie powłok metalowych)
- odlewanie stali.

6.4. Przemysł koksowniczy

6.4.1. Ogólna charakterystyka

Produkcja koksu w kraju wynosi rocznie około 9 do 10 Tg. Znaczna część produkcji, około 4 Tg/rok, jest eksportowana. Polska należy do sześciu największych na świecie producentów koksu i posiada ok. 3% udział w jego globalnej produkcji. W Polsce czynnych jest 9 koksowni, a w nich 29 baterii koksowniczych, funkcjonujących w ramach 7 jednostek organizacyjnych. Największe zakłady koksownicze to K. Przyjaźń i K. Zdzeszowice. Ich łączny udział w zdolnościach produkcyjnych polskiego koksownictwa wynosi ok. 60%. Do produkcji koksu wykorzystuje się mieszanki kilku typów węgla (Tab. 9). Na wyprodukowanie Mg koksu zużywa się około 1,3 Mg węglowej mieszanki wsadowej. Oprócz koksu, głównego produktu, koksownictwo dostarcza gaz koksowniczy, węglopochodne i siarkę lub siarczan amonu.

Tabela 9. Typy węgla stosowanego do produkcji koksu

Typ	Charakterystyka	Zastosowanie
Węgiel gazowy	duża wydajność gazu i smoły, znaczna spiekalność	gazownictwo, koksownictwo, wytłewanie
Węgiel gazowo-koksowy	duża wydajność gazu i smoły, dobra spiekalność, średnie ciśnienie rozprężania	gazownictwo, koksownictwo
Węgiel ortokoksowy	typowy węgiel koksowy, średnia zawartość części lotnych, dobra spiekalność, wysokie ciśnienie rozprężania	produkcja koksu metalurgicznego
Węgiel metakoksowy	dobra spiekalność, duże ciśnienie rozprężania	produkcja koksu odlewniczego
Węgiel semikoksowy	mała zawartość części lotnych, słaba spiekalność, średnie ciśnienie rozprężania	w koksownictwie jako dodatek schudzający wsad węglowy

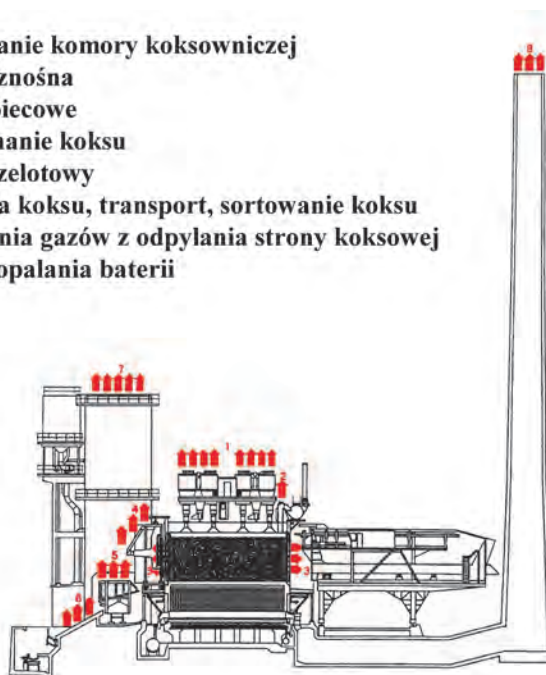
Zgodnie z prognozami światowa produkcja stali będzie dalej rosła, osiągając w 2010 r. ponad 1200 Tg. Spowoduje to wzrost zapotrzebowania na koks. W 2007 r. światowa produkcja koksu wyniosła 580 Tg.

Wzrost popytu na koks i jednocześnie wzrost jego ceny na rynku światowym stanowią impuls modernizacyjny, uzasadniony tym, że instalacje produkujące koks są wyeksploatowane i przestarzałe. Wiele instalacji koksowniczych kwalifikuje się do likwidacji lub przebudowy, a proces ten został przyspieszony przez restrykcyjne przepisy ekologiczne. W związku z tym zmodernizowano K. Zdzeszowice, wybudowano dwie nowe baterie koksownicze w K. Przyjaźń i jedną w K. Radlin. Nowe obiekty należą do najnowocześniejszych w świecie.

6.4.2. Procesy technologiczne wytwarzania koksu

Węgiel koksowy z kopalni jest transportowany do węglowni, gdzie jest rozdrabniany i mieszany w celu uzyskania mieszanki węglowej o odpowiednich parametrach. Bateria koksownicza (piecownia) jest podstawowym oddziałem koksowni (Rys. 8). W baterii ze wsadu węglowego w procesie pirolizy węgla otrzymuje się koks i surowy gaz koksowniczy. Koksowanie węgla jest procesem endotermicznym. Potrzebne ciepło pochodzi ze spalania części gazu, stanowiącego produkt uboczny procesu. Gorący koks jest wypychany z komory baterii koksowniczej, a następnie chłodzony wodą lub gazem inertnym. Integralną częścią technologii produkcji koksu jest ujęcie i przerób węglopochodnych. Przekazywany gaz koksowniczy chłodzony jest wodą amoniakalną. Pierwszym etapem jest kondensacja, w czasie której kondensują cięższe frakcje smoły oraz woda pochodząca z chłodzenia.

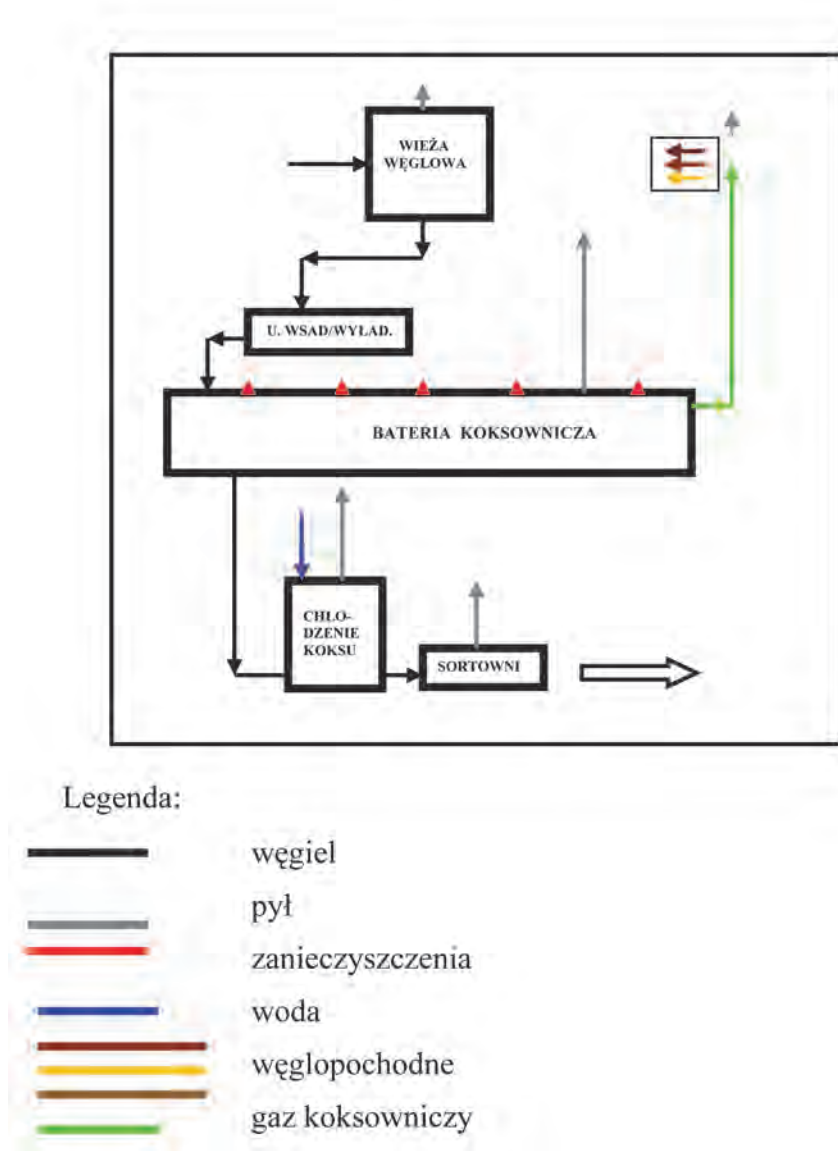
1. Obsadzanie komory koksowniczej
2. Rura wznosząca
3. Drzwi piecowe
4. Wypychanie koksu
5. Wóz przelotowy
6. Zrzutnia koksu, transport, sortowanie koksu
7. Wyrzutnia gazów z odpylania strony koksowej
8. Komin opalania baterii



Rys. 8. Schemat procesu koksowania węgla w baterii koksowniczej

Pozbawiony smoły gaz tłoczony jest do amoniakalni, w celu usunięcia amoniaku, a następnie do benzolowni, gdzie następuje wymywanie benzolu z gazu. Zasiarczony gaz koksowniczy po odzyskaniu z niego węglopochodnych jest kierowany do procesu odsiarczania w celu oczyszczenia z siarkowodoru. Przeważnie połowa oczyszczonego gazu jest kierowana do opalania baterii koksowniczych, pozostała część gazu może być wykorzystywana w koksowni

do produkcji ciepła lub pary potrzebnej w procesie przerobu węglpochodnych, bądź też jest sprzedawana.



Rys. 9. Źródła i drogi przenikania zanieczyszczeń w koksowni

Produkcję koksu można zaliczyć do procesów technologicznych najbardziej zanieczyszczających środowisko. Funkcjonowanie koksowni jest źródłem przede wszystkim emisji niezorganizowanej zanieczyszczeń pyłowych oraz gazowych. Największa ilościowo emisja zanieczyszczeń pochodzi z baterii koksowniczych i

stanowi 75 – 95% całkowitej emisji pyłowo-gazowej. Zasadniczą przyczyną tego stanu rzeczy jest brak możliwości zhermetyzowania procesu technologicznego w baterii koksowniczej.

Wpływ na atmosferę ma również proces opalania baterii koksowniczych (ok. 45% emisji ogółem), koksowanie wsadu węglowego (ok. 20% emisji ogółem) oraz mokre chłodzenie koksu (ok. 15% emisji ogółem). Do zanieczyszczeń powietrza występujących w największych ilościach należą: pył, ditlenek siarki, tlenek węgla, tlenki azotu i węglowodory (Rys. 9).

6.4.3. Metody ograniczania emisji zanieczyszczeń w koksownictwie

W ostatnich latach koksownie zrealizowały szereg przedsięwzięć proekologicznych, przez co nastąpił duży postęp w zakresie ochrony środowiska. Aktualnie stosowane w Polsce rozwiązania techniczno-technologiczne oraz organizacyjne nie odbiegają od stosowanych w nowych koksowniach zagranicznych. Do rozwiązań tych należą:

- instalacje odciągowo-odpylające w węglowni,
- hydroinżekcja gazów podczas obsadzania komór baterii koksowniczej,
- tzw. „rury przerzutowe” gazów obsadowych,
- hydrauliczne zamknięcie pokryw rur odciągowych,
- mechaniczne urządzenia do czyszczenia ram i drzwi piecowych,
- odpylanie strony koksowej baterii,
- stosowanie kurtyn wodnych w mokrej metodzie chłodzenia koksu w celu ograniczenia emisji pyłu,
- stosowanie wkładek konfuzorowych w wieżach gaśniczych,
- metoda suchego chłodzenia koksu,
- hermetyzacja głównych węzłów technologicznych, obiegów chłodniczych i zbiorników magazynowych na wydziale węglopochodnych oraz instalacja urządzeń odciągowych,
- odsiarczanie gazu koksowniczego metodą amoniakalną i katalityczno-sodową,
- katalityczny rozkład amoniaku,
- w zakresie uzdatniania wód procesowych stosowanie oczyszczania mechanicznego, ekstrakcyjnej i biologicznej degradacji fenoli oraz rozkład nielotnych soli amonowych z parowym odpędzaniem amoniaku do gazu koksowniczego,
- zainstalowanie urządzeń mieszalniczych pozwalających na utylizowanie całości powstających odpadów organicznych jako dodatków do wsadu węglowego [7].

7. Założenia pracy

Jan Koniecznyński

Wobec braku aktualnej charakterystyki zanieczyszczeń pyłowych oraz wskaźników emisji pyłu z głównych źródeł stacjonarnych, na wzór tych, jakie w Stanach Zjednoczonych opracowała i wprowadziła U.S. Environmental Protection Agency, zachodzi potrzeba opracowania takiej charakterystyki i wskaźników emisji dla instalacji emitujących pył w zakładach należących do branż, które po modernizacji i restrukturyzacji zachowały trwałe miejsce w gospodarce narodowej. Są to energetyka zawodowa i komunalna spalająca węgiel kamienny i brunatny, hutnictwo żelaza i stali, koksownictwo i przemysł cementowy.

Wcześniejsze krajowe opracowania odnoszące się do tych problemów są już nieaktualne. Dezaktualizacja danych wynika z przemian restrukturyzacyjnych w gospodarce, dokonanego postępu technologicznego i zmiany bazy surowcowej. Przykładami dokonanych zmian mogą być:

- w energetyce: lepsze gatunki węgla, niskoemisyjne techniki spalania, odsiarczanie spalin, wysokosprawne elektrofiltry,
- w hutnictwie żelaza i stali: zmiana bazy surowcowej, likwidacja przestarzałych obiektów produkcyjnych, powszechne stosowanie procesu konwertorowego, ciągłe odlewanie stali, większa skuteczność odpylania,
- w koksownictwie: likwidacja przestarzałych obiektów produkcyjnych, lepsza hermetyzacja baterii koksowniczych, odpylanie gazów, suche chłodzenie koksu,
- w przemyśle cementowym: powszechne stosowanie suchej metody produkcji, częściowe zastąpienie węgla paliwem z odpadów, większa skuteczność odpylania.

Założono, że ocena emitowanego pyłu, a zwłaszcza jego składu ziarnowego i wyznaczenie wskaźników emisji pyłu będzie przeprowadzona w wyniku pomiarów i badań na wybranych, reprezentatywnych instalacjach poprzez pobór i analizy próbek pyłu pobranego w trakcie przemysłowych procesów technologicznych realizowanych w pełnej skali w instalacjach produkcyjnych.

8. Cel i zakres badań

Jan Koniecznyński, Bogusław Komosiński

Celem naukowym projektu jest poznanie składu ziarnowego, morfologii i składu chemicznego pyłu emitowanego z głównych grup instalacji w aspekcie oceny wpływu emisji pyłu respirabilnego na zanieczyszczenie powietrza i zagrożenie ludności w aglomeracjach miejsko-przemysłowych w Polsce. Towarzyszą mu cele użytkowe: opracowanie metodyki badania właściwości emitowanego pyłu, ocena skuteczności przedziałowej istniejących instalacji odpylających oraz wyznaczenie wskaźników emisji pyłu PM_{10} i $PM_{2,5}$ umożliwiających oszacowanie emisji pyłu respirabilnego z instalacji projektowanych oraz dobór metod obniżenia nadmiernej emisji pyłu.

Zakres badań obejmuje:

- energetykę zawodową spalającą węgiel kamienny i brunatny w kotłach pyłowych,
- energetykę komunalną spalającą węgiel kamienny w kotłach pyłowych i w kotłach z rusztem mechanicznym,
- hutnictwo żelaza i stali (główne węzły produkcyjne w hucie surowcowej: spiekalnia, wapniarnia i ciepłownia),
- koksownictwo (główne węzły produkcyjne: obsadzanie i rozładunek komór, opalanie baterii, suche i mokre chłodzenie koksu),
- przemysł cementowy (wypalanie klinkieru).

9. Wybór obiektów i ich charakterystyka

Bogusław Komosiński, Barbara Mathews

9.1. Przedsiębiorstwo Energetyki Ciepłej Gliwice, Zakład Ciepłny nr 1

Ciepłownia Gliwice, o łącznej mocy 360 MW, stanowi główne źródło ciepła dla miejskiego systemu ciepłowniczego, dostarczając odbiorcom na terenie miasta Gliwic energii cieplnej w wodzie grzewczej:

- dla potrzeb grzewczych oraz przygotowania ciepłej wody użytkowej (c.o. i c.w.u.), w sezonie zimowym,
- dla potrzeb ciepłej wody użytkowej (c.w.u.), w sezonie letnim.

Głównymi obiektami Ciepłowni Gliwice są:

1. Kotłownia składająca się z trzech kotłów WP 70,
2. Kotłownia składająca się z czterech kotłów WR 25.

W ostatnich latach przeprowadzono m.in. następujące modernizacje związane z ochroną powietrza:

- zabudowę instalacji spalania niskoemisyjnego NO_x na kotłach WP 70,
- zabudowę za kotłami WP 70 nr 1, 2, 3 oraz WR 25 nr 1 i 3 nowoczesnych elektrofiltrów, zapewniających stężenie pyłu poniżej 50 mg/m^3 za odpyłaniem.

9.1.1. Kotły WR 25

Przeprowadzono pomiary w trzech zmodernizowanych kotłach WR-25. Są to kotły wodne, z wymuszonym przepływem wody, z ekranami szczelnymi oraz wzdłużnie opletwionymi węzownikami pęczka konwekcyjnego, opalane węglem kamiennym, spalany na ruszcie.

Kotły WR 25, produkcji Sefako SA cechują się następującymi parametrami:

typ kotła:	z przepływem wymuszonym,
rodzaj paleniska:	rusztowe,
moc:	32 MW,
temperatura wody wlot/wylot:	70/150°C,
ciśnienie wody wlot/wylot:	2,15/1,9 MPa,
sprawność kotła:	82%,

rodzaj paliwa:	węgiel kamienny,
urządzenie odpylające:	elektrofiltr.

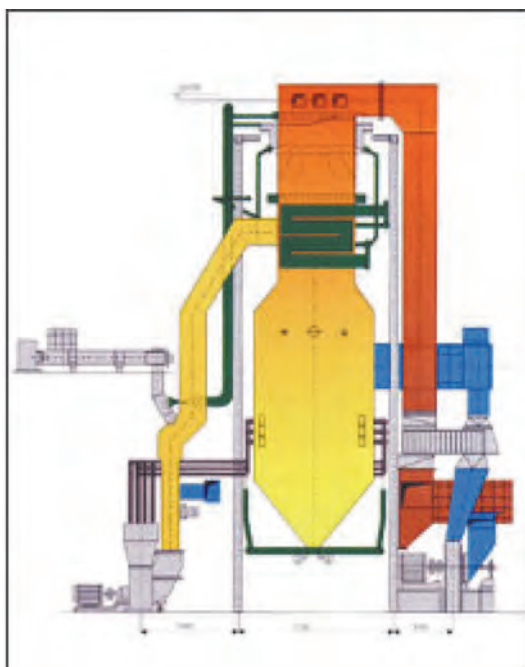
9.1.2 Ocena emisji pyłu

Ocenę emisji pyłu w wyniku spalania paliw w kotle WR 25 przeprowadzono mierząc ilość i skład pyłu przenikającego poprzez instalację odpylania, kanały odpylonych spalin i wyrzutnie kominowe do atmosfery.

9.1.3 Kotły WP 70

Pomiary przeprowadzono w trzech kotłach wodnych WP 70, opalanych węglem kamiennym. Kotły WP 70 (Rys. 10), produkcji Rafako SA cechują się następującymi parametrami:

typ kotła:	z przepływem wymuszonym,
rodzaj paleniska:	tangencjalne,
moc:	81 MW,
temperatura wody wlot/wylot:	70/155°C,
ciśnienie wody wlot/wylot:	2,5 MPa,
sprawność kotła:	84%,
rodzaj paliwa:	węgiel kamienny,
urządzenie odpylające:	elektrofiltr.



Rys. 10. Schemat kotła WP 70

9.1.4. Ocena emisji pyłu

Ocenę emisji pyłu w wyniku spalania paliw w kotle WP 70 przeprowadzono mierząc ilość i skład pyłu przenikającego poprzez instalację odpylania, kanały odpylonych spalin i wyrzutnie kominowe do atmosfery.

9.2. Elektrownia Opole

BOT Elektrownia Opole eksploatuje obecnie cztery bloki energetyczne (z planowanych pierwotnie sześciu) opalane węglem kamiennym o łącznej mocy 1492 MW (386 MW + 383 MW + 370 MW + 380 MW). Bloki oddawane były do eksploatacji w latach 1993–1997. Elektrownia Opole jest kompleksowo wyposażona w stosowane już w trakcie jej budowy urządzenia ochrony środowiska, spełniające wymagania prawa polskiego i unijnego.

9.2.1. Kocioł BP 1150

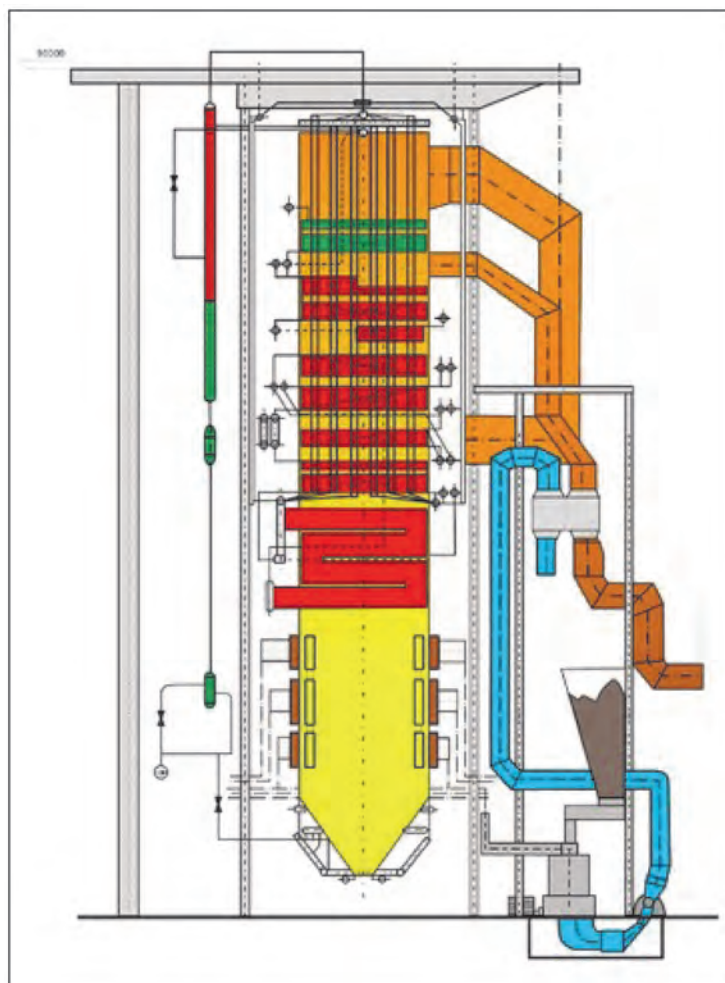
W PGE Elektrowni Opole SA główne wyposażenie technologiczne bloków stanowią kotły BP 1150 (Rys. 11).

Podstawowe parametry kotła:

typ kotła:	przepływowy BP 1150,
rodzaj paleniska:	tangencjalne,
moc kotła:	380 MW,
maks. wydajność:	320 kg/s,
temperatura pary świeżej wylot:	540°C,
ciśnienie pary świeżej wylot:	18,3 MPa,
temperatura pary wtórnej wlot/wylot:	335/540°C,
ciśnienie pary wtórnej-wylot:	4,2 MPa,
temperatura wody zasilającej:	255°C,
rodzaj paliwa:	węgiel kamienny.

Każdy z bloków energetycznych wyposażony jest w komplet urządzeń chroniących atmosferę. W jego skład wchodzi:

- instalacje odpylania spalin z elektrofiltrami dwusekcyjnymi, trzystrefowymi, o osiągalnej skuteczności odpylania 99,8% (przy gwarantowanej 99,5%),
- instalacje odsiarczania spalin metodą moką wapienno-gipsową według technologii niemieckiej firmy Saarberg-Hölter-Lurgi. Instalacje osiągają eksploatacyjną skuteczność odsiarczania 95% (przy gwarantowanej 92%). Zastosowana technologia odsiarczania spalin zapewnia również częściowe usunięcie ze spalin metali ciężkich oraz całkowite usunięcie chlorowodoru i fluorowodoru,



Rys. 11. Schemat kotła BP 1150

- instalacje do redukcji tlenków azotu w procesie spalania poprzez zastosowanie niskoemisyjnych palników, obniżenie nadmiaru powietrza w procesie spalania, zróżnicowanie doprowadzania pyłu węgla do dysz palnika oraz właściwy przemiał węgla. Łączny stopień redukcji emisji tlenków azotu w stosunku do typowych kotłów pyłowych z suchym odprowadzaniem żużla wynosi około 50%.

9.2.2. Ocena emisji pyłu

Ocenę emisji pyłu w wyniku spalania paliw w kotle BP 1150 przeprowadzono mierząc ilość i skład pyłu przenikającego poprzez instalację odpylania i odsiarczania, kanały odpylonych spalin i wyrzutnię kominową do atmosfery.

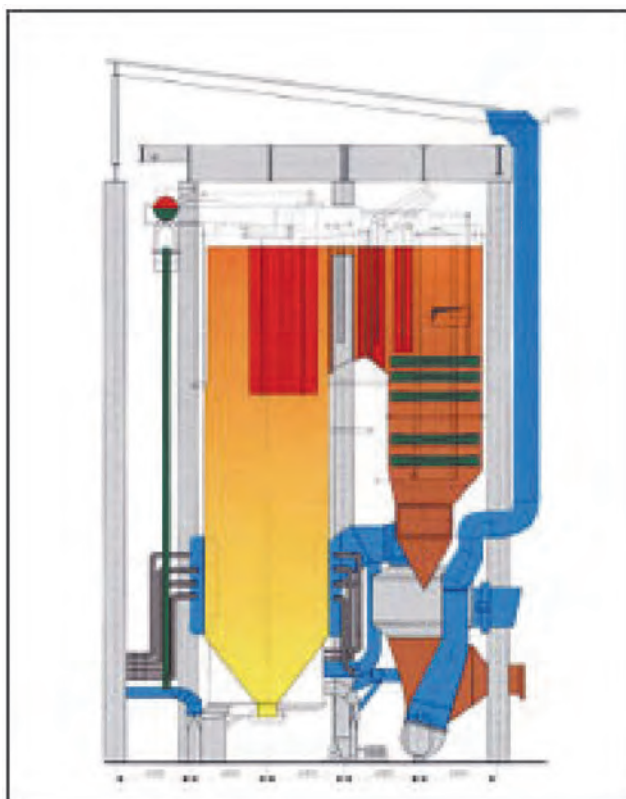
9.3. Elektrownia Siersza

Elektrownia Siersza jest elektrownią zawodową, kondensacyjną o obiegu zamkniętym, z członem ciepłowniczym, opalaną węglem kamiennym i mułem węglowym.

Zgodnie z założeniami miała to być elektrownia systemowa, wyposażona w 6 bloków o łącznej mocy zainstalowanej 740 MW. W latach dziewięćdziesiątych przeprowadzono gruntowną modernizację całej elektrowni w celu spełnienia wymagań techniczno-ekologicznych przez następne 20 lat. Dwa najstarsze bloki zastąpiono nowoczesnymi zespołami kotłów fluidalnych, elektrofiltrów i turbin. Głębokiej modernizacji poddano również pozostałe bloki nr 3, 4, 5 i 6 z kotłami OP 380 (Rys. 12). Aktualnie moc elektrowni wynosi 813 MW.

9.3.1 Kocioł OP 380

W El. Siersza pomiary i badania przeprowadzono na zmodernizowanym kotle OP 380 (Rys. 12), wyposażonym w instalację odsiarczania spalin.



Rys. 12. Schemat kotła OP 380

Podstawowe parametry kotła:

typ kotła:	z naturalną cyrkulacją,
rodzaj paleniska:	tangencjalne,
moc znamionowa	303,7 MW _t ,
maks. wydajność:	105,6 kg/s,
temperatura pary świeżej, wylot:	540°C,
ciśnienie pary świeżej, wylot:	13,9 MPa,
temperatura pary wtórnej, wylot:	540°C,
ciśnienie pary wtórnej, wylot:	2,65 MPa,
temperatura wody zasilającej:	227°C,
sprawność kotła:	91%,
rodzaj paliwa:	węgiel kamienny.

9.3.2. Instalacja Odsiarczania Spalin z bloków nr 3 i 6

W celu zmniejszenia obciążenia środowiska naturalnego wybudowana została przez RAFAKO instalacja odsiarczania spalin (IOS) metodą półsuchą, technologią Geesi Anhydro.

Spaliny z kotła o temperaturze ok. 150°C kierowane są poprzez istniejący elektrofiltr do absorbera, w którym następuje odsiarczanie spalin mlekiem wapiennym, rozpylonym przez atomizer. Powstaje suchy drobnoziarnisty produkt, którego większe cząstki są usuwane z leja absorbera, natomiast mniejsze są unoszone wraz ze spalinami i usuwane w filtrze tkaninowym. Zastosowanie w instalacji podwójnego systemu odpylania spalin (spaliny surowe przed IOS w elektrofiltrze, spaliny odsiarczone po IOS w filtrze tkaninowym) umożliwia skuteczną separację popiołu lotnego od produktu powstałego podczas procesu odsiarczania.

Dane techniczne instalacji odsiarczania:

- przepustowość instalacji – 538160 m³_u spalin,
- sprawność odsiarczania spalin – minimum 87%,
- stężenie pyłu w spalinach odprowadzanych do komina – poniżej 50 mg/m³_u,
- temperatura spalin odprowadzanych do komina – nie mniej niż 95°C,
- dyspozycyjność roczna instalacji – nie mniej niż 97%.

9.3.3. Ocena emisji pyłu

Ocenę emisji pyłu w wyniku spalania paliw w kotle OP 380 przeprowadzono mierząc ilość i skład pyłu przenikającego poprzez instalację odpylania, kanały odpylonych spalin i wyrzutnię kominową do atmosfery.

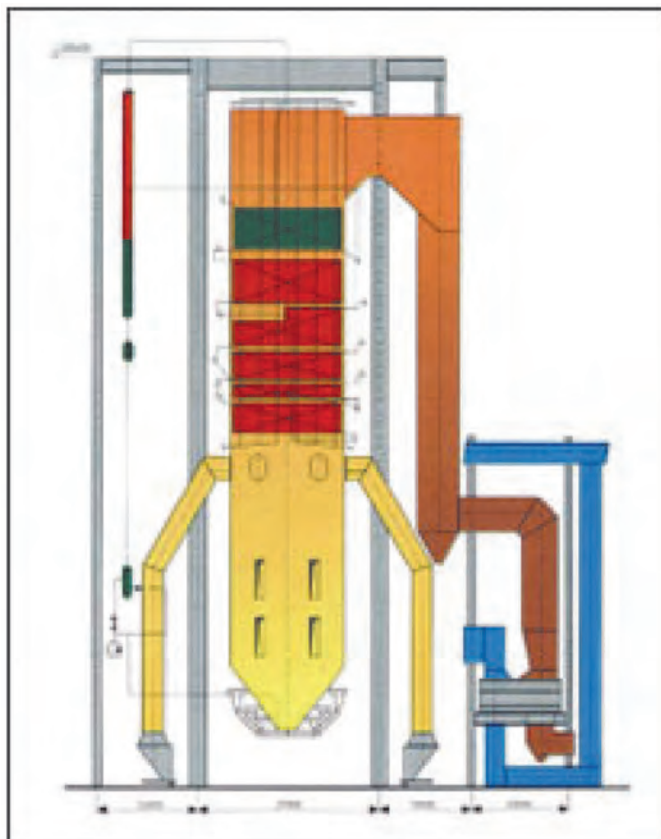
9.4. Elektrownia Belchatów

W BOT Elektrowni Belchatów SA o łącznej mocy 4320 MW jest zainstalowanych 12 bloków energetycznych o mocy 360 MW każdy. Podstawowymi urządzeniami bloków są kotły parowe BB 1150, turbiny 18K370 i generatory GTHW360. Roczna produkcja energii wynosi przeciętnie 27-28 TWh, co stanowi ponad 20% produkcji krajowej.

9.4.1. Kocioł BB 1150

Kocioł BB 1150 (Rys.13), na którym przeprowadzono badania i pomiary, zaprojektowano i wykonano w Raciborskiej Fabryce Kotłów RAFAKO-Racibórz przy współpracy z firmami SULZER i EVT.

Jest to wieżowy, wiszący, jednociągowy, bezwalczakowy kocioł pracujący przy ciśnieniu podkrytycznym, o wspomaganym przepływie wody przez parownik, opalany węglem brunatnym o wartości opałowej 8 MJ/kg.



Rys. 13. Schemat kotła BB 1150

Podstawowe parametry kotła:

typ kotła:	przepływowy,
rodzaj paleniska:	tangencjalne,
wydajność WMT:	1150 Mg/h,
wydajność cieplna:	750 Gcal/h,
ciśnienie pary:	18,6 MPa,
temperatura pary świeżej:	540°C,
ciśnienie pary wtórnej:	4,5 MPa,
temperatura pary wtórnej:	540°C,
sprawność przy WMT:	88%,
rodzaj paliwa:	węgiel brunatny.

W elektrowni działają elektrofiltry osiągające stałą średnią skuteczność odpylania na poziomie około 99,6%.

W roku 1990 podjęto decyzję o rozpoczęciu budowy pierwszej w Polsce Instalacji Odsiarczania Spalin (IOS) metodą moką wapniakową z produkcją gipsu. Przekazanie w 2007 roku do eksploatacji dziewiątej i dziesiątej instalacji, zakończyło proces inwestycyjny odsiarczania wszystkich bloków elektrowni. Średnia skuteczność odsiarczania wszystkich instalacji wynosi 94%. Odsiarczone spaliny nie są podgrzewane, co powoduje bardzo dużą wilgotność spalin.

9.4.2. Ocena emisji pyłu

Ocenę emisji pyłu w wyniku spalania paliw w kotle BB 1150 przeprowadzono mierząc ilość i skład pyłu przenikającego poprzez instalację odpylania i odsiarczania, kanały odpylonych spalin i wyrzutnię kominową do atmosfery.

9.5. Elektrociepłownia EC Nowa Sp. z o.o.

Wyodrębniona ze struktury dawnej Huty Katowice SA elektrociepłownia EC Nowa Sp. z o. o. wytwarza następujące produkty:

- energię elektryczną dla potrzeb własnych i odbiorców zewnętrznych,
- ciepło do ogrzewania oraz przygotowania ciepłej wody użytkowej dla PEC Dąbrowa Górnicza,
- ciepło do ogrzewania dla ArcelorMittal Poland SA Oddział w Dąbrowie Górniczej,
- ciepłą wodę użytkową dla ArcelorMittal Poland SA Oddział w Dąbrowie Górniczej,
- parę 0,8 MPa oraz 3 MPa do technologii dla ArcelorMittal Poland SA Oddział w Dąbrowie Górniczej,
- wodę zdemineralizowaną i zmiękczoną dla potrzeb własnych oraz Arcelor-Mittal Poland SA Oddział w Dąbrowie Górniczej,

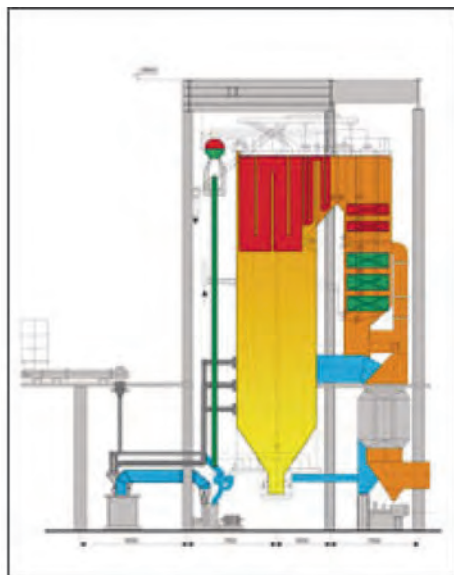
- wodę chłodzącą dla potrzeb własnych oraz odbiorców zewnętrznych,
- dmuch wielkopiecowy (sprężone powietrze wzbogacone w tlen wykorzystywane w procesie wielkopiecowym),
- powietrze sprężone dla bloków rozdziału powietrza.

W strukturze Spółki zostały wydzielone podstawowe jednostki organizacyjne biorące udział w procesie produkcyjnym:

- oddział kotłowy,
- oddział maszynowy,
- oddział gospodarki wodnej.

9.5.1 Kocioł OPG 230

W oddziale kotłowym zainstalowano 5 kotłów parowych OP 230 (Rys.14) opalanych pyłem węglowym oraz mieszaniną gazów odpadowych pochodzących z procesów hutniczych (gaz wielkopiecowy, konwertyrowy oraz koksowniczy) i 1 kocioł parowy OPG 430 opalany pyłem węglowym oraz mieszaniną gazów odpadowych z procesów hutniczych.



Rys. 14. Schemat kotła OPG 230

Podstawowe parametry kotła:

typ kotła:

z naturalną cyrkulacją,

rodzaj paleniska:

tangencjalne,

maks. wydajność:

64 kg/s,

temperatura pary świeżej wylot:

540°C,

ciśnienie pary świeżej wylot:

13,5 MPa,

temperatura wody zasilającej:	200°C,
sprawność kotła:	89%.

Od początku istnienia Spółki do roku 2004 realizowany był program modernizacji procesu spalania we wszystkich kotłach parowych w celu ograniczenia emisji NO_x . Przy każdym remoncie kapitalnym kotła wykonywany jest jednocześnie remont urządzeń odpylających i transportu popiołu. Remonty elektrofiltrów mają na celu odtworzenie ich skuteczności do wartości zbliżonych do projektowych. Normy emisji zanieczyszczeń nie są przekraczane. Środkiem zapobiegającym nadmiernej emisji zanieczyszczeń do atmosfery stosowanym przez EC jest spalanie węgla wzbogaconego o niskiej zawartości popiołu i siarki, modernizacja procesu technologicznego, zmierzająca do zmniejszenia emisji NO_x , zastosowanie skutecznych elektrofiltrów, a także system ciągłego pomiaru emisji pyłu i gazów do atmosfery, który pozwala na bieżące monitorowanie i sterowanie procesem spalania.

9.5.2 Ocena emisji pyłu

Ocenę emisji pyłu w wyniku spalania paliw w kotle OPG 230 przeprowadzono mierząc ilość i skład pyłu przenikającego poprzez instalację odpylania, kanały odpylonych spalin i wyrzutnię kominową do atmosfery.

9.6. Koksownia Przyjaźń

9.6.1. Instalacje koksownicze wybrane do przeprowadzenia badań

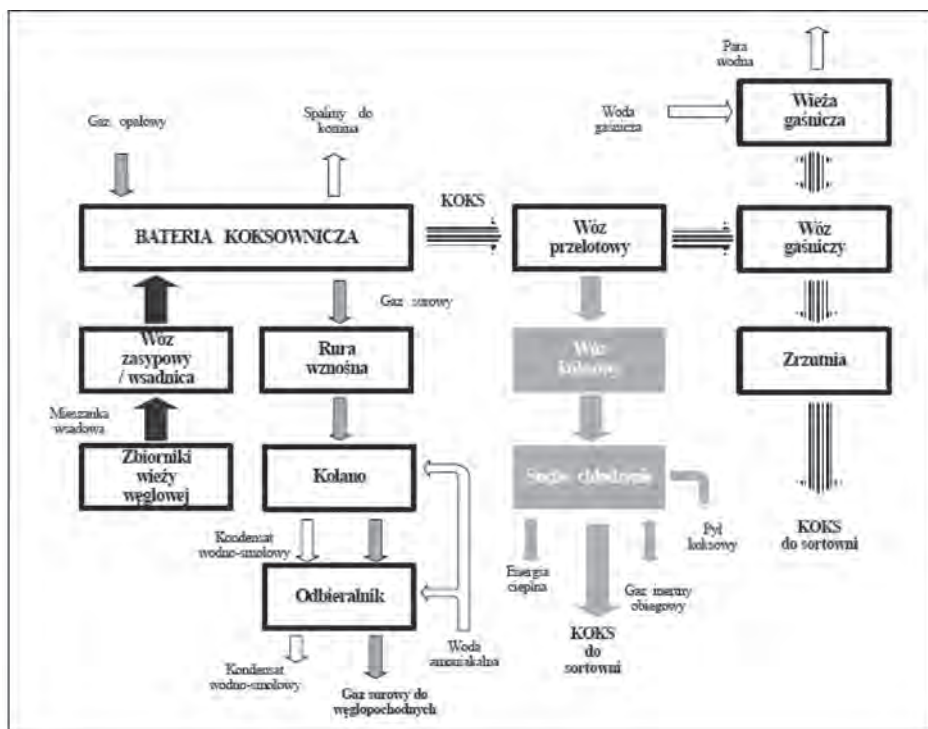
Analiza dróg przenikania pyłu do powietrza atmosferycznego z koksowni prowadzi do wniosku, że istotne obciążenie środowiska w Koksowni Przyjaźń pochodzą z:

- opalania baterii koksowniczej, które powoduje emisję spalin ze spalania oczyszczonego gazu koksowniczego,
- rozładunku komór koksowniczych powodującego intensywną emisję pyłu i gazu, wydatnie ograniczoną przez zastosowanie odciagu miejscowego i instalacji odpylania za pomocą filtru workowego.

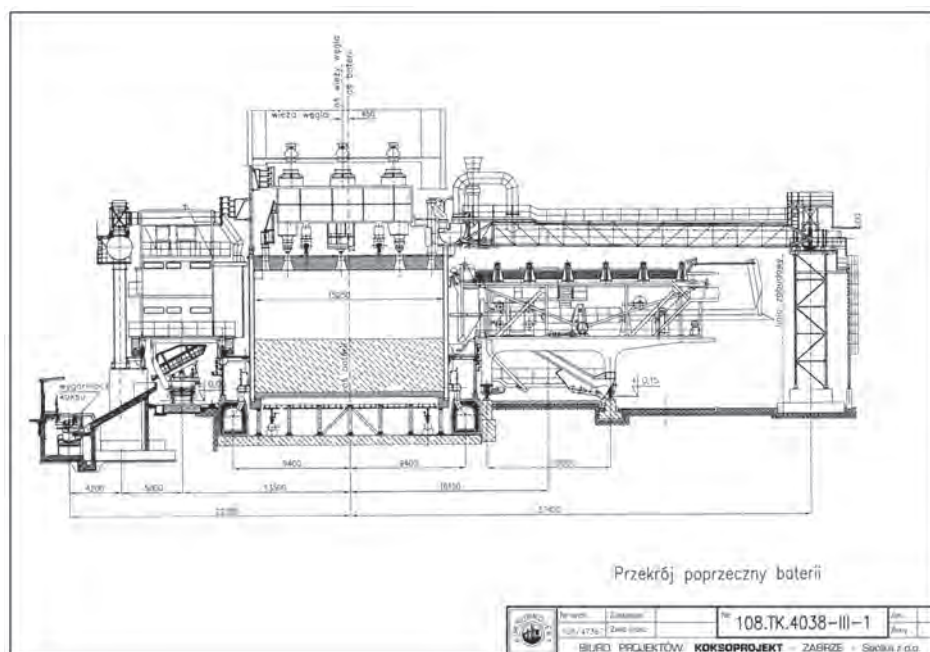
W związku z tym głównym obiektem badań była najnowsza bateria koksownicza nr 5, w której zastosowano najnowsze rozwiązania technologiczne i konstrukcyjne. Bateria koksownicza nr 5, poza zastosowaniem nowej generacji kształtek materiałów ogniotrwałych i nowej konstrukcji masywu ceramicznego, została wyposażona w pełni zautomatyzowany zespół maszyn piecowych i zsynchronizowane sterowanie procesem produkcyjnym. Szczególny nacisk w procesie projektowania położono na rozwiązania techniczno-technologiczne związane z następującymi procesami i operacjami technologicznymi:

- obsadzanie komór koksowniczych,
- proces koksowania wsadu,
- proces opalania baterii koksowniczej,
- operacja wypychania koksu,
- operacja mokrego chłodzenia koksu.

Proces technologiczny koksowania węgla został przedstawiony na Rys. 15, na Rys.16 pokazano przekrój poprzeczny baterii koksowniczej, a na Rys. 17 widok ogólny tej baterii.



Rys. 15. Schemat procesu technologicznego w piecowi



Rys.16. Przekrój poprzeczny baterii koksowniczej



Rys. 17. Widok ogólny baterii koksowniczej nr 5 w K. Przyjaźń

9.6.2. Bateria koksownicza nr 5

Masyw ceramiczny baterii koksowniczej nr 5 składa się z dwóch bloków, rozdzielonych przyczółkiem środkowym. Blok zawiera 38 komór koksowych, a bateria łącznie 76 komór. Bateria produkuje:

- dobowo 1900 Mg, a rocznie 700 tys. Mg suchego koksu hutniczego,
- dobowo 890 tys. m_u^3 , a rocznie 325 mln m_u^3 surowego gazu koksowniczego.

Komora koksowa została przystosowana do napełniania systemem zasypowym. Charakteryzuje ją zbieżność ścian, która wynosi 50 mm oraz pięć otworów w stropie. Trzy przeznaczone są do zasypywania mieszanki węglowej, jeden po stronie maszynowej dla odbioru gazu surowego i jeden po stronie koksowej do przerzutu gazów obsadowych. Ściana grzewcza została podzielona na 30 kanałów grzewczych, tworzących 15 ciągów bliźniaczych. W każdym ciągu bliźniaczym znajduje się górne okno przewalowe oraz dwa dolne okna recyrkulacyjne. Regeneratory do odzysku ciepła spalin, usytuowane są prostopadle do osi baterii, dzielone na sekcje, wypełnione kształtkami typu rusztowego. Pod każdą sekcją znajduje się regulowany ruszt rozdzielczy. Pod regeneratorem przebiega kanał tokowy dzielony w osi systemu grzewczego.

Bateria nr 5 została przystosowana do opalania gazem koksowniczym z tzw. dolnym doprowadzeniem gazu poprzez płytę dyszową do palników w ścianach grzewczych. Odprowadzenie spalin następuje poprzez kolektory usytuowane po obu stronach baterii. Kanały spalinowe przeprowadzone są z rejonu przyczółka środkowego na stronę maszynową i podłączone do czopucha komina. Na rysunku 16 przedstawiono przekrój poprzeczny baterii koksowniczej.

9.6.3. Instalacja odpylania strony koksowej i maszynowej baterii nr 5

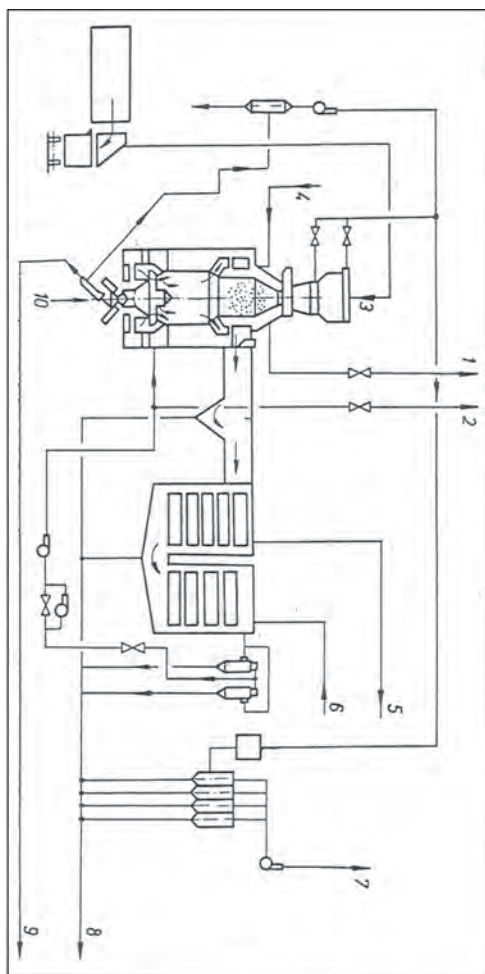
Aby ograniczyć emisję zanieczyszczeń w trakcie opróżniania komór koksowniczych zastosowano specjalną instalację. Instalacja odpylania strony koksowej (Rys. 18) zabudowana jest w formie okapu z wyciągiem i ustawiana jest każdorazowo przed wypychaniem koksu nad wozem przelotowym. Odciągane gazy przechodzą najpierw przez odpylnik statyczny, a następnie przez filtr workowy.



Rys. 18. Wóz przelotowy z kapturem

9.6.4. Instalacja suchego chłodzenia koksu

Instalacja suchego chłodzenia koksu, typu Giprokoks (Rys. 19), składa się z komory chłodzenia o objętości 250 m^3 . Objętość komór wstępnych wynosi 100 m^3 . Wydajność projektowa jednej komory suchego chłodzenia wynosi od 48 do 52 Mg koksu/h, ale w rzeczywistości nie przekracza 40 Mg koksu/h. Średni skład gazu nadmiarowego jest następujący: 14% CO_2 , 7,9% CO , 2,0% H_2 , 74,3% N_2 i 1,8% O_2 . Gaz ten aktualnie jest spalany z gazem koksowniczym w kotle energetycznym.



Rys. 19. Schemat instalacji suchego chłodzenia koksu

1 – awaryjne odprowadzenie gazu, 2 – gaz nadmiarowy, 3 – kokas gorący, 4 – powietrze z otoczenia, 5 – para wodna, 6 – woda zasilająca, 7 – odprowadzenie gazu oczyszczonego z układu odpylania do atmosfery, 8 – pył koksowy, 9 – kokas ochłodzony, 10 – azot

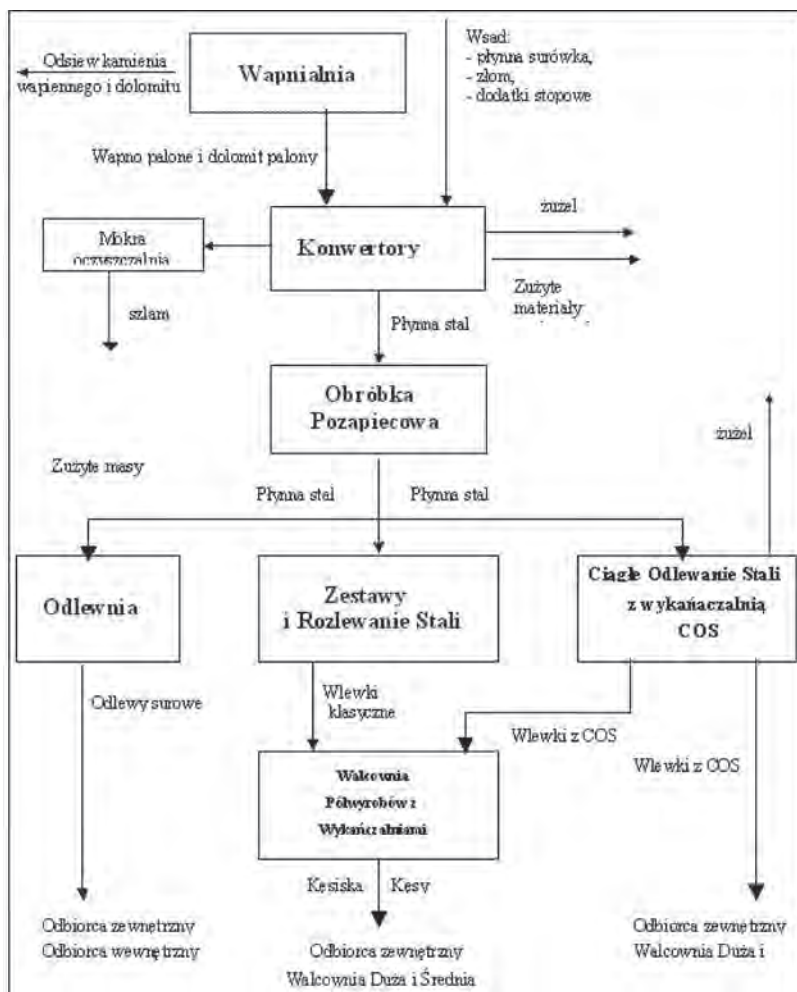
9.6.5. Ocena emisji pyłu

Ocenę emisji pyłu z instalacji koksowniczej w Koksowni Przyjaźń przeprowadzono w baterii koksowniczej mierząc ilość i skład pyłu przenikającego poprzez instalacje odpylania strony koksowej oraz przenikającego z opalania baterii poprzez kanały spalin i wyrzutnię kominową do atmosfery.

9.7. ArcelorMittal Poland SA oddział w Dąbrowie Górniczej (dawna Huta Katowice)

9.7.1. Struktura Huty

Huta jest typową hutą surowcową i ma dominującą pozycję w Polsce. Produkuje stal i półwyroby według ogólnego schematu technologicznego przedstawionego na Rysunku 20.



Rys. 20. Schemat produkcji stali i półwyrobów

W skład huty wchodzi trzy główne Zakłady.

Zakład Wielkopiecowy

W skład Zakładu Wielkopiecowego wchodzi następujące oddziały: Eksploatacji Bazy i Wsadu, Spiekalni, Namiarowni Wielkich Pieców, Wielkich Pieców i Granulacji Żużla.

Proces produkcji surówki w wielkim piecu obejmuje następujące węzły technologiczne:

- rozładunek, transport, składowanie i wstępne uśrednianie rud i innych komponentów wsadowych (Oddział Eksploatacji Bazy i Wsadu),
- przygotowanie namiaru składników wsadowych na taśmy spiekalnicze oraz spiekanie mieszanki (Oddział Spiekalni),
- przygotowanie namiaru wsadu do wielkich pieców (Oddział Namiarowni Wielkich Pieców),
- produkcji surówki w wielkim piecu (Oddział Wielkich Pieców i Granulacji Żużla, Rys. 21).



Rys. 21. Wielki piec

Zakład Stali i Półwyrobów

W skład Zakładu Stali i Półwyrobów wchodzi następujące oddziały: Wapniarni, Procesu Konwertorowego, Odlewania Stali, Obróbki Pozapiecowej, Maszyn COS i Wykańczalni COS. Proces stalowniczy obejmuje: przygotowanie materiałów wsadowych do konwertora, wytop stali, uszlachetnianie stali oraz odlewanie stali: tradycyjne i w maszynach do ciągłego odlewania. Zakład Stali i Półwyrobów produkuje stal w ponad 200 gatunkach, w tym stale nieuspokojone i stale uspokocone.

Zakład Walcowni Gorących

Obecna struktura organizacyjna Zakładu Walcowni Gorących obejmuje wszystkie wydziały i oddziały Huty realizujące procesy przeróbki plastycznej stali. Są one zgrupowane w następujących Oddziałach: Walcownia Półwyrobów (w skład której wchodzi Walcownia Zgniatacz i Walcownia Ciągła Kęsów), Walcownia Duża i Walcownia Średnia.

9.7.2. Instalacje hutnicze wybrane do przeprowadzenia badań

Analiza dróg przenikania pyłu do powietrza atmosferycznego z huty żelaza i stali prowadzi do wniosku, że istotne obciążenie środowiska powodują: spiekalnia rudy i wapniarnia.

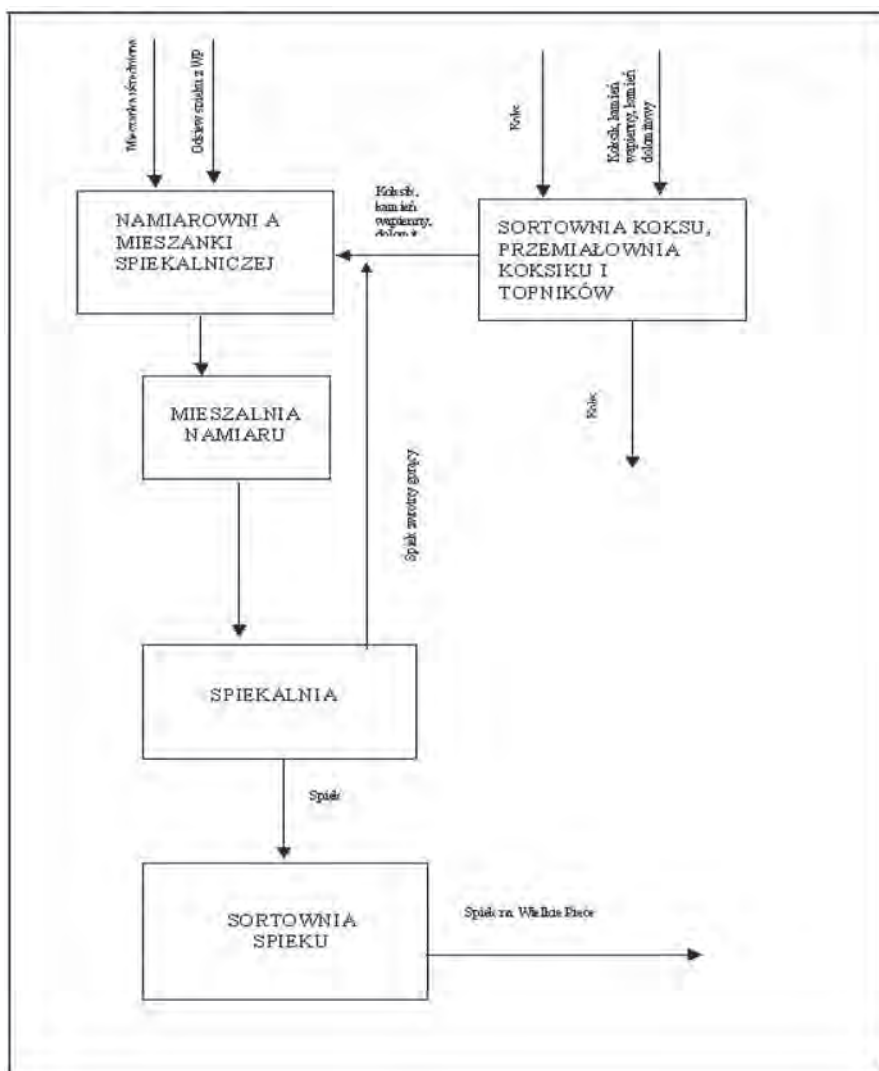
Poniżej scharakteryzowano te instalacje.

9.7.2.1. Spiekalnia rudy

W hucie mieszanka zawierająca uśrednioną rudę, koksik, kamień wapienny i dolomitowy trafia na jedną z trzech taśm spiekalniczych i podąża do pieca, w którym następuje inicjacja spiekania (zapalenie koksiku). Pomiedzy topnikami i tlenkami żelaza, znajdującymi się w rudzie zachodzą reakcje chemiczne.

Spaliny z taśmy odbierane są przez system komór ssących i są odpylane przez elektrofiltry (każda taśma wyposażona jest w dwa elektrofiltry). W spalinach emitowanych do atmosfery znajduje się pył, tlenki azotu i siarki, chlorowodór i fluorowodór oraz inne zanieczyszczenia.

Schemat technologiczny spiekania rud przedstawiono na Rys. 22.



Rys. 22. Schemat procesu spiekania w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza)

Spiekalnia pracuje ze średnią roczną wydajnością 3x330 Mg/h, a w ciągu roku produkuje 8400 Gg spieku. Parametry każdej z trzech taśm są następujące:

powierzchnia taśmy	312 m ² ,
ilość wózków	132 szt.,
szerokość taśmy	4 m,
maksymalna grubość warstwy spiekanej	550 cm,
ilość komór ssących	26 szt.,
długość pieca zapłonowego	3 m,
ilość palników	24 szt.

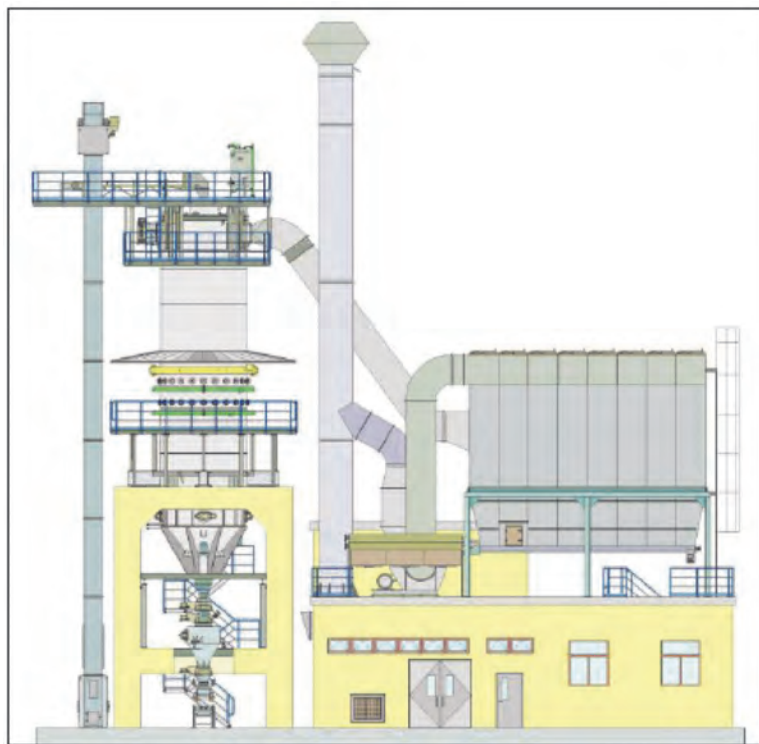
Po przejściu przez taśmę spiek trafia do łamaczy palczastych, gdzie jest kruszony. Następnie ulega schłodzeniu w chłodniach obrotowych skąd trafia taśmociągami do namiarowni wielkich pieców. Wielkość produkcji spieku zależy bezpośrednio od planów produkcji surówki wielkopiecowej.

9.7.2.2. Wapniarnia

Wapniarnia produkuje wapna palone i prażony dolomit na potrzeby wytopu stali w konwertorach. Proces odbywa się w sposób ciągły w trzech piecach dwuszybowych Maerza (Rys. 23) o następujących parametrach:

wysokość szybu	21 m,
objętość szybu	217,2 m ³ ,
wydajność	425 Mg/dobę,
paliwo	gaz koksowniczy,
zużycie paliwa	2500 m ³ _u /h.

Sortowany kamień wapienny lub dolomit przetransportowany ze składowiska jest podawany do pieca Maerza. Surowce są wypalane w piecu przy temperaturze od 1150 do 1350°C. Produkty podlegają kruszeniu i sortowaniu, a następnie są magazynowane. Magazyny stalowni mogą pomieścić zapas wapna na okres dwóch dni pracy. Gazy z pieca oczyszczane są za pomocą filtrów tkaninowych.



Rys. 23. Piec Maerza z instalacją odpylającą w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza)

9.7.3. Ocena emisji pyłu

Z powodu trudności technicznych okresowa emisja surowego gazu wielkopiecowego poprzez zamknięcie Wurtha nie mogła być przedmiotem badań i pomiarów, podobnie jak emisja pyłu z instalacji odpylania hali lejniczej. Gazy z konwertorowego wytopu stali ujęte okapem są poddawane oczyszczaniu i odpylaniu. Z powodu trudności technicznych nie przeprowadzano pomiarów emisji i badania zanieczyszczeń. Z tych samych powodów odstąpiono od zamiaru pomiarów i badań na walcowni wyrobów stalowych.

Ocenę emisji pyłu z instalacji w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza – dawna Huta Katowice) przeprowadzono w spiekalni i wapnialni, mierząc ilość i skład pyłu przenikającego poprzez instalacje odpylania, kanały odpylonych spalin i wyrzutnie kominowe do atmosfery.

9.8. Cementownia Nowiny

9.8.1. Charakterystyka cementowni

Cementownia Nowiny Sp. z o.o. z siedzibą w Sitkowie pod Kielcami należy do niemieckiego koncernu Dyckerhoff AG z siedzibą w Wiesbaden. Cementownia Nowiny Sp. z o.o. sprzedająca blisko milion ton cementu rocznie zaliczana jest do jednego z dziesięciu największych producentów cementu w Polsce. Źródłem surowca jest złożo wapieni i margli położone w zachodniej części Gór Świętokrzyskich. Cementownię zmodernizowano wprowadzając nowoczesne technologie produkcji i systemy zarządzania. Zmodernizowano instalację odpylania na wydziale kruszenia surowca, zainstalowano nowy elektrofiltr na chłodniku pieca obrotowego, wybudowano nowe odpylacze na hali przesypu klinkieru i zmodernizowano odpylacze w układach dozowania przy piecach obrotowych. Wybudowano również halę klinkieru o pojemności 150 tys. ton surowca, co przyczyniło się do ograniczenia zapylenia poprzez składowanie surowca w szczelnym pomieszczeniu. Zmodernizowano młyny cementu i piece oraz wybudowano nowoczesną pakownię dla cementu paletyzowanego. Zastosowano nowoczesny system bezpyłowego ładowania cementu z czterema terminalami.

Wprowadzenie najnowszych rozwiązań technicznych i technologicznych przyniosło poprawę wskaźników technologicznych i obniżenie emisji zanieczyszczeń, w tym pyłu, którego emisja kształtuje się teraz znacznie poniżej średnich wartości w przemyśle cementowym. Dzięki ciągłemu monitoringowi poziomu pyłu i gazów uzyskano pełną kontrolę nad przebiegiem procesu technologicznego i wielkością emisji. Korzystne dla środowiska jest stosowanie odpadów i opon jako paliwa zastępczego, co umożliwia oszczędność naturalnych, nieodnawialnych

surowców mineralnych i energetycznych. Cementownia otrzymała w 2004 roku pozwolenie zintegrowane, określające wielkość emisji gazów i pyłów wprowadzanych do powietrza z instalacji, dopuszczalny poziom hałasu, dopuszczalne pole elektromagnetyczne, warunki wytwarzania i sposoby postępowania z odpadami oraz warunki jakim powinny odpowiadać odprowadzane ścieki do kanalizacji.

Obecnie Cementownia Nowiny dysponuje dwoma liniami technologicznymi do produkcji klinkieru. Każda z linii produkcyjnych charakteryzuje się wydajnością nominalną 2100 t/d klinkieru. Podstawowym agregatem linii produkcyjnej jest piec obrotowy (Rys. 24) wyposażony w rusztowy chłodnik klinkieru (ruszt statyczny oraz dwa ruszty ruchome) oraz w czterostopniowy wymiennik cyklonowy. Piece obrotowe wyposażono w wielokanałowe, niskoemisyjne palniki typu Pillard przystosowane do opalania pyłem węglowym, mazutem i paliwami z odpadów (Rys. 25). Instalacje podawania paliwa wyposażono w nowoczesną aparaturę kontrolno-pomiarową.

9.8.2. Instalacje cementownicze wybrane do przeprowadzenia badań

Biorąc pod uwagę wprowadzone modernizacje i hermetyzację konfekcjonowania i ekspedycji cementu uznano, że istotnym źródłem emisji jest piec obrotowy do wypału klinkieru, scharakteryzowany poniżej.

Dane techniczne pieca obrotowego do wypału klinkieru:

długość	65 m
średnica	4,6 m
nachylenie	3%
wydajność	2100 Mg/h
obroty pieca	2,5 obr./min.
moc napędu pieca	450 kW
wymiennik ciepła	cyklonowy, 4 - stopniowy, jednogłęziowy
palnik	wielokanałowy (pył węglowy/ mazut)
moc cieplna palnika	14 MW
zużycie paliwa	12 Mg/h pyłu węglowego lub 6 mg/h mazutu
temperatura gazów odlotowych	od 1473 do 1673 K
zawartość tlenu w gazach	od 8,5 do 11%
strumień spalin w warunkach umownych	od 177000 do 265000 m ³ /h
strumień spalin w warunkach rzeczywistych	od 322000 do 370000 m ³ /h

urządzenie odpylające
emisja pyłu

filtr workowy
od 1,14 do 2,33 kg/h

9.8.3. Ocena emisji pyłu

Ocenę emisji pyłu z instalacji w Cementowni Nowiny przeprowadzono w instalacji odpylającej piec obrotowy do wypału klinkieru, mierząc ilość i skład pyłu przenikającego poprzez instalacje odpylania, kanały odpylonych spalin i wyrzutnię kominową do atmosfery.



Rys. 24. Typowy piec obrotowy (zdjęcie zagranicznej cementowni)



Rys. 25. Utylizacja zużytych opon w piecu do wypalania klinkieru
(zdjęcie zagranicznej cementowni)

10. Metodyka pomiarów, badań i analiz

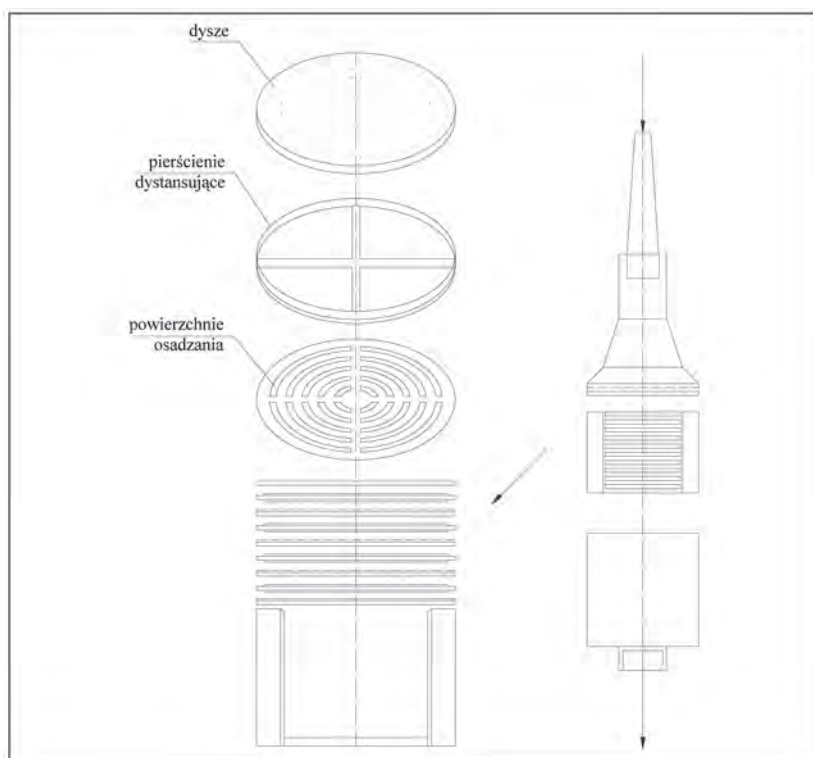
Bogusław Komosiński, Barbara Mathews, Ewa Talik, Józef Pastuszka, Katarzyna Stec, Barbara Kozielska

10.1. Gęstość pyłu

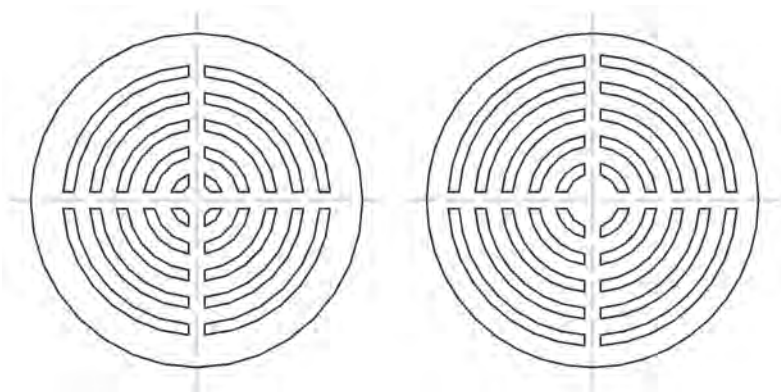
Bezwzględna gęstość pyłu oznaczano za pomocą piknometru cieczowego zgodnie z normą [18]. Oznaczenie polega na zmierzeniu masy próbki pyłu, a następnie wyznaczeniu jej objętości na podstawie dokładnych pomiarów masy i zależności fizycznych.

10.2. Skład ziarnowy pyłu

Pobieranie próbek pyłu przeprowadzano przy użyciu impaktora kaskadowego Andersen Mark III. Impaktor zawiera sześć przegród z dyszami o przekroju kołowym, rozmieszczonych na współśrodkowych okręgach. Odpowiednią odległość dysz od powierzchni zbiorczych zapewniają pierścienie dystansujące. Cząstki pyłu wydzielone ze strumienia gazów osadzają się na sześciu cienkich krążkach, nazywanych dalej podkładami, wykonanych z włókna szklanego. Ostatni, siódmy stopień impaktora stanowi filtr końcowy wykonany również z włókna szklanego, na którym zatrzymywane są najdrobniejsze frakcje pyłu o średnicy mniejszej od $0,5\ \mu\text{m}$. Budowę impaktora pokazano na Rysunku 26. Podczas pracy wewnątrz impaktora znajdowało się sześć podkładów dwóch rodzajów (Rys. 27), po trzy każdego rodzaju, umieszczanych na przemian na poszczególnych przegradach z dyszami i jeden filtr końcowy.



Rys. 26. Impaktor kaskadowy Andersen Mark III



Rys. 27. Podkłady filtracyjne

wyznaczany eksperymentalnie przed poborem właściwym, wynosił zwykle od 180 do 220 min, w zależności od prędkości przepływu i stopnia zapylenia gazów spalinowych.

Na podstawie znajomości strumienia objętości spalin przepływających przez impaktor i temperatury spalin, przy użyciu charakterystyk impaktora, wyznaczano średnice odcięcia, a tym samym granice przedziałów frakcyjnych odpowiadające kolejnym stopniom impaktora, wyrażone w postaci średnic równoważnych pyłu. Znając masy pyłu zatrzymanego na poszczególnych stopniach oraz na filtrze końcowym impaktora, wyznaczano uśrednione dla każdego obiektu ułamki frakcyjne pyłu oznaczające udział masowy pyłu z poszczególnych przedziałów frakcyjnych w całej zebranej jego masie oraz wartości skumulowane jako sumę ułamków frakcyjnych danej frakcji i wszystkich frakcji od niej mniejszych.

Przedziały średnic równoważnych frakcji ziarnowych zebranych na stopniach impaktora, przy wymaganym zachowaniu warunku izokinetyczności poboru, zależą od prędkości przepływu gazów odlotowych w miejscu i chwili wykonywania pomiaru. Wskutek różnic w tych prędkościach, ustalone w wyniku pomiarów przedziały różnią się w poszczególnych obiektach, a czasem także w kolejnych pomiarach w tym samym obiekcie. Uśrednienie wyników wymaga, aby wyniki wszystkich pomiarów branych pod uwagę zostały odniesione dla tych samych przedziałów frakcyjnych. Na potrzeby niniejszej pracy przyjęto 5 ujednoliconych przedziałów frakcyjnych: < 1 ; 1–2,5; 2,5–5; 5–10 i $> 10 \mu\text{m}$ i przeliczono metodą interpolacji wartości skumulowane oraz ułamki frakcyjne dla tych właśnie przedziałów.

10.3. Morfologia pyłu

Badania pyłów wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-5410 firmy JOEL, znajdującego się w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego. Napięcie przyspieszające wynosi od 0,5 do 30 kV, powiększenie od 15 do 200 000 razy, a zdolność rozdzielcza ok. 3,5 nm. Mikroskop jest skomputeryzowany i wyposażony w standardowy detektor elektronów wtórnych oraz dodatkowy detektor elektronów wstecznie rozproszonych. Posiada także energodispersyjny mikroanalizator rentgenowski (EDS) serii ISIS 300 firmy Oxford Instruments. Zestaw umożliwia badanie mikrostruktury materiałów metalicznych i dielektrycznych (ceramika, cienkie warstwy, polimery) oraz wykonanie analizy jakościowej i ilościowej składu chemicznego badanych próbek, obejmującej pierwiastki od boru do kaliforniu. Analizę rozkładu pierwiastków można wykonać w całym badanym obszarze („*mapping*”), w otoczeniu wybranego punktu, jak również wzdłuż wybranej linii („*line scanning*”).

10.4. Analiza XPS

Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniami rentgenowskimi (XPS) polega na naświetlaniu próbki miękkim promieniowaniem rentgenowskim. Kwant promieniowania rentgenowskiego, padający na atom badanej próbki, podczas zderzenia sprężystego z elektronem przekazuje mu swoją energię $h\nu$. Prowadzi to do emisji fotoelektronu z pasma walencyjnego lub stanów rdzeniowych, jeżeli spełniony jest warunek energetyczny emisji fotoelektronów w postaci:

$$E_B = h\nu - E_K \quad (1)$$

gdzie:

E_B – energia wiązania elektronu w atomie, zależna od rodzaju atomu i jego otoczenia chemicznego,

h – stała Plancka ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js),

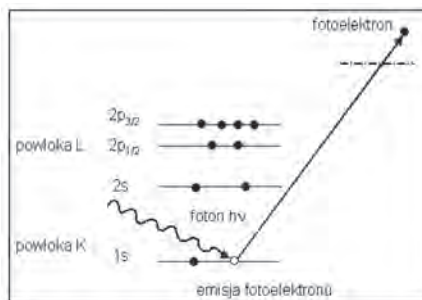
ν – częstotliwość promieniowania rentgenowskiego,

E_K – energia kinetyczna fotoelektronu.

Z powyższego równania wynika, że aby określić energię wiązania elektronów na poszczególnych powłokach, należy zmierzyć energię kinetyczną E_K wybitych z tych powłok fotoelektronów. Wielkość zmierzonej w ten sposób E_K różni się jednak od E_K opisanej równaniem. Jest to spowodowane różnicą wartości pracy wyjścia ϕ elektronu z próbki i z materiału, z którego zrobiony jest analizator spektrometru. Pracę wyjścia można wyznaczyć za pomocą próbek wzorcowych i stanowi ona stałą w równaniu:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2)$$

Mierzac energię kinetyczną fotoelektronów, możemy obliczyć energię wiązań elektronów na poszczególnych orbitalach E_B , a tym samym wnioskować o naturze wiązań chemicznych w cząsteczce. Jest to możliwe dzięki temu, że każda z powłok ma inną energię wiązania, a każdy z atomów ma charakterystyczny dla siebie układ poziomów energetycznych. Rysunek 29 przedstawia schemat zjawiska fotoelektrycznego. W przeprowadzonych badaniach XPS jako źródła promieniowania użyto lampy rentgenowskiej z anodą Al o energii $h\nu = 1486,6$ eV. Próbkę umieszcza się w komorze pomiarowej, w której panuje ultra wysoka próżnia (rzędu 10^{-10} tora). Ultra wysoka próżnia sprawia, że elektrony nie ulegną



Rys. 29. Schemat zjawiska fotoelektrycznego

W przeprowadzonych badaniach XPS jako źródła promieniowania użyto lampy rentgenowskiej z anodą Al o energii $h\nu = 1486,6$ eV. Próbkę umieszcza się w komorze pomiarowej, w której panuje ultra wysoka próżnia (rzędu 10^{-10} tora). Ultra wysoka próżnia sprawia, że elektrony nie ulegną

rozproszeniu i prosto po opuszczeniu próbki będą zmierzały bezpośrednio do analizatora energii. Pomiar energii kinetycznej elektronów wybitych z próbki jest dokonywany za pomocą analizatora energii. Ponieważ zdolność rozdzielcza zależy od analizowanej energii, większość urządzeń pomiarowych wyposażona jest w układ opóźniający, umieszczony przed wejściem do analizatora. Spowalnianie lub przyspieszanie elektronów do stałej energii przejścia (E_0) nie zmienia bezwzględnego rozkładu widma energetycznego, a jednocześnie pozwala na pracę ze stałą zdolnością rozdzielczą. Na wyjściu detektora otrzymuje się sygnał elektryczny, który po wzmocnieniu jest rejestrowany. Schemat spektrometru PHI 5700 przedstawia Rysunek 30, a spektrometr Rysunek 31.

Spektroskopia fotoelektronów znalazła szerokie zastosowanie w chemii analitycznej. Można tą metodą wykryć praktycznie wszystkie pierwiastki znajdujące się w badanej substancji z wyjątkiem wodoru. Ocena jakościowa widma polega na identyfikacji atomów różnych pierwiastków i atomów tych samych pierwiastków, znajdujących się w różnych stanach chemicznych. Otrzymany pik z pomiarów może być również superpozycją różnych pików.

Zmiana rozkładu ładunku w powłoce walencyjnej wpływa na wszystkie wewnętrzne elektrony i przejawia się w widmach zmianą energii wiązania, zwaną przesunięciem chemicznym. Przesunięcie chemiczne wewnętrznego orbitalu elektronowego danego atomu definiuje się jako różnicę energii tego orbitalu w danym związku chemicznym i w prostej cząsteczce (substancja odniesienia):

$$\Delta E_B = E_B - E'_B \quad (3)$$

gdzie: ΔE_B – przesunięcie chemiczne,

E_B – energia wewnętrzna orbitalu w danym związku chemicznym,

E'_B – energia tego orbitalu w cząsteczce substancji odniesienia.

Przesunięcie chemiczne jest źródłem informacji o wartościowości pierwiastka i liczbie koordynacyjnej, a także umożliwia identyfikację związków chemicznych, w jakich znajduje się dany atom. Na ogół zwiększa się ono wraz ze wzrostem stopnia utlenienia atomu. Na podstawie opracowanych katalogów można dowiedzieć się, jakie są wartości energii wiązania i przesunięć chemicznych dla pierwiastków występujących w różnych związkach chemicznych.

Metodą XPS można także wyznaczyć procentowy skład atomowy powierzchni próbki, na podstawie natężenia I poszczególnych pików, którego miarą są pola powierzchni pod pikami, odpowiadające energii badanych fotoelektronów:

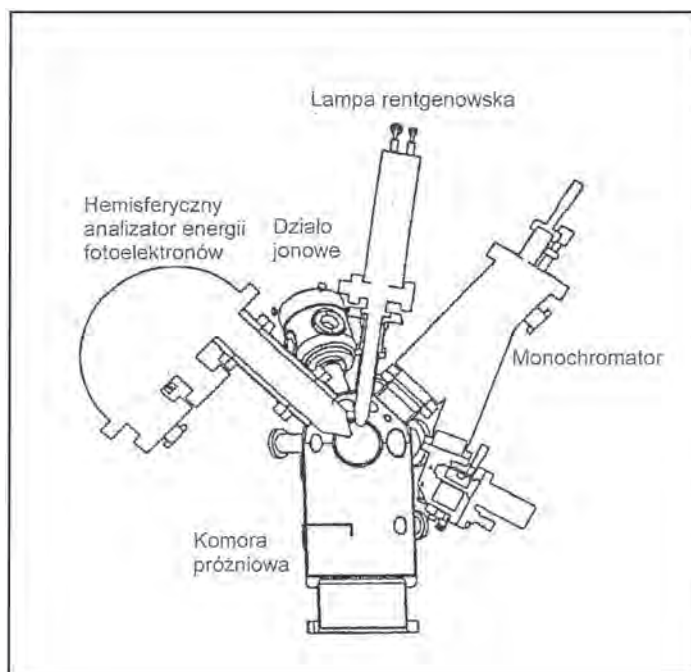
$$I = f \sigma k p \lambda_a T S N \quad (4)$$

gdzie: f – natężenie strumienia promieni X,

σ – przekrój czynny jonizacji badanego pierwiastka,

k – współczynnik zależny od usytuowania próbki, źródła promieniowania

- X i analizatora,
 p – współczynnik sprawności procesu emisji fotoelektronów o badanej energii,
 λ_a – średnia droga rozproszenia elektronów,
 T – wydajność detektora fotoelektronów,
 S – pole powierzchni badanej próbki,
 N – liczba atomów zawartych w jednostce objętości badanej próbki, będących źródłem fotoelektronów.



Rys. 30. Schemat spektrometru PHI 5700 (Physical Electronics)

10.5. Badania reflektometryczne

Filtry ze zdeponowanym pyłem poddano analizie reflektometrycznej przy pomocy reflektometru produkcji brytyjskiej firmy Diffusion Systems Ltd., model 43D. Przyrząd ten emituje w sposób impulsowy strumień białego światła na powierzchnię filtra, a w przerwach między emisją mierzy natężenie światła odbitego, podając wynik w procentach natężenia światła emitowanego. Przed rozpoczęciem pomiarów sprawdzono kalibrację reflektometru przy użyciu fabrycznych wzor-



Rys. 31. Spektrometr PHI 5700 (Physical Electronics)

ców, a następnie standaryzowano stopień odbicia do 100 przy pomocy czystego filtra (tzw. „ślepa próba”). Po zakończeniu tej procedury zastępowano czysty filtr filtrem zapyłonym i odczytywano poziom współczynnika odbicia. Pomiary współczynnika odbicia prowadzono dla każdego filtra w pięciu miejscach, aby skontrolować homogeniczność próbki. Opierając się na zmierzonej wartości średniego współczynnika odbicia R_{sr} oblicza się poziomy współczynnik absorpcji a_p .

W 1993 r. wprowadzono normę ISO 9835, która zakłada, że współczynnik odbicia od filtra z naważką cząstek aerozolu może być dobrym przybliżeniem współczynnika absorpcji obliczonego wg następującego wzoru:

$$a_p = \frac{A}{2V} \ln\left(\frac{R_0}{R}\right) \quad (5)$$

gdzie:

- a_p [m^{-1}] – współczynnik absorpcji cząstek aerozolu,
- A [m^2] – zapyłona powierzchnia filtra,
- V [m^3] – objętość pobranego powietrza przez aspirator w trakcie pojedynczego pomiaru,
- R_0 [%] – współczynnik odbicia od czystego filtra (“ślepej próby”),
- R [%] – współczynnik odbicia od zapyłonego filtra (filtr z pobranymi cząstkami aerozolu).

Dzieląc współczynnik absorpcji a_p [m^{-1}] przez stężenie cząstek można obliczyć tzw. masowy współczynnik absorpcji:

$$\sigma_p = \frac{a_p}{C} \quad (6)$$

gdzie: σ_p [m^2/g] – współczynnik absorpcji masowej,
 C [$\mu g/m^3$] – stężenie badanej frakcji aerozolu.

Wyprowadzenie równania (5) można znaleźć w pracy [16]. W pracy tej podano również uzasadnienie, że występujący z lewej strony równania (5) współczynnik może być z dobrym przybliżeniem przyjęty jako współczynnik absorpcji, gdyż z uwagi na specyfikę pomiaru współczynnika odbicia reflektometrem, składowa rozpraszająca jest zaniedbywalnie mała.

Znajomość współczynnika absorpcji a_p dla cząstek aerozolu atmosferycznego jest bardzo ważna, gdyż pozwala ocenić stopień absorpcji światła słonecznego na cząstkach pyłu zawieszonych w powietrzu, co ma istotne znaczenie w ocenach wpływu środowiska na zdrowie, w analizach klimatycznych itp. Inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku pyłów pobieranych w instalacjach, np. w kanale doprowadzającym spaliny do komina, w urządzeniach odpylających itp. Dla próbek pyłu pobranych w takich obiektach wartość współczynnika absorpcji, na którą składa się zarówno absorpcyjność poszczególnych ziaren pyłu (zależna od składu chemicznego powierzchni ziarna, przede wszystkim od zawartości węgla pierwiastkowego), jak również ilość pyłu pobranego do analizy (czyli naważki pyłu na podkładzie) – nie posiada w zasadzie żadnych implikacji praktycznych. Powodem tego jest niemożność transformacji informacji o wielkości pobranego pyłu na stężenie tego pyłu w atmosferze. Jednakże, we wszystkich przypadkach bardzo cenna jest znajomość współczynnika absorpcji masowej pyłu (σ_p), który informuje o stopniu pochłaniania światła przez cząstki pyłu o jednostkowej masie. Na wielkość tego parametru wpływa morfologia cząstek oraz ich skład chemiczny. Należy przy tym podkreślić, że konkretna wartość masowego współczynnika absorpcji odzwierciedla przede wszystkim zawartość węgla pierwiastkowego w powierzchniowej warstwie pyłu.

Z równania (6) definiującego współczynnik absorpcji masowej można otrzymać praktyczny wzór, umożliwiający obliczenie tego współczynnika przy znajomości współczynnika odbicia oraz masy pyłu pobranego na danym podkładzie:

$$\sigma_p \left[\frac{m^2}{g} \right] = \frac{A[m^2]}{2\Delta m[g]} \ln \left(\frac{R_0[\%]}{R_{sr}[\%]} \right) \quad (7)$$

gdzie Δm oznacza masę pyłu (naważkę) pobraną na danym podkładzie impaktora.

W niniejszej pracy wyznaczono współczynniki absorpcji masowej pobranych próbek pyłu przy pomocy wzoru (7).

10.6. Skład chemiczny popiołu lotnego

Oznaczono podstawowe składniki popiołu: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , TiO_2 , P_2O_5 metodą spektrometrii rentgenowskiej fluorescencji (XRF), według wewnętrznej procedury badawczej SC-1/PB-05 Głównego Instytutu Górnictwa (metoda akredytowana – edycja 2.0; sierpień 2006). Oznaczenie podstawowego składu chemicznego wykonano po spaleniu próbek w temperaturze 1088 K.

Zawartość wilgoci analitycznej oznaczono metodą wagową według wewnętrznej procedury badawczej SC-1/PB-02 Głównego Instytutu Górnictwa (metoda akredytowana – edycja 3.0; sierpień 2006), opracowanej na podstawie PN-80/G-04511.

10.7. Pierwiastki śladowe we frakcjach pyłu

Próbkę materiału stałego (podkłady filtracyjne wraz z osadem) roztrawiano w komorze mikrofalowej w odpowiedniej mieszaninie kwasów, pozwalającej na całkowite lub częściowe rozłożenie próbki pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Mineralizację przeprowadzano dwuetapowo. W pierwszym etapie skład mieszaniny kwasów HNO_3/HCl był następujący: 3 cm³ kwasu solnego i 3 cm³ kwasu azotowego. W drugim etapie do naczynia reakcyjnego dodawano 3 cm³ 40% roztworu HF. Po rozтворzeniu, próbkę końcową przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 25 cm³ i dopełniano wodą dejonizowaną do kreski. Czas mineralizacji, pod ciśnieniem 24–27 bar i przy temperaturze 473 K, wynosił 30 min.

Próbki analizowanych przemysłowych poddano wstępnie procesowi nebulizacji w układzie wprowadzania próbek ciekłych (pompka perystaltyczna, nebulizer koncentryczny, komora mgielna), a następnie atomizacji i wzbudzeniu w temperaturze wyładowań plazmowych. Wiązka promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez wzbudzone atomy pierwiastków przechodzi do monochromatora, gdzie ulega rozszczepieniu na szereg wiązek promieniowania o długościach fal charakterystycznych dla oznaczanych pierwiastków. Sygnał odpowiadający poszczególniej długości fali (właściwej dla oznaczanego pierwiastka) rejestrowany jest w zależności od kąta ustawienia siatki dyfrakcyjnej względem szczeliny wyjściowej.

Stosowano sekwencyjny spektrometr I.C.P.-A.E.S. firmy Jobin Yvon typ JY-36 i komorę mikrofalową Uniclever II firmy Plazmatronika. Używano odczynniki Suprapur® firmy Merck.

W celu przeprowadzenia pomiarów stężeń pierwiastków oznaczanych w metodzie I.C.P.-A.E.S. w zakresie pracy urządzenia (167–770 nm) do układu optycznego łączy się butlę z argonem i za pomocą regulatora ciśnienia ustala wartość 1,5–2,0 bar. Układ optyczny przepłukuje się strumieniem argonu przez czas potrzebny do uzyskania stałych wyników intensywności dla wybranego wzorca. Równolegle do spektrometru łączy się drugą butlę argonu i poprzez regulację drugiego regulatora ciśnienia ustala się wartość 5,5–6 bar. Na czas pomiarów za pomocą regulatorów przepływu, znajdujących się przy spektrometrze, ustala się następujące wartości przepływu argonu:

- gaz plazmowy (12,0–12,5 dm³/min),
- gaz nośny (0,3 dm³/min),
- gaz pomocniczy dla pierwiastków alkalicznych (1,15–1,2 dm³/min),
- gaz pomocniczy dla pozostałych pierwiastków (0,25 dm³/min).

Pomiary intensywności linii emisyjnych oznaczanych pierwiastków prowadzi się po ustabilizowaniu spektrometru. Przed przystąpieniem do kalibracji spektrometru sekwencyjnego, określono położenia linii emisyjnych oznaczanych pierwiastków według wskazówek firmowej instrukcji obsługi przyrządu. W przypadku stosowania nowo sporządzonych roztworów wzorcowych dobiera się wzmacnienia dla każdego pierwiastka osobno na roztworze wzorcowym o najwyższych stężeniach oznaczanych pierwiastków.

Pomiary prowadzono przy stałej długości fali promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez atomy pierwiastka wzbudzanego przy temperaturze wyładowań plazmowych. Stężenie roztworów wzorcowych deklarowano, a następnie zapisywano w oprogramowaniu komputerowym spektrometru.

Kalibracja spektrometru prowadzona była dla 5 roztworów wzorcowych, z których pierwszy stanowiła woda dejonizowana. Stężenie analizowanej próbki mieściło się pomiędzy najwyższym, a najniższym wzorcem kalibracyjnym.

10.8. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) we frakcjach pyłu

Pył zebrany na podkładach filtracyjnych z włókna szklanego w impaktorze kaskadowym z trzech cykli pomiarowych łączono w obrębie frakcji i ekstrahowano w 50 cm³ chlorku metylenu w łaźni ultradźwiękowej przez 1,5 h. Potem ekstrakt sączono, przemywano i odparowano w atmosferze helu do sucha. Ekstrakt rozcieńczono izopropanolem do 20 ml (klarowny roztwór), a następnie wodą

redestylowaną od 80–160 ml tak, aby uzyskać proporcję izopropanol/woda = 15:85. Tak przygotowane próbki poddano ekstrakcji do fazy stałej w celu selektywnego oczyszczenia w kolumnkach z fazą stacjonarną C-18. Kolumnki umieszczono w zestawie do ekstrakcji, kondycjonowano przez przemycie metanolem, a następnie mieszaniną izopropanol/woda redestylowana w stosunku objętościowym 15:85. W obu przypadkach do kondycjonowania stosowano dwie objętości kolumny. Bezpośrednio przed ekstrakcją wprowadzono na kolumnki po 5 cm³ mieszaniny izopropanolu i wody (15:85), przesączając ją bez użycia próżni. Zwracano uwagę na to, aby w kolumnkach nie było widocznych banieczek powietrza. W dalszej kolejności naniesiono próbki i sączono przy użyciu próżni z prędkością 4–6 cm³/min. Po przesączeniu całej próbki była ona przemywana mieszaniną izopropanolu i wodą (15:85) w ilości jednej objętości kolumnki, a następnie suszona przez 1 h w warunkach podciśnienia. Elucję frakcji WWA przeprowadzono dwukrotnie porcjami po 1 cm³ chlorku metylenu. Ekstrakt zawierający frakcję WWA zagęszczono w atmosferze helu do objętości 0,5 ml. Tak przygotowaną próbkę poddawano analizie przy użyciu chromatografu gazowego firmy Hewlett-Packard, model 5890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Do chromatograficznego rozdzielania składników używano kolumny kapilarnej HP Ultra-2 o wymiarach 25 m × 0,32 mm × 0,52 mm film. Gazem nośnym był hel.

W oznaczeniach ilościowych wykonanych metodą wzorca wewnętrznego stosowano wcześniej wyznaczone krzywe kalibracyjne obejmujące 16 wzorcowych WWA. Jako wzorca wewnętrznego użyto b,b'-binaftylu, którego stopień odzysku kształtował się na poziomie 98%. Wyznaczone współczynniki korekcyjne wprowadzone zostały do programu ChemStation, który obliczał zawartość oznaczanego WWA w zadanej jednostce na podstawie skorygowanej wartości powierzchni pików. Liniową korelację wartości powierzchni pików od stężenia WWA sprawdzono dla zakresu stężeń od 1 do 100 ng/μl.

Próbki wprowadzano w objętości 3 ml do dozownika z podziałem strumienia próbki. Temperatura odparownika wynosiła 533 K, a detektora 553 K. Analizę prowadzono z zastosowaniem programowanego przyrostu temperatury pracy kolumny. Temperatura początkowa analizy, w czasie do 2 min, wynosiła 333 K, następnie wzrastała z prędkością 12 K/min, aby osiągnąć 553 K. W tej temperaturze kolumna była wygrzewana przez 39 min. Całkowity czas analizy wynosił 60 min. Detektor FID był zasilany wodorem (80 ml/min), powietrzem (400 ml/min) i helem (30 ml/min).

Wyniki analiz chromatograficznych przedstawiono w postaci wartości stężenia szesnastu WWA, sumy WWA i równoważnej toksyczności benzo(a)pirenu RTB(a)P oraz udziału grup WWA zawierających dwa, trzy, cztery, pięć i sześć pierścieni w cząsteczce.

11. Wyniki pomiarów, analiz i badań oraz omówienie wyników

Bogusław Komosiński, Tomasz Rachwał, Paweł Pałamarczuk, Barbara Mathews, Ewa Talik, Józef Pastuszka, Katarzyna Stec, Wojciech Biliński, Jan Koniecznyński

11.1. Gęstość emitowanego pyłu

W Tabeli 10 przedstawiono wyniki pomiaru gęstości pyłu pobranego z urządzeń odpylających badanych instalacji.

Tabela 10. Gęstość pyłu emitowanego z badanych instalacji [kg/m³]

Obiekt/instalacja	Miejsce poboru	Gęstość
PEC Gliwice (WR 25)	elektrofiltr	2341,7
El. Opole	elektrofiltr	2199,7
El. Bełchatów	elektrofiltr	2575,9
El. Siersza	elektrofiltr	2099,2
Ciepłownia Nowy Wirek	cyklon	2371,5
Cementownia Nowiny	filtr tkaninowy	2690,8
EC Nowa	elektrofiltr	2163,7
Koksownia Przyjaźń – odpylanie strony koksowej baterii 5	filtr tkaninowy	1961,4
Koksownia Przyjaźń – odpylanie strony koksowej baterii 5	cyklon	1795,7
Koksownia Przyjaźń – odpylanie gazu nadmiarowego baterii 3 i 4	filtr tkaninowy	2286,4

11.2. Skład ziarnowy emitowanego pyłu

Skład ziarnowy pyłu emitowanego z badanych instalacji został zmierzony w pięciu następujących po sobie seriach pomiarowych. Pomiarów wykonano tego samego dnia, w tym samym punkcie pomiarowym i przy takich samych parametrach pracy instalacji. W tabelach zamieszczono średnie wartości z pięciu pomiarów, z wyjątkiem E. Bełchatów, dla której uśredniono wyniki trzech pomiarów. Dla określenia przeciętnego składu ziarnowego pyłu emitowanego z badanych obiektów wyznaczono średnie średnice odcięcia, wyznaczające granice przedziałów frakcyjnych oraz średnie udziały masowe poszczególnych frakcji w pyłe emitowanym.

Wyniki pomiarów uzyskane przy użyciu impaktora kaskadowego zamieszczono w Tabelach 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25 i 29. Z powodów opisanych w pkt.10.4 wyniki przeliczono na ujednolicony skład ziarnowy dla frakcji ziarnowych <1 ; $1-2,5$; $2,5-10$ i >10 (μm) i zamieszczono w Tabelach 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 i 30. Należy podkreślić, że masy próbek frakcji rozdzielonych impaktorem są bardzo małe.

Tabela 11. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR 25)

Stopień impaktora	Przedział średnic $[\mu\text{m}]$	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	$< 1,05$	4,64	0,214	0,214
8B	1,05 - 2,00	3,17	0,146	0,361
7A	2,00 - 3,30	0,32	0,015	0,375
5B	3,30 - 4,80	0,28	0,013	0,388
4A	4,80 - 7,00	0,96	0,044	0,433
3B	7,00 - 11,5	4,28	0,198	0,630
1A	$> 11,5$	8,01	0,370	1,000

Tabela 12. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR 25)

Numer frakcji	Przedział średnic $[\mu\text{m}]$	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	$< 1,0$	0,204	0,204
II	1,0 - 2,5	0,162	0,366
III	2,5 - 10,0	0,198	0,564
V	> 10	0,436	1,000

Tabela 13. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP 70)

Stopień impaktora	Przedział średnic [μm]	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	< 1,10	16,16	0,142	0,142
8B	1,10 - 2,20	4,01	0,035	0,177
7A	2,20 - 3,40	40,00	0,351	0,528
5B	3,40 - 5,16	30,90	0,271	0,799
4A	5,16 - 7,50	19,31	0,169	0,968
3B	7,50 - 12,50	2,10	0,018	0,986
1A	> 12,50	1,57	0,014	1,000

Tabela 14. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP 70)

Numer frakcji	Przedział średnic [μm]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	< 1,0	0,129	0,129
II	1,0 - 2,5	0,136	0,265
III	2,5 - 10,0	0,712	0,977
IV	> 10	0,023	1,000

Tabela 15. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Opole

Stopień impaktora	Przedział średnic [μm]	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	< 1,15	4,15	0,130	0,130
8B	1,15 - 2,30	1,51	0,047	0,178
7A	2,30 - 3,60	11,38	0,357	0,535
5B	3,60 - 5,30	10,30	0,323	0,858
4A	5,30 - 7,80	3,92	0,123	0,981
3B	7,80 - 12,80	0,45	0,014	0,995
1A	> 12,80	0,17	0,005	1,000

Tabela 16. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Opole

Numer frakcji	Przedział średnic [μm]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	< 1,0	0,113	0,113
II	1,0 - 2,5	0,119	0,232
III	2,5 - 10,0	0,755	0,987
IV	> 10	0,013	1,000

Tabela 17. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Siersza

Stopień impaktora	Przedział średnic [μm]	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	< 1,12	0,92	0,011	0,011
8B	1,12 - 2,25	0,18	0,002	0,013
7A	2,25 - 3,50	2,77	0,034	0,047
5B	3,50 - 5,15	6,90	0,085	0,132
4A	5,15 - 7,60	26,59	0,326	0,458
3B	7,60 - 12,7	24,71	0,303	0,762
1A	> 12,7	19,44	0,238	1,000

Tabela 18. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Siersza

Numer frakcji	Przedział średnic [μm]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	< 1,0	0,010	0,010
II	1,0 - 2,5	0,010	0,020
III	2,5 - 10,0	0,587	0,607
IV	> 10	0,393	1,000

Tabela 19. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Bełchatów

Stopień impaktora	Przedział średnic [μm]	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	< 0,91	4,94	0,166	0,166
8B	0,91 - 1,90	4,74	0,159	0,326
7A	1,90 - 2,90	4,05	0,136	0,462
5B	2,90 - 4,30	2,60	0,087	0,549
4A	4,30 - 6,50	3,28	0,110	0,660
3B	6,50 - 10,50	3,68	0,124	0,784
1A	> 10,50	6,43	0,216	1,000

Tabela 20. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z E. Bełchatów

Numer frakcji	Przedział średnic [μm]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	< 1,0	0,181	0,181
II	1,0 - 2,5	0,226	0,407
III	2,5 - 10,0	0,361	0,768
IV	> 10	0,232	1,000

Tabela 21. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek

Stopień impaktora	Przedział średnic [μm]	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	< 1,40	3,76	0,280	0,280
8B	1,40 - 2,80	0,75	0,056	0,336
7A	2,80 - 4,50	1,61	0,120	0,456
5B	4,50 - 6,60	1,82	0,136	0,592
4A	6,60 - 9,80	3,92	0,292	0,884
3B	9,80 - 15,20	1,19	0,089	0,973
1A	> 15,20	0,36	0,027	1,000

Tabela 22. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek

Numer frakcji	Przedział średnic [μm]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	< 1,0	0,201	0,201
II	1,0 - 2,5	0,124	0,325
III	2,5 - 10,0	0,563	0,887
V	> 10	0,113	1,000

Tabela 23. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny

Stopień impaktora	Przedział średnic [μm]	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	< 1,00	0,21	0,006	0,006
8B	1,00 - 2,20	6,10	0,172	0,178
7A	2,20 - 3,30	8,91	0,251	0,429
5B	3,30 - 4,90	10,20	0,287	0,716
4A	4,90 - 7,40	8,56	0,241	0,957
3B	7,40 - 12,40	1,49	0,042	0,999
1A	> 12,40	0,02	0,001	1,000

Tabela 24. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny

Numer frakcji	Przedział średnic [μm]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	< 1,0	0,006	0,006
II	1,0 - 2,5	0,240	0,246
III	2,5 - 10,0	0,733	0,979
V	> 10	0,021	1,000

Tabela 25. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z EC Nowa (Dąbrowa Górnicza)

Stopień impaktora	Przedział średnic [μm]	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	< 1,19	8,82	0,158	0,158
8B	1,19 - 2,43	0,96	0,017	0,176
7A	2,43 - 3,65	7,87	0,141	0,317
5B	3,65 - 5,75	19,64	0,353	0,670
4A	5,75 - 8,30	11,98	0,215	0,885
3B	8,30 - 13,80	3,94	0,071	0,956
1A	> 13,80	2,47	0,044	1,000

Tabela 26. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z EC Nowa (Dąbrowa Górnicza)

Numer frakcji	Przedział średnic [μm]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	< 1,0	0,133	0,133
II	1,0 - 2,5	0,051	0,184
IV	2,5 - 10,0	0,723	0,907
V	> 10	0,093	1,000

Tabela 27. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z K. Przyjaźń (Dąbrowa Górnicza)

Stopień impaktora	Przedział średnic [μm]	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	< 1,15	3,26	0,357	0,357
8B	1,15 - 2,40	2,72	0,298	0,655
7A	2,40 - 3,60	1,84	0,202	0,857
5B	3,60 - 5,50	1,00	0,110	0,966
4A	5,50 - 8,20	0,28	0,031	0,997
3B	8,20 - 13,00	0,02	0,002	0,999
1A	> 13,00	0,01	0,001	1,000

Tabela 28. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z K. Przyjaźń (Dąbrowa Górnicza)

Numer frakcji	Przedział średnic [μm]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	< 1,0	0,311	0,311
II	1,0 - 2,5	0,361	0,672
III	2,5 - 10,0	0,326	0,998
IV	> 10	0,002	1,000

Tabela 29. Zmierzony skład ziarnowy pyłu emitowanego z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza)

Stopień impaktora	Przedział średnic [μm]	Masa frakcji [mg]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
F	< 1,73	5,23	0,022	0,022
8B	1,73 - 3,54	15,37	0,065	0,087
7A	3,54 - 5,40	24,11	0,102	0,190
5B	5,40 - 8,10	29,57	0,126	0,315
4A	8,10 - 12,60	49,81	0,211	0,527
3B	12,60 - 18,30	35,45	0,151	0,677
1A	> 18,30	76,00	0,323	1,000

Tabela 30. Ujednolicony skład ziarnowy pyłu emitowanego z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza)

Numer frakcji	Przedział średnic [μm]	Ułamek frakcyjny	Udział (wartość skumulowana)
I	< 1	0,014	0,014
II	1 - 2,5	0,042	0,056
III	2,5 - 10	0,281	0,337
IV	>10	0,663	1,000

Ilość i skład ziarnowy pyłu emitowanego z kotłów energetycznych opalanych węglem znacznie różni się w zależności od rodzaju paleniska, węgla i zastosowanych technicznych środków redukcji emisji zanieczyszczeń.

Badaniom poddano kotły szeroko stosowane w krajowej energetyce zawodowej, zakładowej i w ciepłownictwie. W kolejności wzrastającego stopnia redukcji emisji są to:

- kocioł opalany węglem kamiennym z rusztem mechanicznym z cyklonem (C. Nowy Wirek),
- kocioł opalany węglem kamiennym z rusztem mechanicznym z elektrofiltrem (PEC Gliwice WR 25),
- kocioł opalany węglem kamiennym z paleniskiem pyłowym z elektrofiltrem (PEC Gliwice WP 70),
- kotły opalane węglem kamiennym lub brunatnym z paleniskiem pyłowym z elektrofiltrem i IOS mokrą metodą wapniakową (E. Opole i E. Bełchatów),
- kocioł opalany węglem kamiennym z paleniskiem pyłowym z elektrofiltrem i IOS metodą pól suchą (dry scrubbing) oraz filtrem workowym (E. Siersza).

Stwierdzono, że kotły opalane węglem kamiennym, wyposażone w EF i niewyposażone w IOS emitują pył z udziałem od 13% do 20% frakcji PM_{10} . Udział $PM_{2,5}$ stanowi od 27% do 37%. W spalinach z kotła opalanego węglem kamiennym i wyposażonego w IOS metodą mokrą udział PM_{10} wynosi 11% a $PM_{2,5}$

23%. W spalinach z kotła opalanego węglem brunatnym zawartość PM_1 i $PM_{2,5}$ jest większa i wynosi odpowiednio 18% i 41%. Zastosowanie filtra workowego w przypadku półsuchej metody odsiarczania wyraźnie zmniejsza udział PM_1 do 1% i $PM_{2,5}$ do 2%.

Badano też kocioł opalany mieszanym paliwem: węgiel kamienny i gazy hutnicze (wielkopiecowy i konwertorowy) z elektrofiltrem (EC Nowa) i stwierdzono udziały PM_1 i $PM_{2,5}$ podobne do tych, jakie występują w pierwszej omawianej wyżej grupie kotłów. Wynika to z dominującego udziału węgla w powstawaniu popiołu lotnego w palenisku spalającym mieszaninę gazów hutniczych i węgiel kamienny.

Spaliny z opalania baterii koksowniczej w Koksowni Przyjaźń powstają w wyniku spalania oczyszczonego gazu koksowniczego stanowiącego produkt koksowania węgla w tej baterii. Udziały frakcji PM_1 i $PM_{2,5}$ są duże i wynoszą odpowiednio 31% i 67%. Należy podkreślić, że spaliny z opalania baterii w przemyśle koksowniczym nie są odpylane.

Spaliny z pieca obrotowego do wypalania klinkieru w Cementowni powstają w wyniku spalania węgla kamiennego i zużytych opon samochodowych, które są w ten sposób utylizowane w zamiarze oszczędzania węgla. Spaliny zawierają więc popiół lotny ze spalania węgla i stałe produkty spalania opon a także cząstki klinkieru stanowiącego produkt i niewielkie ilości rozdrobnionego, nieprzetworzonego surowca mineralnego. Spaliny są odpylane za pomocą wysokosprawnego elektrofiltru. Udział $PM_{2,5}$ wynosi 25% przy bardzo małym udziale PM_1 (poniżej jednego procenta).

W spalinach z pieca Maerza, w którym wypala się wapno używając gazu koksowniczego do prażenia wapniaka udział $PM_{2,5}$ sięga 6% przy 1% udziale PM_1 . Jak się okazało w wyniku przeprowadzonych pomiarów przez Wykonawców Projektu instalacja filtrów workowych służących do odpylania spalin pracuje wadliwie. W związku z tym wyniki pomiaru składu ziarnowego nie mogą być uznane za miarodajne.

11.3. Skład chemiczny popiołów

Skład chemiczny popiołów ze spalania węgla przy temperaturze 1088 K, stosowanych w badanych obiektach nie odbiega od wartości typowych dla węgla górnośląskich. Popioły wykazują bardzo duży udział krzemionki od 43,64% do 56,68% oraz niski udział tlenków wapnia i magnezu (kilka procent). Bełchatowski węgiel brunatny zawiera 16,56% tlenku wapnia.

Tabela 31. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego w PEC Gliwice

Oznaczenie	Stężenie [% mas.]	
	Kocioł WP-70	Kocioł WR-25
SiO ₂	54,73	53,98
Al ₂ O ₃	26,50	26,55
Fe ₂ O ₃	5,23	5,54
CaO	2,56	2,73
MgO	2,37	2,36
Na ₂ O	0,94	1,18
K ₂ O	3,26	3,37
SO ₃	2,12	1,98
TiO ₂	1,19	1,17
P ₂ O ₅	0,33	0,37
suma	99,23	99,23
zawartość wilgoci analitycznej w węglu	2,08	2,11

Tabela 32. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego w E. Opole

Oznaczenie	Stężenie [% mas.]
SiO ₂	56,68
Al ₂ O ₃	22,77
Fe ₂ O ₃	6,91
CaO	2,87
MgO	2,68
Na ₂ O	0,68
K ₂ O	2,99
SO ₃	2,29
TiO ₂	1,05
P ₂ O ₅	0,33
suma	99,25
zawartość wilgoci analitycznej w węglu	2,54

Tabela 33. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego w E. Bełchatów

Oznaczenie	Stężenie [% mas.]
SiO ₂	43,64
Al ₂ O ₃	19,22
Fe ₂ O ₃	4,99
CaO	16,56
MgO	1,07
Na ₂ O	0,25
K ₂ O	0,24
SO ₃	12,36
TiO ₂	0,94
P ₂ O ₅	0,09
suma	99,36
zawartość wilgoci analitycznej w węglu	34,84

Tabela 34. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego
w E. Siersza

Oznaczenie	Stężenie [% mas.]
SiO ₂	46,60
Al ₂ O ₃	21,95
Fe ₂ O ₃	16,47
CaO	4,26
MgO	2,26
Na ₂ O	1,45
K ₂ O	2,06
SO ₃	3,10
TiO ₂	1,00
P ₂ O ₅	0,17
suma	99,32
zawartość wilgoci analitycznej w węglu	11,72

Tabela 35. Analiza składu chemicznego popiołu węgla spalanego
w C. Nowy Wirek

Oznaczenie	Stężenie [% mas.]
SiO ₂	53,59
Al ₂ O ₃	24,45
Fe ₂ O ₃	6,92
CaO	3,46
MgO	2,80
Na ₂ O	0,52
K ₂ O	3,28
SO ₃	3,00
TiO ₂	1,10
P ₂ O ₅	0,05
suma	99,17
zawartość wilgoci analitycznej w węglu	1,87

11.4. Stężenie, zawartość i udział masowy pierwiastków śladowych

W trakcie pomiarów składu ziarnowego emitowanego pyłu przy użyciu impaktora kaskadowego otrzymano 340 próbek pyłu, między innymi do badania zawartości pierwiastków śladowych. Masa pojedynczych próbek była mała: od części do kilku mg. Aby zapewnić niezbędne stężenie analitów w roztworze po mineralizacji, próbki zawierające ziarna w przybliżonym zakresie średnic: 0–1 mm, 1–2,5 mm, 2,5–10 i > 10 mm mineralizowano łącznie.

Stężenie badanych pierwiastków śladowych we frakcjach ziarnowych emitowanego pyłu mieści się w bardzo szerokim przedziale. W tabeli 36 przedstawiono pełny zakres zmierzonych stężeń [ppm] i zakres ograniczony do wartości stwierdzonych w 80% i 50% badanych próbek.

Tabela 36. Pełny zakres zmierzonych stężeń [ppm] i zakres ograniczony do wartości stwierdzonych w 80% i 50% badanych próbek.

Pierwiastek	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	P ₁₀	P ₉₀	P ₂₅	P ₇₅	Odchylenie standardowe
Se	353,09	149,84	0,00	2366,48	0,00	696,15	0,00	297,03	640,91
Cd	7,16	0,00	0,00	44,10	0,00	28,03	0,00	9,61	13,78
Co	23,48	12,81	0,00	82,08	0,00	65,13	0,00	43,34	25,94
Ni	2449,76	1048,33	0,00	16374,83	160,67	6177,76	288,49	2664,46	3779,15
Mn	648,96	246,08	0,00	3179,94	68,86	1450,62	123,86	1008,90	851,38
Pb	74,94	30,06	4,66	514,04	6,71	235,66	8,73	55,12	125,91
Cr	1169,59	575,49	51,99	7184,12	68,31	2054,30	81,48	1456,49	1845,91
As	2977,91	802,49	154,58	26827,46	418,18	6902,86	485,75	2942,86	5686,87
Sb	63,77	0,00	0,00	421,04	0,00	270,79	0,00	68,02	123,56

P_{10,90} – percentyl 10 i 90 (pomiędzy nimi mieści się 80% badanych próbek)

P_{25,75} – percentyl 25 i 75 albo kwartył 1 – Q1 i kwartył 3 – Q3 (pomiędzy tymi wartościami mieści się 50% badanych próbek)

Na podstawie oznaczonych stężeń pierwiastków śladowych w poszczególnych frakcjach pyłu wydzielonych impaktorem (Tab. 37–46) i ujednoliconych ułamków frakcyjnych wyznaczono zawartość (Tab. 47–56) i udziały masowe (U_j) pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_{10} wchodzących w skład emitowanego pyłu. (Tab. 57–66).

Przedstawione wielkości obliczono w następujący sposób:

$$D_j = C_j \cdot f_j \quad (8)$$

gdzie:

D_j – zawartość pierwiastka śladowego j związanego z i -tą frakcją w pyłe emitowanym, mg/g,

C_j – stężenie pierwiastka śladowego j we frakcji i -tej, mg/g,

f_i – ułamek frakcyjny.

$$D = \sum D_j \quad (9)$$

gdzie:

$i = 1, \dots, n$,

n – liczba frakcji ziarnowych,

D – zawartość pierwiastka śladowego w emitowanym pyłe, mg/g.

$$U_j = \frac{D_j}{D} \quad (10)$$

U_j – udział masowy pierwiastka śladowego j w i -tej frakcji emitowanego pyłu.

W przypadku pyłu z E. Bełchatów nie zanalizowano frakcji > 10 . W przypadku Pieca Maerza nie analizowano frakcji < 1 . W związku z tym w obliczeniach zawartości pierwiastków śladowych we frakcjach, udziałów pierwiastków śladowych we frakcjach i wskaźnikach emisji przyjęto, że takie same stężenia pierwiastków śladowych występują we frakcjach 2,5–10 i > 10 (E. Bełchatów) i we frakcjach < 1 i 1–2,5 (Piec Maerza).

Tabela 37. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z PEC Gliwice (WR 25) [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	273,50	174,95	131,43	3,47
Zn	8648,93	10816,01	5056,61	2840,59
Cd	0,00	44,10	28,03	9,61
Co	65,13	56,81	43,34	19,81
Ni	1996,50	1252,06	1548,36	736,65
Mn	246,08	149,06	159,18	68,86
Pb	55,12	34,34	8,73	5,24
Cr	1230,10	880,19	575,49	195,45
Cu	4857,07	5895,65	2790,47	1501,62
Sr	1198,06	656,10	679,28	577,02

cd. tabeli 37

Tl	0,00	0,00	93,98	88,59
Mo	0,00	0,00	14,87	209,06
Sb	117,26	0,00	0,00	31,20
Sn	0,00	31,12	0,00	94,95
V	112,14	195,64	77,73	586,18

Tabela 38. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z PEC Gliwice (WP 70) [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	149,84	0,00	25,42	62,77
Zn	1173,22	181,11	290,46	86,80
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	12,59	0,00	0,00	12,81
Ni	2397,03	160,67	445,63	250,28
Mn	429,56	92,91	123,86	36,98
Pb	28,55	8,18	8,23	11,62
Cr	1612,03	67,62	73,68	51,99
Cu	275,81	93,58	186,93	0,00
Sr	851,31	237,67	272,05	0,00
Tl	102,41	94,86	68,91	41,68
Mo	0,00	17,16	0,00	0,00
Sb	68,02	0,00	0,00	0,00
Sn	86,24	0,00	41,45	35,10
V	149,08	201,74	254,01	151,66

Tabela 39. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z E. Opole [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	258,50	133,86	0,00	696,15
Mg	2129,00	791,42	28,59	1566,45
Zn	2780,47	979,09	0,00	2134,03
Cd	39,82	24,75	0,00	0,00
Co	82,08	25,50	0,00	0,00
Ni	1048,33	159,67	0,00	6177,76
Mn	1022,93	635,66	0,00	260,98
Pb	235,66	32,76	4,66	30,06
Cr	711,51	188,14	68,31	953,98
Cu	553,09	300,74	0,00	335,13
Sr	4491,12	897,21	0,00	481,49
Tl	0,00	20,74	853,38	0,00
Mo	126,77	0,00	0,00	102,42
Sb	0,00	0,00	55,57	0,00
Sn	168,62	0,00	253,64	408,70
V	176,65	82,33	863,57	963,36

Tabela 40. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z E. Bełchatów [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	214,38	2235,70	297,03	297,03
Zn	4005,46	202,90	559,10	559,10
Cd	18,35	0,00	0,00	0,00
Co	11,34	59,90	5,05	5,05
Ni	16374,83	660,00	288,49	288,49
Mn	2817,87	492,40	127,26	127,26
Pb	16,57	48,27	9,16	9,16
Cr	7184,12	589,18	93,19	93,19
Cu	830,32	89,69	39,72	39,72
Sr	290,93	1166,64	389,57	389,57
Tl	369,03	194,83	68,91	68,91
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	107,83	0,00	0,00
Sn	1191,27	109,38	41,45	41,45
V	77,32	257,82	254,01	254,01

Tabela 41. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z E. Siersza [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	18461,82	1225,88	227,15	168,34
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	31,01	2,14	3,47
Ni	6085,09	298,82	206,17	372,67
Mn	1450,62	241,45	108,28	156,14
Pb	339,14	51,44	6,71	21,39
Cr	2042,94	188,44	81,48	78,63
Cu	6657,67	3757,40	185,03	21,86
Sr	9529,36	1478,34	423,24	673,31
Tl	4679,06	774,83	82,24	53,30
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	14,75
Sn	0,00	50,19	20,78	67,32
V	1990,23	315,49	114,28	176,32

Tabela 42. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z C. Nowy Wirek [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	509,64	393,34	194,58	2366,48
Zn	8084,07	3737,77	1632,81	17356,14
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	65,97	25,46	17,63	0,00

cd. tabeli 42

Ni	1856,80	2737,01	2664,46	8627,10
Mn	1008,90	1166,10	951,06	3179,94
Pb	157,67	33,14	62,83	514,04
Cr	1456,49	2054,30	442,82	6080,57
Cu	9627,24	1054,91	14627,47	321,94
Sr	3953,07	5160,51	2215,05	12578,35
Tl	1141,11	1565,68	1084,32	7555,47
Mo	120,40	185,85	0,00	0,00
Sb	421,04	270,79	0,00	380,15
Sn	320,31	824,04	570,69	0,00
V	880,86	647,46	538,08	3635,71

Tabela 43. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z K. Przyjaźń (Dąbrowa Górnicza) [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	1421,93	759,68	121,53	4682,97
Zn	18138,03	8394,37	3028,01	15199,51
Cd	51,29	0,00	0,00	0,00
Co	268,66	214,76	37,15	0,00
Ni	14149,91	14776,26	3347,85	57526,97
Mn	3985,45	1444,83	523,71	6347,59
Pb	721,39	327,10	57,44	466,71
Cr	11457,21	3596,91	1053,74	30158,48
Cu	3221,71	1337,85	506,54	863,70
Sr	22700,57	7748,34	3033,02	9696,76
Tl	8559,23	4996,81	1339,29	16977,78
Mo	1081,73	92,71	93,07	0,00
Sb	452,68	588,91	0,00	0,00
Sn	736,62	599,79	156,01	3586,99
V	9452,56	1249,95	699,30	4516,34

Tabela 44. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z Cementowni Nowiny [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	6399,32	48,80	117,06	1281,92
Zn	31146,45	871,14	1652,82	7990,90
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	2211,08	32,31	17,33	32,75
Ni	49563,95	829,47	2216,40	9608,13
Mn	24316,94	340,62	2002,84	6790,70
Pb	3651,03	55,65	40,47	81,81
Cr	29586,50	556,44	747,58	4248,46
Cu	5423,55	337,62	425,21	2123,30
Sr	107337,35	875,63	1127,74	1547,01
Tl	34183,67	629,08	910,00	5158,21
Mo	286,37	3,92	0,00	413,60
Sb	727,59	0,00	8,56	0,00
Sn	2535,10	58,78	152,89	43,33
V	5827,51	175,64	191,32	1003,53

Tabela 45. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z EC Nowa (Dąbrowa Górnicza) [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	78,91	1199,63	0,00	0,00
Zn	4036,99	3426,40	2041,39	14430,95
Cd	0,00	0,00	0,00	449,64
Co	60,93	36,16	0,00	182,82
Ni	11656,72	6160,36	6555,05	41071,89
Mn	1148,09	827,36	661,00	1277,59
Pb	233,61	49,53	45,69	306,97
Cr	5685,35	2036,55	980,97	16115,54
Cu	506,93	403,35	97,17	172,89
Sr	0,00	318,54	0,00	9640,96
Tl	2281,38	2901,32	924,89	14136,90
Mo	0,00	397,41	17,63	0,00
Sb	181,49	167,53	0,00	335,12
Sn	422,94	299,59	241,76	846,02
V	715,19	1072,79	389,65	2592,99

Tabela 46. Stężenia wybranych pierwiastków śladowych w ujednoliconych frakcjach ziarnowych emitowanych z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza) [ppm]

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	3917,22	3917,22	1526,39	1172,32
Cd	37,35	37,35	50,29	32,37
Bi	101,21	101,21	25,40	11,23
Co	57,16	57,16	64,20	36,46
Ni	1135,68	1135,68	375,78	829,79
Mn	1469,15	1469,15	1000,57	356,07
Pb	51,94	51,94	36,73	42,91
Cr	653,95	653,95	315,62	144,08
Al	2323,63	2323,63	755,94	406,35
Cu	102,80	102,80	70,53	13,28
Sr	1255,15	1255,15	60,12	0,00
Ba	902,04	902,04	15,57	0,00
As	1027,06	1027,06	145,50	42,27
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	30,07	30,07	0,00	0,00
Sn	113,88	113,88	15,63	13,20
V	192,58	192,58	59,48	32,62

Tabela 47. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR 25)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	55,79	28,34	26,02	1,51
Zn	1764,38	1752,19	1001,21	1238,50
Cd	0,00	7,14	5,55	4,19
Co	13,29	9,20	8,58	8,64
Ni	407,29	202,83	306,58	321,18
Mn	50,20	24,15	31,52	30,02
Pb	11,24	5,56	1,73	2,28
Cr	250,94	142,59	113,95	85,22
Cu	990,84	955,10	552,51	654,71
Sr	244,40	106,29	134,50	251,58
Tl	0,00	0,00	18,61	38,63
Mo	0,00	0,00	2,94	91,15
Sb	23,92	0,00	0,00	13,60
Sn	0,00	5,04	0,00	41,40
V	22,88	31,69	15,39	255,57

Tabela 48. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP 70)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	19,33	0,00	18,10	1,44
Zn	151,35	24,63	206,81	2,00
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	1,62	0,00	0,00	0,29
Ni	309,22	21,85	317,29	5,76
Mn	55,41	12,64	88,19	0,85
Pb	3,68	1,11	5,86	0,27
Cr	207,95	9,20	52,46	1,20
Cu	35,58	12,73	133,09	0,00
Sr	109,82	32,32	193,70	0,00
Tl	13,21	12,90	49,06	0,96
Mo	0,00	2,33	0,00	0,00
Sb	8,77	0,00	0,00	0,00
Sn	11,12	0,00	29,51	0,81
V	19,23	27,44	180,86	3,49

Tabela 49. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z E. Opole

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	29,21	15,93	0,00	9,05
Zn	314,19	116,51	0,00	27,74
Cd	4,50	2,95	0,00	0,00
Co	9,28	3,03	0,00	0,00
Ni	118,46	19,00	0,00	80,31
Mn	115,59	75,64	0,00	3,39
Pb	26,63	3,90	3,52	0,39
Cr	80,40	22,39	51,57	12,40
Cu	62,50	35,79	0,00	4,36
Sr	507,50	106,77	0,00	6,26
As	49,63	66,57	5211,66	19,37
Mo	14,33	0,00	0,00	1,33
Sb	0,00	0,00	41,96	0,00
Sn	19,05	0,00	191,50	5,31
V	19,96	9,80	652,00	12,52

Tabela 50. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z E. Bełchatów

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	38,80	505,27	107,23	68,91
Zn	724,99	45,86	201,84	129,71
Cd	3,32	0,00	0,00	0,00
Co	2,05	13,54	1,82	1,17
Ni	2963,84	149,16	104,15	66,93
Mn	510,03	111,28	45,94	29,52
Pb	3,00	10,91	3,31	2,13
Cr	1300,33	133,16	33,64	21,62
Cu	150,29	20,27	14,34	9,22
Sr	52,66	263,66	140,64	90,38
Tl	66,79	44,03	24,88	15,99
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	24,37	0,00	0,00
Sn	215,62	24,72	14,96	9,62
V	14,00	58,27	91,70	58,93

Tabela 51. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z E. Siersza

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	184,62	12,26	131,97	67,17
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	0,31	1,24	1,38
Ni	60,85	2,99	119,78	148,70
Mn	14,51	2,41	62,91	62,30
Pb	3,39	0,51	3,90	8,53
Cr	20,43	1,88	47,34	31,37
Cu	66,58	37,57	107,50	8,72
Sr	95,29	14,78	245,90	268,65
Tl	46,79	7,75	47,78	21,27
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	5,89
Sn	0,00	0,50	12,07	26,86
V	19,90	3,15	66,40	70,35

Tabela 52. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	102,44	48,77	109,55	267,41
Zn	1624,90	463,48	919,27	1961,24
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	13,26	3,16	9,93	0,00
Ni	373,22	339,39	1500,09	974,86
Mn	202,79	144,60	535,45	359,33
Pb	31,69	4,11	35,37	58,09
Cr	292,75	254,73	249,31	687,10
Cu	1935,08	130,81	8235,27	36,38
Sr	794,57	639,90	1247,07	1421,35
As	1810,89	275,43	1656,83	561,73
Tl	229,36	194,14	610,47	853,77
Mo	24,20	23,05	0,00	0,00
Sb	84,63	33,58	0,00	42,96
Sn	64,38	102,18	321,30	0,00
V	177,05	80,29	302,94	410,84

Tabela 53. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z K. Przyjaźń (Dąbrowa Górnicza)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	442,22	274,24	39,62	9,37
Zn	5640,93	3030,37	987,13	30,40
Cd	15,95	0,00	0,00	0,00
Co	83,55	77,53	12,11	0,00
Ni	4400,62	5334,23	1091,40	115,05
Mn	1239,47	521,58	170,73	12,70
Pb	224,35	118,08	18,73	0,93
Cr	3563,19	1298,48	343,52	60,32
Cu	1001,95	482,96	165,13	1,73
Sr	7059,88	2797,15	988,76	19,39
Tl	2661,92	1803,85	436,61	33,96
Mo	336,42	33,47	30,34	0,00
Sb	140,78	212,60	0,00	0,00
Sn	229,09	216,52	50,86	7,17
V	2939,75	451,23	227,97	9,03

Tabela 54. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	38,40	11,71	85,80	26,92
Zn	186,88	209,07	1211,52	167,81
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	13,27	7,75	12,70	0,69
Ni	297,38	199,07	1624,62	201,77
Mn	145,90	81,75	1468,08	142,60
Pb	21,91	13,36	29,66	1,72
Cr	177,52	133,55	547,98	89,22
Cu	32,54	81,03	311,68	44,59
Sr	644,02	210,15	826,63	32,49
Tl	205,10	150,98	667,03	108,32
Mo	1,72	0,94	0,00	8,69
Sb	4,37	0,00	6,27	0,00
Sn	15,21	14,11	112,07	0,91
V	34,97	42,15	140,24	21,07

Tabela 55. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z EC Nowa (Dąbrowa Górnicza)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	10,50	61,18	0,00	0,00
Zn	536,92	174,75	1475,92	1342,08
Cd	0,00	0,00	0,00	41,82
Co	8,10	1,84	0,00	17,00
Ni	1550,34	314,18	4739,30	3819,69
Mn	152,70	42,20	477,90	118,82
Pb	31,07	2,53	33,03	28,55
Cr	756,15	103,86	709,24	1498,75
Cu	67,42	20,57	70,25	16,08
Sr	0,00	16,25	0,00	896,61
Tl	303,42	147,97	668,70	1314,73
Mo	0,00	20,27	12,75	0,00
Sb	24,14	8,54	0,00	31,17
Sn	56,25	15,28	174,79	78,68
V	95,12	54,71	281,72	241,15

Tabela 56. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w µg występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych składających się na 1 g pyłu emitowanego z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [µm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	54,84	164,52	428,92	777,25
Cd	0,52	1,57	14,13	21,46
Co	0,80	2,40	18,04	24,17
Ni	15,90	47,70	105,59	550,15
Mn	20,57	61,70	281,16	236,07
Pb	0,73	2,18	10,32	28,45
Cr	9,16	27,47	88,69	95,53
Cu	1,44	4,32	19,82	8,81
Sr	17,57	52,72	16,89	0,00
Tl	8,97	26,92	62,26	69,14
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,42	1,26	0,00	0,00
Sn	1,59	4,78	4,39	8,75
V	2,70	8,09	16,71	21,63

Tabela 57. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR 25)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,50	0,25	0,23	0,01
Zn	0,31	0,30	0,17	0,22
Cd	0,00	0,42	0,33	0,25
Co	0,33	0,23	0,22	0,22
Ni	0,33	0,16	0,25	0,26
Mn	0,37	0,18	0,23	0,22
Pb	0,54	0,27	0,08	0,11
Cr	0,42	0,24	0,19	0,14
Cu	0,31	0,30	0,18	0,21
Sr	0,33	0,14	0,18	0,34
Tl	0,00	0,00	0,33	0,67
Mo	0,00	0,00	0,03	0,97
Sb	0,64	0,00	0,00	0,36
Sn	0,00	0,11	0,00	0,89
V	0,07	0,10	0,05	0,79

Tabela 58. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP 70)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,50	0,00	0,47	0,04
Zn	0,39	0,06	0,54	0,01
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,85	0,00	0,00	0,15
Ni	0,47	0,03	0,49	0,01
Mn	0,35	0,08	0,56	0,01
Pb	0,34	0,10	0,54	0,02
Cr	0,77	0,03	0,19	0,00
Cu	0,20	0,07	0,73	0,00
Sr	0,33	0,10	0,58	0,00
Tl	0,17	0,17	0,64	0,01
Mo	0,00	1,00	0,00	0,00
Sb	1,00	0,00	0,00	0,00
Sn	0,27	0,00	0,71	0,02
V	0,08	0,12	0,78	0,02

Tabela 59. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z E. Opole

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,54	0,29	0,00	0,17
Zn	0,69	0,25	0,00	0,06
Cd	0,60	0,40	0,00	0,00
Co	0,75	0,25	0,00	0,00
Ni	0,54	0,09	0,00	0,37
Mn	0,59	0,39	0,00	0,02
Pb	0,77	0,11	0,10	0,01
Cr	0,48	0,13	0,31	0,07
Cu	0,61	0,35	0,00	0,04
Sr	0,82	0,17	0,00	0,01
Tl	0,00	0,00	1,00	0,00
Mo	0,91	0,00	0,00	0,09
Sb	0,00	0,00	1,00	0,00
Sn	0,09	0,00	0,89	0,02
V	0,03	0,01	0,94	0,02

Tabela 60. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z E. Bełchatów

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,05	0,70	0,15	0,10
Zn	0,66	0,04	0,18	0,12
Cd	1,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,11	0,73	0,10	0,06
Ni	0,90	0,05	0,03	0,02
Mn	0,73	0,16	0,07	0,04
Pb	0,16	0,56	0,17	0,11
Cr	0,87	0,09	0,02	0,01
Al.	0,98	0,00	0,01	0,01
Sr	0,10	0,48	0,26	0,17
Tl	0,44	0,29	0,16	0,11
Sb	0,00	1,00	0,00	0,00
Sn	0,81	0,09	0,06	0,04
V	0,06	0,26	0,41	0,26

Tabela 61. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z E. Siersza

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,47	0,03	0,33	0,17
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	0,11	0,42	0,47
Ni	0,18	0,01	0,36	0,45
Mn	0,10	0,02	0,44	0,44
Pb	0,21	0,03	0,24	0,52
Cr	0,20	0,02	0,47	0,31
Cu	0,30	0,17	0,49	0,04
Sr	0,15	0,02	0,39	0,43
Tl	0,38	0,06	0,39	0,17
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	1,00
Sn	0,00	0,01	0,31	0,68
V	0,12	0,02	0,42	0,44

Tabela 62. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,19	0,09	0,21	0,51
Zn	0,33	0,09	0,19	0,39
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,50	0,12	0,38	0,00
Ni	0,03	0,03	0,13	0,82
Mn	0,16	0,12	0,43	0,29
Pb	0,25	0,03	0,27	0,45
Cr	0,20	0,17	0,17	0,46
Cu	0,19	0,01	0,80	0,00
Sr	0,19	0,16	0,30	0,35
Tl	0,12	0,10	0,32	0,45
Mo	0,51	0,49	0,00	0,00
Sb	0,53	0,21	0,00	0,27
Sn	0,13	0,21	0,66	0,00
V	0,18	0,08	0,31	0,42

Tabela 63. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z K. Przyjaźń (Dąbrowa Górnicza)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,58	0,36	0,05	0,01
Zn	0,58	0,31	0,10	0,00
Cd	1,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,48	0,45	0,07	0,00
Ni	0,40	0,49	0,10	0,01
Mn	0,64	0,27	0,09	0,01
Pb	0,62	0,33	0,05	0,00
Cr	0,68	0,25	0,07	0,01
Cu	0,61	0,29	0,10	0,00
Sr	0,65	0,26	0,09	0,00
Tl	0,54	0,37	0,09	0,01
Mo	0,84	0,08	0,08	0,00
Sb	0,40	0,60	0,00	0,00
Sn	0,45	0,43	0,10	0,01
V	0,81	0,12	0,06	0,00

Tabela 64. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,24	0,07	0,53	0,17
Zn	0,11	0,12	0,68	0,09
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,39	0,23	0,37	0,02
Ni	0,13	0,09	0,70	0,09
Mn	0,08	0,04	0,80	0,08
Pb	0,33	0,20	0,45	0,03
Cr	0,19	0,14	0,58	0,09
Cu	0,07	0,17	0,66	0,09
Tl	0,18	0,13	0,59	0,10
Mo	0,15	0,08	0,00	0,77
Sb	0,41	0,00	0,59	0,00
Sn	0,11	0,10	0,79	0,01
V	0,15	0,18	0,59	0,09

Tabela 65. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z EC Nowa (Dąbrowa Górnicza)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,15	0,85	0,00	0,00
Zn	0,15	0,05	0,42	0,38
Cd	0,00	0,00	0,00	1,00
Co	0,30	0,07	0,00	0,63
Ni	0,15	0,03	0,45	0,37
Mn	0,19	0,05	0,60	0,15
Pb	0,33	0,03	0,35	0,30
Cr	0,25	0,03	0,23	0,49
Cu	0,39	0,12	0,40	0,09
Sr	0,00	0,02	0,00	0,98
Tl	0,12	0,06	0,27	0,54
Mo	0,00	0,61	0,39	0,00
Sb	0,38	0,13	0,00	0,49
Sn	0,17	0,05	0,54	0,24
V	0,14	0,08	0,42	0,36

Tabela 66. Udziały wybranych pierwiastków śladowych występujących w ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu emitowanego z Pieca Maerza w Hucie ArcelorMittal (Dąbrowa Górnicza)

Pierwiastki	Przedziały frakcyjne [μm]			
	< 1	1 - 2,5	2,5 - 10	> 10
Se	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,04	0,12	0,30	0,55
Cd	0,01	0,04	0,37	0,57
Co	0,02	0,05	0,40	0,53
Ni	0,02	0,07	0,15	0,76
Mn	0,03	0,10	0,47	0,39
Pb	0,02	0,05	0,25	0,68
Cr	0,04	0,12	0,40	0,43
Cu	0,04	0,13	0,58	0,26
Sr	0,20	0,60	0,19	0,00
Tl	0,05	0,16	0,37	0,41
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,25	0,75	0,00	0,00
Sn	0,08	0,25	0,22	0,45
V	0,05	0,16	0,34	0,44

11.5. Badania reflektometryczne

Powierzchniowa warstwa cząstek aerozolu (o grubości rzędu nanometrów) odgrywa niezwykle istotną rolę w procesach środowiskowych. To na powierzchni cząstek są adsorbowane zanieczyszczenia gazowe i tam zachodzą ważne reakcje chemiczne prowadzące do zmian struktury zanieczyszczeń atmosferycznych. Również charakterystyka fizyko-chemiczna powierzchni drobnych cząstek aerozolu (o średnicy aerodynamicznej $< 2,5 \mu\text{m}$) istotnie wpływa na pochłanianie i rozpraszanie światła słonecznego, a więc ma ważne implikacje klimatyczne.

Skład chemiczny powierzchniowej warstwy pyłu odgrywa także bardzo ważną rolę w skutkach zdrowotnych narażenia na aerozole, ponieważ właśnie powierzchnia cząstek ma bezpośredni kontakt z płynami fizjologicznymi po inhalacji i depozycji pyłu w układzie oddechowym. Z tych względów badania powierzchni cząstek aerozolu prowadzi się w wielu ośrodkach badawczych na świecie. Badania te koncentrują się zarówno na wyznaczaniu parametrów optycznych pyłów, takich jak współczynnik absorpcji i masowy współczynnik absorpcji oraz na charakterystyce fizyko-chemicznej powierzchniowej warstwy pyłu.

Tabela 67. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu pobranych z instalacji PEC Gliwice

Seria poboru Charakterystyka podkładu obiektu i pomiaru	Symbol impaktora	Średnica odcięcia $d_{50}[\mu\text{m}]$	Masa pyłu na podkładzie $\Delta m [\text{mg}]$	Średni wsp. odbicia R_{sr} [%]	Masowy wsp. absorpcji σ_p [m^2/g]
PEC Gliwice (kocioł WP 70) Temp. gazów: $T = 152^\circ\text{C}$ Objętość spalin przechodzących przez impaktor: $V = 3,092 \text{ m}^3$	1A	14,0	0,251	93,22	0,212
	3B	8,8	0,308	91,40	0,221
	4A	6,0	1,653	89,42	0,051
	5B	4,1	-	-	-
	7A	2,6	10,7,91	88,60	0,008
	8B	1,3	0,77	91,58	0,086
	F	$< 1,3$	2,913	93,64	0,026
PEC Gliwice (kocioł WR 25) Temp. gazów: $T = 144^\circ\text{C}$ Objętość spalin przechodzących przez impaktor: $V = 1,349 \text{ m}^3$	1A	14,5	0,819	91,02	0,087
	3B	9,5	0,909	89,66	0,091
	4A	6,4	0,122	91,54	0,548
	5B	4,2	0,583	92,44	0,102
	7A	2,7	0,444	92,50	0,133
	8B	1,4	0,312	91,06	0,227
	F	$< 1,4$	3,705	92,66	0,024

Tabela 68. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu pobranych z instalacji El. Opole i El. Siersza

Seria poboru Charakterystyka podkładu obiektu i pomiaru	Symbol impaktora	Średnica odcięcia $d_{50}[\mu\text{m}]$	Masa pyłu na podkładzie Δm [mg]	Średni wsp. odbicia $R_{\text{sr.}}$ [%]	Masowy wsp. absorpcji σ_p [m ² /g]
E. Opole Temp. gazów: $T = 96^\circ\text{C}$ Objętość spalin przechodzących przez impaktor: $V = 3,493 \text{ m}^3$	1A	13,0	0,199	93,12	0,271
	3B	8,0	0,752	91,90	0,085
	4A	5,5	3,639	89,46	0,023
	5B	3,7	10,076	87,68	0,010
	7A	2,35	12,907	88,38	0,007
	8B	1,2	1,606	90,80	0,045
	F	< 1,2	5,087	93,10	0,016
E. Siersza Temp. gazów: $T = 99^\circ\text{C}$ Objętość spalin przechodzących przez impaktor: $V = 2,120 \text{ m}^3$	1A	12,8	12,721	83,14	0,011
	3B	7,5	14,156	79,90	0,012
	4A	5,25	15,205	82,20	0,010
	5B	3,5	2,696	87,18	0,038
	7A	2,3	0,820	90,74	0,090
	8B	1,1	0,022	90,44	-
	F	< 1,1	0,885	97,70	0,030

Tabela 69. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu z pojedynczego podkładu, pobranych z instalacji E. Siersza

Seria poboru Charakterystyka podkładu obiektu i pomiaru	Symbol impaktora	Średnica odcięcia $d_{50}[\mu\text{m}]$	Masa pyłu na podkładzie Δm [mg]	Średni wsp. odbicia $R_{\text{sr.}}$ [%]	Masowy wsp. absorp- cji σ_p [m ² /g]
E. Siersza (kocioł OP 380)	4A	5,0	28,197	71,88	0,009

Tabela 70. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu pobranych z instalacji Cementowni Nowiny

Seria poboru Charakterystyka podkładu obiektu i pomiaru	Symbol impaktora	Średnica odcięcia $d_{50}[\mu\text{m}]$	Masa pyłu na podkładzie Δm [mg]	Średni wsp. odbicia $R_{\text{sr.}}$ [%]	Masowy wsp. absorp- cji σ_p [m ² /g]
Cementownia Nowiny Temp. gazów: $T = 103^\circ\text{C}$ Objętość spalin przechodzących przez impaktor: $V = 15,98 \text{ m}^3$	1A	12,3	0,020	96,92	-
	3B	7,35	2,451	93,34	0,021
	4A	4,85	12,981	90,42	0,006
	5B	3,3	15,100	91,32	0,004
	7A	2,1	14,149	92,14	0,004
	8B	1,0	8,353	93,96	0,006
	F	< 1,0	0,320	99,06	0,034

Tabela 71. Średni współczynnik odbicia i masowy współczynnik absorpcji wyznaczone dla próbek pyłu pobranych z instalacji C. Nowy Wirek

Seria poboru Charakterystyka podkładu obiektu i pomiaru	Symbol impaktora	Średnica odcięcia $d_{50}[\mu\text{m}]$	Masa pyłu na podkładzie Δm [mg]	Średni wsp. odbicia R_{sr} [%]	Masowy wsp. absorp- cji σ_p [m^2/g]
C. Nowy Wirek Temp. gazów: $T = 112^\circ\text{C}$ Objętość spalin przechodzących przez impaktor: $V = 0,2433 \text{ m}^3$	1A	15,0	0,395	94,04	0,118
	3B	9,8	0,721	88,22	0,132
	4A	6,6	4,026	79,62	0,043
	5B	4,5	2,301	78,04	0,082
	7A	2,8	1,687	75,20	0,128
	8B	1,4	0,953	76,66	0,211
	F	< 1,4	4,335	25,44	0,364

W tabelach 67-71 zamieszczono charakterystykę pobranych próbek, w tym średnice odcięcia poszczególnych stopni impaktora oraz zmierzone średnie wartości współczynnika odbicia R_{sr} [%]. W ostatnich kolumnach poszczególnych tabel przedstawiono obliczone wartości masowego współczynnika odbicia σ_p . Zarówno poziomy współczynników odbicia, jak i wartości masowego współczynnika absorpcji wyznaczono dla sześciu frakcji pyłów pobranych za instalacjami odpylającymi oraz na filtrze końcowym, na którym osadzały się pyły submikronowe. W kilku przypadkach, z uwagi na zbyt małą masę pobranego pyłu, nie było możliwe wyznaczenie współczynnika absorpcji.

Jak widać, absorpcja masowa pyłu pobranego w PEC Gliwice (w przypadku kotła WP 70) oraz w E. Opole są bardzo zbliżone. Wartość σ_p badanego pyłu kształtowała się dla tych obiektów na poziomie od około 0,01 do około 0,2 m^2/g . Pył najdrobniejszy, o średnicy aerodynamicznej poniżej 1,2 i 1,4 μm miał absorpcję masową równą 0,02 i 0,03 m^2/g . Najmniejszą wartość σ_p (0,007–0,008 m^2/g) otrzymano dla pyłu pobranego na stopniu impaktora o średnicy odcięcia d_{50} równą około 2,5 μm , przy czym w PEC Gliwice dotyczyło to tylko kotła WP 70. W przypadku kotła WR 25 absorpcyjność pyłów najgrubszych, tj. pyłów o średnicy aerodynamicznej większej od 14 μm , była ponad dwukrotnie mniejsza w stosunku do absorpcyjności tejże frakcji pyłów emitowanych z kotła WP 70, ale absorpcja masowa pyłów o średnicy aerodynamicznej od powyżej 1 mikrometra do około 5 mikrometrów była znacząco większa. Wyjaśnienie tej zależności wymagałoby jednak przeprowadzenia dodatkowych badań.

Za interesujący wynik należy uznać fakt, że największą wartością σ_p , mieszczącą się w granicach od 0,212 do 0,271 m^2/g , cechują się najgrubsze frakcje pyłów (o średnicy powyżej 10 μm) E. Opole oraz PEC Gliwice. W przypadku ciepłowni gliwickiej dotyczy to jednak tylko przypadku WP 70. W przypadku kotła WR 25 maksimum absorpcji masowej jest przesunięte w stronę drobniejszych pyłów.

Można zauważyć, że najgrubsze frakcje pyłu emitowane z E. Siersza, a więc cząstki o średnicy powyżej 7,5 μm , mają absorpcję masową o rząd wielkości

mniej niż pyły tych samych frakcji emitowane z E. Opole oraz z PEC Gliwice. Można zatem sądzić, że spośród tych trzech obiektów kocioł w E. Siersza charakteryzuje się w stopniu najwyższym całkowitym spalaniem paliwa węglowego.

Krańcowo przeciwnie wyniki otrzymano dla C. Nowy Wirek. Wszystkie frakcje pyłów emitowanych z tej ciepłowni cechują się stosunkowo wysokim współczynnikiem absorpcji masowej. W szczególności wartość absorpcji masowej pyłów submikronowych (deponowanych na filtrze impaktora) jest o rząd wielkości większa niż wartość absorpcji masowej pyłów submikronowych emitowanych z wszystkich innych analizowanych w niniejszej pracy obiektów. Otrzymane wyniki sugerują, że zawartość węgla pierwiastkowego w submikronowych cząstkach pyłu emitowanych z C. Nowy Wirek jest ponad dziesięciokrotnie większa niż w submikronowych pyłach emitowanych z innych ciepłowni i elektrowni badanych w niniejszej pracy.

Wyniki otrzymane dla Cementowni Nowiny (Tab. 71) wskazują, że współczynnik absorpcji masowej emitowanych cząstek pyłu większych niż $1\ \mu\text{m}$ i mniejszych niż $7,35\ \mu\text{m}$ jest znacząco mniejszy od współczynnika σ_p wyznaczonego dla porównywalnych frakcji pyłów emitowanych z wszystkich innych badanych obiektów. Jednakże, co trudno wyjaśnić na obecnym etapie badań, pyły submikronowe mają podobny współczynnik absorpcji co pyły tejże frakcji pochodzące z innych źródeł.

Kończąc szczegółowe omawianie rozkładu wartości współczynnika absorpcji masowej badanych pyłów należy podkreślić, że wartość tego współczynnika dla pyłów submikronowych, najbardziej niebezpiecznych dla zdrowia i emitowanych z wszystkich omawianych emitorów, z wyjątkiem C. Nowy Wirek, kształtuje się na poziomie od około $0,02$ do około $0,04\ \text{m}^2/\text{g}$, natomiast absorpcja masowa pyłów submikronowych emitowanych z C. Nowy Wirek jest o rząd wielkości większa i wynosi około $0,4\ \text{m}^2/\text{g}$.

Z drugiej strony, warto zwrócić uwagę na fakt, że pomimo wykazanych wyżej istotnych różnic w poziomach współczynnika absorpcji masowej badanych pyłów, w porównaniu z innymi pyłami pochodzenia przemysłowego lub pyłem zawieszonym w powietrzu atmosferycznym, wyznaczone w niniejszej pracy wartości σ_p są dość homogeniczne i stosunkowo małe. W przypadku obiektów energetycznych lub ciepłych są rzędu od $0,01$ do $0,1\ \text{m}^2/\text{g}$, a współczynnik absorpcji masowej pyłów emitowanych z cementowni są rzędu od $0,001$ do $0,01\ \text{m}^2/\text{g}$. Pomimo że trudno jest bezpośrednio porównać absorpcję masową badanych pyłów i cząstek aerozolu atmosferycznego, to można zauważyć, że największa wartość spośród wszystkich badanych frakcji pyłów o średnicy mniejszej niż $2,5\ \mu\text{m}$ wynosi $0,2\ \text{m}^2/\text{g}$ (z wyjątkiem C. Nowy Wirek, gdzie σ_p pyłów mniejszych od $1,4\ \mu\text{m}$ wynosi $0,4\ \text{m}^2/\text{g}$), a więc jest 3–5 razy mniejsza od średniorocznego poziomu σ ($0,6$ – $1,0\ \text{m}^2/\text{g}$) otrzymanego dla cząstek aerozolu $\text{PM}_{2,5}$ w czterech miastach południowej Polski [16]. Współczynnik absorpcji masowej drobnych cząstek aerozolu w innych miastach europejskich jest porównywalny bądź nieco mniejszy niż

w miastach polskich. Przykładowo, w Wiedniu otrzymano $\sigma_p = 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ [22], a w Almerii, w Hiszpanii $\sigma_p = 0,1\text{--}0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ [5]. Jest to związane ze znacznie mniejszą zawartością węgla w powierzchniowej warstwie pyłu emitowanego ze źródeł energetycznych w stosunku do cząstek pyłu zawieszonych w powietrzu. Wniosek ten znajduje pełne potwierdzenie w analizie XPS przeprowadzonych w innych rozdziałach niniejszej pracy.

Opierając się na otrzymanych wynikach można wnioskować, że cząstki aerozolu atmosferycznego na terenach zurbanizowanych w południowej części Polski pochodzą głównie z innych źródeł niż energetyka zawodowa, bądź też są intensywnie wzbogacane w węgiel w trakcie przemieszczania się z wyemitowanej smugi zanieczyszczeń do przygruntowej warstwy powietrza na terenach miejskich.

Wartość współczynnika σ_p dla pyłów submikronowych, najbardziej niebezpiecznych dla zdrowia i emitowanych z wszystkich omawianych emitorów z wyjątkiem C. Nowy Wirek, kształtuje się na poziomie od około 0,02 do około 0,04 m^2/g , natomiast absorpcja masowa pyłów submikronowych emitowanych z C. Nowy Wirek jest o rząd wielkości większa i wynosi około 0,4 m^2/g .

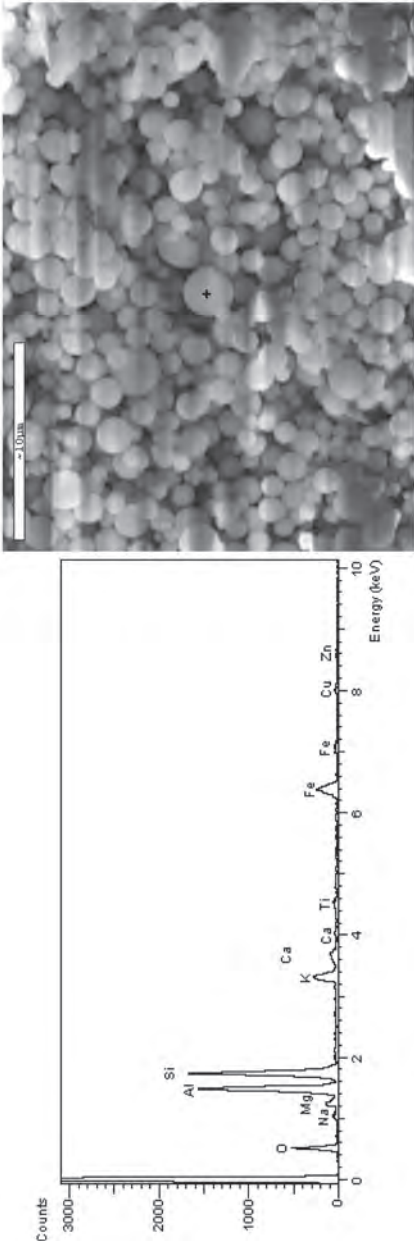
Współczynnik absorpcji masowej niemal wszystkich frakcji pyłu emitowanych z Cementowni Nowiny jest znacząco mniejszy od współczynnika σ_p wyznaczonego dla pyłów emitowanych z innych, badanych obiektów.

11.6. Badania składu chemicznego i morfologii emitowanych pyłów metodą spektroskopii fotoelektronów i mikroskopii elektronowej

Przedziały średnic odpowiadające stopniom impaktora podanym w pierwszych kolumnach Tabel 72–81 znajdują się w Tabelach 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27 i 29.

Tabela 72. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z PEC Gliwice WP 70)

	O	Si	C	Al	F	Na	S	Ca	N	K	P	Mg	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Cl	Zn	As	Ba
F	54,13	13,70	14,59	6,98	2,78	1,60	1,60	0,41	1,03	0,94	0,76	0,67	0,13	0,00	0,43	0,09	0,09	0,02	0,05	0,02	0,00	0,00
7A	60,79	16,87	8,28	5,18	1,97	1,49	1,31	1,01	0,94	0,77	0,31	0,64	0,18	0,00	0,14	0,00	0,05	0,00	0,00	0,03	0,03	0,01
5B	58,86	16,75	9,57	5,64	1,87	1,30	1,81	1,11	1,17	0,76	0,37	0,48	0,11	0,00	0,07	0,03	0,03	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00
4A	62,12	15,92	10,26	4,58	1,27	1,23	1,11	1,12	1,12	0,47	0,22	0,33	0,06	0,00	0,17	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3B	60,78	17,33	10,17	4,03	1,89	1,05	1,18	1,05	1,16	0,52	0,15	0,48	0,09	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
1A	60,35	16,42	8,64	4,91	2,87	1,08	1,80	0,67	1,40	0,50	0,39	0,66	0,10	0,00	0,12	0,00	0,06	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
śred- nia	59,51	16,17	10,25	5,22	2,11	1,29	1,47	0,90	1,14	0,66	0,37	0,54	0,11	0,00	0,17	0,02	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00

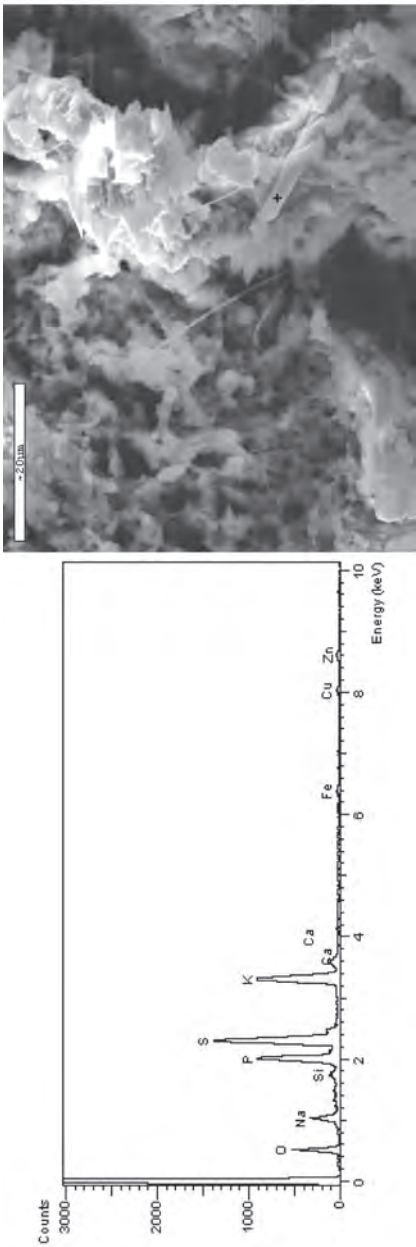


Rys. 32. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w PEC Gliwice WP 70

Przeważają glinokrzemiany w formie kulistej, wzbogacone w tlenki Fe, Cu, Zn oraz związki Mg, Na, K, Ca oraz Ti.

Tabela 73. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z PEC Gliwice WR 25)

	O	Si	C	Al	F	Na	S	Ca	N	K	P	Mg	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Cl	Zn	As
F	60,16	13,94	10,99	2,33	0,68	2,19	2,74	1,86	1,27	1,48	1,85	0,15	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,11	0,00	0,19	0,00
8B	57,16	16,80	14,11	2,45	1,01	1,35	1,74	1,53	1,09	0,97	1,41	0,21	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,09	0,00
7A	58,94	18,24	13,41	2,28	1,07	1,05	0,80	1,38	0,77	0,82	0,82	0,19	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,04	0,09
5B	62,65	18,82	8,38	2,53	1,03	1,06	0,89	1,91	0,67	0,94	0,88	0,20	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
4A	61,35	19,23	9,31	2,67	1,24	1,01	0,94	1,74	0,88	0,82	0,57	0,15	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
3B	64,03	18,51	7,92	2,04	0,95	1,35	0,91	1,38	0,81	0,88	0,95	0,30	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1A	63,07	17,89	8,57	2,60	0,88	1,12	1,28	1,37	0,91	1,07	1,08	0,10	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
średnia	61,05	17,63	10,38	2,41	0,98	1,30	1,33	1,60	0,91	1,00	1,08	0,19	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,05	0,01

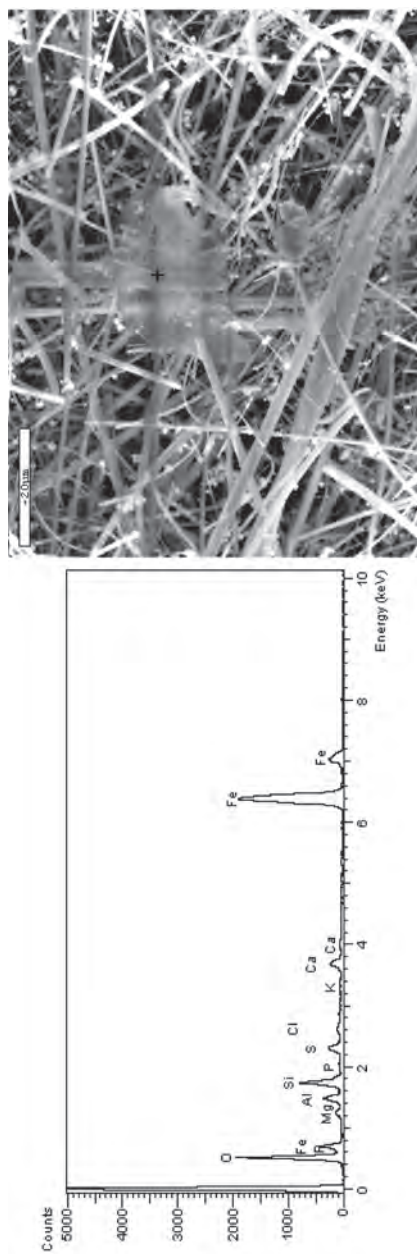


Rys. 33. Mikrografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w PEC Gliwice WR 25

Nieregularne formy krystaliczne bogate w P, K, S, Na oraz dodatkowo w Fe, Cu, Zn oraz glinokrzemiany zawierające Mg, Na, S, K oraz Ca.

Tabela 74. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z E. Opole)

	O	Si	C	Al	F	Na	S	Ca	N	K	P	Mg	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Cl	Zn	As	Ba
F	51,93	15,43	10,90	3,93	9,62	0,52	1,15	3,53	1,15	0,22	0,56	0,58	0,18	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,16	0,05	0,00	0,00
8B	55,71	18,42	8,88	3,68	6,80	0,64	0,66	2,85	0,84	0,31	0,23	0,58	0,13	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00
7A	55,66	18,35	10,34	3,81	5,40	0,90	0,36	2,33	0,75	0,35	0,34	0,90	0,12	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00
5B	56,70	16,66	7,97	4,55	6,15	1,37	1,17	2,08	0,74	0,45	0,18	0,95	0,15	0,00	0,23	0,21	0,00	0,00	0,42	0,02	0,00	0,00
4A	56,23	18,19	9,86	4,00	4,73	0,99	1,28	1,98	0,95	0,46	0,19	0,70	0,12	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,13	0,02	0,00	0,00
3B	58,26	19,18	8,33	4,06	4,94	0,75	0,62	2,03	0,74	0,40	0,01	0,48	0,05	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00
1A	54,27	20,12	17,26	2,78	2,55	0,40	0,00	1,94	0,29	0,16	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
średnia	55,54	18,05	10,51	3,83	5,74	0,80	0,75	2,39	0,78	0,34	0,22	0,63	0,11	0,00	0,06	0,05	0,03	0,00	0,13	0,02	0,00	0,00

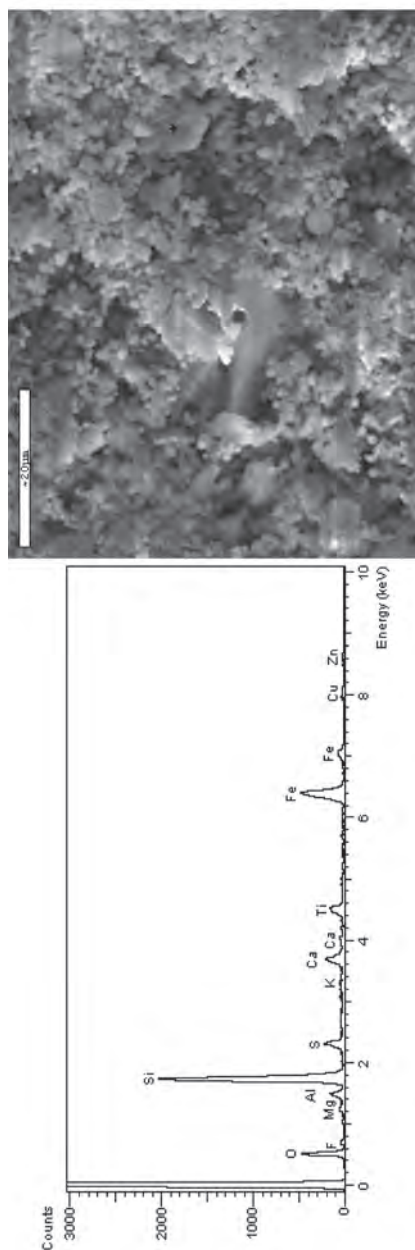


Rys. 34. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w E. Opole

Dominują formy glinokrzemianowe wzbogacone w Fe, Na, Mg, P, S, Cl, K oraz Ti.

Tabela 75. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z E. Belchatów)

	O	Si	C	Al	F	Na	S	Ca	N	K	P	Mg	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Cl	Zn	As	Ba
F	58,40	16,95	15,19	1,43	0,31	0,00	1,79	0,84	0,93	0,00	0,00	0,51	0,03	0,30	1,99	0,00	0,00	0,00	1,02	0,32	0,00	0,00
8B	56,86	16,20	17,61	2,14	0,21	0,60	2,51	1,44	1,85	0,00	0,00	0,47	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
7A	53,04	15,56	18,85	2,45	1,95	0,88	2,86	1,67	1,02	0,06	0,05	1,35	0,05	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
5B	59,27	16,92	11,02	2,63	2,83	0,87	1,93	2,05	0,60	0,09	0,00	1,28	0,17	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4A	59,72	18,87	9,66	2,58	2,47	0,63	1,87	2,16	0,40	0,08	0,00	1,18	0,09	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
3B	60,41	18,97	9,07	2,36	1,95	0,40	1,96	2,83	0,34	0,04	0,00	0,75	0,15	0,00	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1A	59,77	17,77	9,17	2,93	2,43	0,57	2,05	2,96	0,59	0,04	0,00	0,94	0,15	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
średnia	58,21	17,32	12,94	2,36	1,74	0,56	2,14	1,99	0,82	0,04	0,01	0,93	0,09	0,04	0,59	0,00	0,00	0,00	0,15	0,05	0,00	0,00



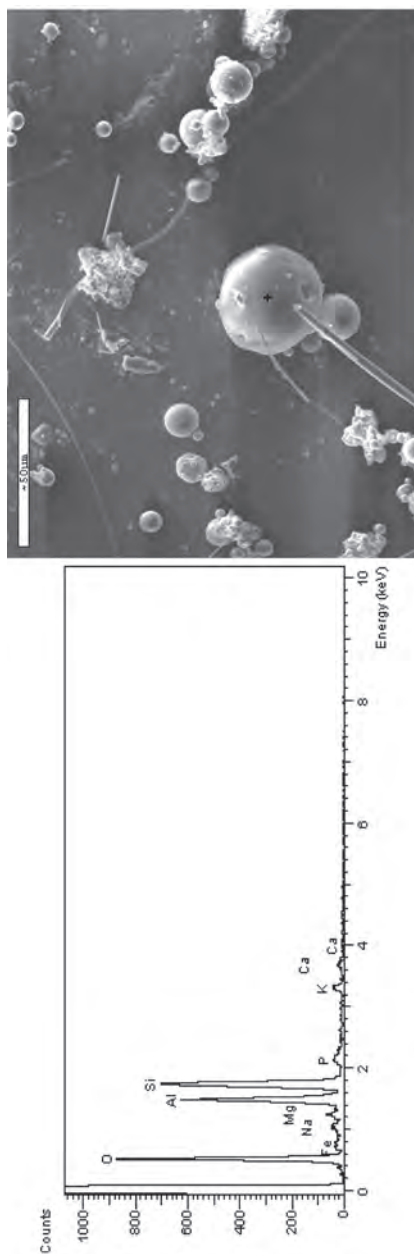
Rys. 35. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w E. Belchatów

Dominują glinokrzemianowe formy kuliste z dużą ilością S, Ca, K, Fe, Cu i Zn oraz nieregularne aglomeraty o podobnym składzie oraz kryształki w formie płytek wzbogacone w Cr, Ge i Mn.

Tabela 76. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z E. Siersza)

	O	C	Si	Ca	Al	S	Na	Mg	K	N	Cl	Fe	F	Cr	P	Ba
F	54,94	19,70	18,80	2,06	2,84	0,70	0,29	0,50	0,06	0,06	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
8B	55,96	21,78	17,53	1,21	2,10	0,69	0,32	0,23	0,00	0,06	0,00	0,07	0,06	0,00	0,00	0,00
7A	52,87	23,08	13,96	3,57	1,92	1,84	0,50	1,16	0,00	0,18	0,39	0,12	0,40	0,00	0,00	0,00
5B	54,06	22,83	11,29	3,61	2,33	2,98	0,31	1,43	0,00	0,22	0,43	0,04	0,43	0,00	0,00	0,04
4A	57,99	16,42	12,84	4,05	2,54	2,44	0,31	2,05	0,00	0,16	0,60	0,17	0,43	0,00	0,01	0,00
3B	50,92	25,84	4,96	6,47	3,06	4,08	0,45	2,25	0,00	0,19	0,95	0,43	0,37	0,00	0,05	0,00
1A	52,99	22,08	7,37	6,35	3,29	3,72	1,34	1,24	0,00	0,00	0,67	0,50	0,43	0,01	0,00	0,00
średnia	54,25	21,68	12,39	3,90	2,58	2,35	0,50	1,27	0,01	0,12	0,44	0,19	0,30	0,00	0,01	0,01

Dominują kuliste formy glinokrzemianowe, cząstki bogate w Mg, siarczany wapnia oraz cząstki bogate w Ni, Fe i Zn.

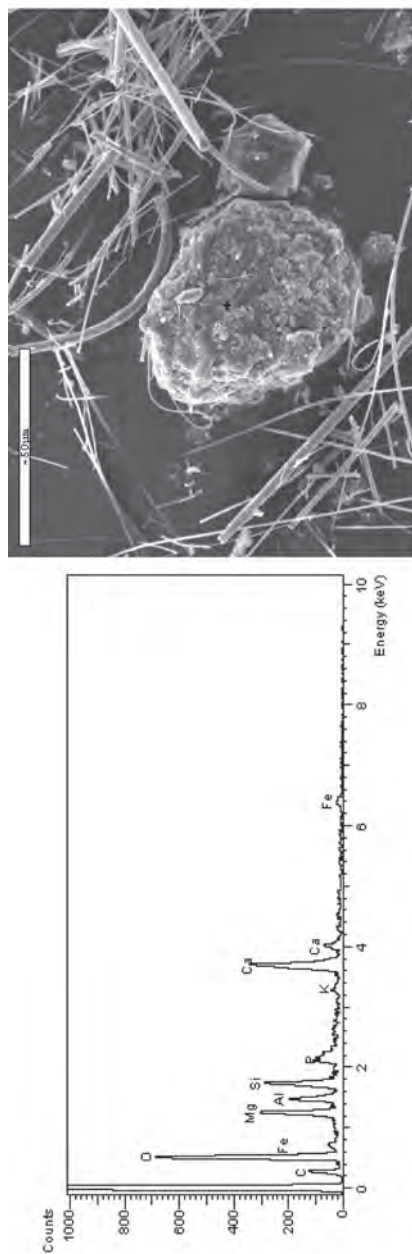


Rys. 36. Mikrografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w E. Siersza

Tabela 77. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z C. Nowy Wirek)

	O	C	Si	Ca	Al	S	Na	Mg	K	N	Cl	Fe	F	Zn	Cr	Ti	P	Cu	Ba
F	47,84	23,31	0,64	0,00	0,00	9,94	8,17	0,00	4,45	2,81	0,61	1,15	0,00	0,83	0,04	0,00	0,12	0,10	0,00
8B	54,00	19,12	15,17	0,99	2,01	3,11	2,80	0,20	0,94	0,69	0,12	0,38	0,14	0,17	0,01	0,06	0,01	0,06	0,00
7A	51,82	22,14	14,11	1,56	1,87	3,12	2,55	0,25	0,89	0,65	0,08	0,22	0,23	0,18	0,13	0,13	0,05	0,01	0,01
5B	50,32	27,69	10,48	1,24	1,69	2,89	3,08	0,42	0,99	0,38	0,22	0,26	0,21	0,00	0,00	0,00	0,13	0,02	0,00
4A	52,35	21,06	14,48	1,49	2,49	2,66	2,70	0,54	0,84	0,46	0,16	0,31	0,20	0,09	0,00	0,00	0,03	0,12	0,02
3B	56,19	17,13	18,23	1,97	2,36	1,29	1,39	0,23	0,35	0,42	0,07	0,07	0,19	0,03	0,04	0,00	0,00	0,02	0,01
1A	58,00	14,04	20,06	1,64	2,40	0,56	1,04	0,30	0,48	0,49	0,19	0,00	0,52	0,06	0,00	0,07	0,00	0,15	0,00
średnia	52,56	21,00	13,28	1,34	1,87	3,39	3,15	0,27	1,27	0,81	0,18	0,36	0,16	0,19	0,04	0,03	0,05	0,05	0,01

Nieregularne formy glinokrzemianowe wzbogacone w Mg, Ca, Cl, Na, K, S, Zn, Cr, Ti, Ba oraz Pb.

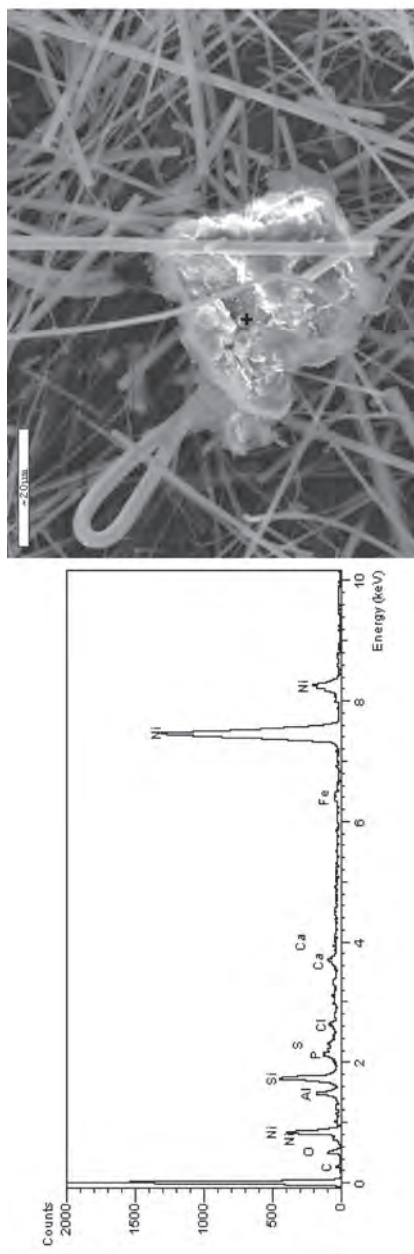


Rys. 37. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w C. Nowy Wirek

Tabela 78. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z opalania baterii w K. Przyjaźń)

	O	C	Si	S	Al	Ca	Na	N	Mg	K	P	Fe	Cl	F	Zn	Cr	V	Pb	Ti
F	39,02	43,10	6,95	3,99	1,06	0,92	0,42	1,79	0,13	0,21	0,21	0,08	0,05	0,04	0,47	0,71	0,59	0,27	0,00
8B	40,09	43,34	8,32	2,82	0,66	0,63	0,34	1,78	0,10	0,22	0,36	0,17	0,00	0,00	0,26	0,39	0,28	0,23	0,00
7A	44,01	33,58	11,59	2,86	1,71	1,27	0,49	2,05	0,11	0,09	0,71	0,23	0,00	0,14	0,17	0,36	0,42	0,21	0,00
5B	53,90	19,97	15,64	2,82	2,22	1,69	0,49	1,39	0,15	0,06	0,41	0,01	0,03	0,07	0,31	0,31	0,28	0,22	0,04
4A	58,54	16,65	15,28	2,65	2,59	1,35	0,60	1,23	0,32	0,13	0,25	0,11	0,00	0,07	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00
3B	60,35	8,83	21,34	2,44	2,55	2,06	0,59	1,25	0,29	0,08	0,06	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
1A	62,68	6,81	20,80	2,95	2,72	2,06	0,61	0,90	0,15	0,21	0,00	0,02	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
średnia	51,23	24,61	14,27	2,93	1,93	1,43	0,51	1,48	0,18	0,14	0,29	0,09	0,02	0,07	0,20	0,25	0,22	0,13	0,01

Nieregularne cząstki glinokrzemianowe wzbogacone w metale ciężkie, Fe, Zn, Ni, Cr, V oraz Pb.

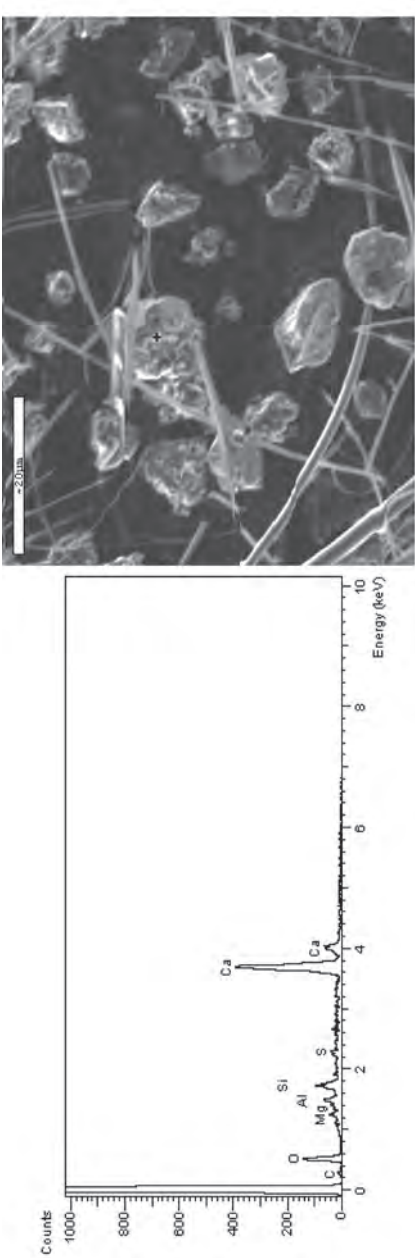


Rys. 38. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w K. Przyjaźń (opalenie baterii)

Tabela 79. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z Cementowni Nowiny)

	O	C	Si	S	Al	Ca	Na	N	Mg	K	P	Cl	F	Fe	Zn	Cr	Ti	Cu	Ba
F	55,70	16,63	19,46	0,84	3,26	2,58	0,26	0,45	0,37	0,23	0,00	0,04	0,02	0,02	0,00	0,06	0,07	0,00	0,01
8B	58,76	13,06	20,43	0,98	3,17	1,89	0,27	0,25	0,40	0,47	0,00	0,00	0,09	0,06	0,00	0,10	0,05	0,01	0,00
7A	54,58	18,46	19,00	1,18	2,78	2,41	0,35	0,22	0,32	0,38	0,02	0,01	0,03	0,12	0,00	0,05	0,09	0,01	0,00
5B	57,22	15,07	18,53	1,36	3,03	2,78	0,43	0,35	0,49	0,41	0,02	0,07	0,07	0,10	0,00	0,05	0,01	0,01	0,00
4A	59,98	12,52	18,32	1,51	3,09	3,42	0,29	0,36	0,80	0,43	0,06	0,07	0,00	0,12	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
3B	57,98	14,04	20,37	1,09	2,67	2,25	0,38	0,29	0,42	0,24	0,00	0,00	0,07	0,05	0,00	0,07	0,09	0,02	0,00
1A	57,27	15,19	19,95	0,61	2,77	2,03	0,42	0,47	0,38	0,35	0,09	0,01	0,02	0,00	0,03	0,34	0,06	0,01	0,00
średnia	57,36	15,00	19,44	1,08	2,97	2,48	0,34	0,34	0,45	0,36	0,03	0,03	0,04	0,07	0,00	0,10	0,06	0,01	0,00

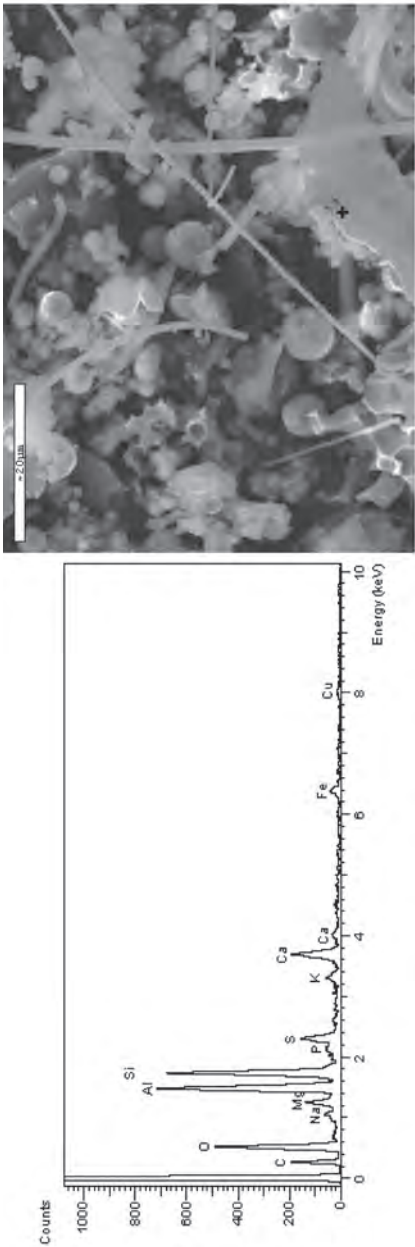
Nieregularne formy glinokrzemianowe wzbogacone w Ca.



Rys. 39. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w Cementowni Nowiny

Tabela 80. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z EC Nowa)

	O	C	Si	Ca	Al	S	Na	Mg	K	N	Cl	Fe	F	P	Zn	Ti	Co
F	43,22	36,50	12,76	1,64	3,10	0,98	0,26	0,40	0,00	0,36	0,00	0,00	0,55	0,21	0,00	0,00	0,00
8B	55,99	17,80	18,45	1,61	3,01	0,82	0,95	0,19	0,08	0,34	0,03	0,00	0,42	0,31	0,00	0,00	0,00
7A	45,78	33,49	13,11	1,17	3,50	0,62	0,76	0,30	0,00	0,28	0,00	0,15	0,19	0,51	0,00	0,15	0,00
5B	41,14	40,08	10,56	1,07	3,08	0,85	0,67	0,77	0,00	0,33	0,00	0,40	0,52	0,55	0,00	0,00	0,00
4A	42,96	35,69	8,65	1,50	3,61	1,81	1,55	1,58	0,03	0,11	0,04	0,34	0,82	0,83	0,00	0,05	0,43
3B	39,28	43,08	6,59	1,82	3,24	2,21	0,92	0,74	0,00	0,72	0,00	0,26	0,37	0,23	0,09	0,16	0,30
1A	39,64	43,15	11,30	1,45	2,00	0,71	0,36	0,30	0,11	0,56	0,08	0,08	0,13	0,10	0,03	0,00	0,00
średnia	44,00	35,68	11,63	1,47	3,08	1,14	0,78	0,61	0,03	0,39	0,02	0,18	0,43	0,39	0,02	0,05	0,10



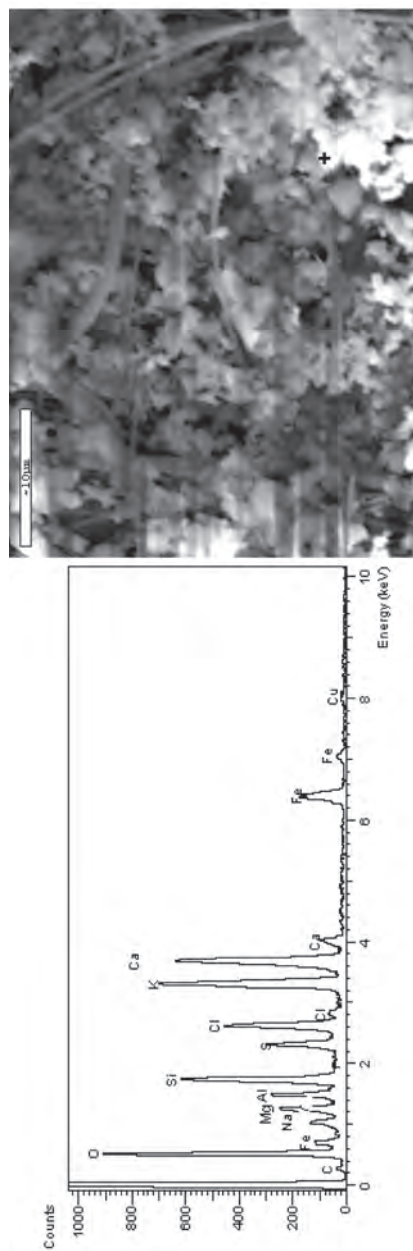
Rys. 40. Mikrofotografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X w EC Nowa

Nieregularne i kuliste formy glinokrzemianowe wzbogacone w Cu i Zn.

Tabela 81. Skład powierzchni ziaren pyłu w % atomowych (pył emitowany z wypalania wapna w Piecu Maerza)

	O	C	Si	Ca	Al	S	Na	Mg	K	N	Cl	Fe	F	P	Zn	Pb
F	47,97	15,36	6,00	3,51	1,05	4,32	1,98	2,35	10,08	0,00	6,47	0,17	0,27	0,00	0,00	0,51
8B	56,80	7,81	2,05	5,82	0,78	4,04	2,21	6,17	4,89	0,58	5,08	0,30	0,30	2,88	0,30	0,00
7A	64,71	8,33	6,25	9,23	1,53	0,58	1,31	4,44	1,40	0,00	0,82	0,21	0,33	0,67	0,18	0,00
5B	58,40	13,56	18,23	3,75	1,32	1,40	0,34	2,17	0,19	0,00	0,69	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
4A	63,11	12,69	4,83	9,59	0,49	0,56	0,84	4,43	1,13	0,00	1,48	0,04	0,00	0,70	0,00	0,00
3B	60,98	8,79	3,25	9,25	1,43	1,40	1,58	7,42	1,23	0,00	2,57	0,41	0,43	1,26	0,00	0,00
1A	62,84	12,00	2,80	11,24	1,73	0,62	1,23	4,57	0,64	0,00	0,88	0,38	0,34	0,64	0,08	0,00
średnia	59,26	11,22	6,20	7,48	1,19	1,85	1,36	4,51	2,79	0,08	2,57	0,25	0,24	0,88	0,08	0,07

Nieregularne i kuliste formy glinokrzemianowe bogate w K, Ca, Al, Cl, S, Mg oraz Fe.



Rys. 41. Mikrografia cząstki pyłu i widmo charakterystycznego promieniowania X z Pieca Maerza (wypalanie wapna)

Wniosek ogólny:

W badanych próbkach dominują formy glinokrzemianowe wzbogacone o metale ciężkie.

11.7. Wyniki oznaczeń WWA w pyłe z K. Przyjaźń

W Tabeli 82 umieszczono charakterystykę próbek pyłu emitowanego z instalacji przemysłowych z K. Przyjaźń, natomiast Tabele 83 i 84 zawierają wyniki oznaczeń zawartości wybranych 16 WWA w tych próbkach.

Tabela 82. Charakterystyka próbek pyłu emitowanego z baterii koksowniczej K. Przyjaźń

Symbol próbki	Pochodzenie	Rodzaj	Uwagi
1	strona koksowa z cyklonu	pierwotny	pył nie przesiewany
2	strona koksowa z cyklonu	PM _{2,5}	frakcja < 2,8 mm odsiana wirówką Bahco
3	strona koksowa z FW	pierwotny	pył nie przesiewany
4	strona koksowa z FW	PM _{2,5}	frakcja < 2,6 mm odsiana wirówką Bahco
5	suche chłodzenie z FW	pierwotny	pył nie przesiewany
6	suche chłodzenie z FW	PM _{2,5}	frakcja < 2,5 mm odsiana wirówką Bahco

Tabela 83. Stężenie wybranych 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w próbkach pyłu emitowanego z baterii koksowniczej K. Przyjaźń

Lp.	Nazwa związku	Stężenie WWA w próbkach, w ppm					
		1	2	3	4	5	6
1	Naftalen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0633	0,0000
2	Acenaftylen	0,0000	0,0811	0,8471	0,9346	0,3370	0,2973
3	Acenaften	0,1445	0,5290	0,9074	0,6088	0,1761	0,0000
4	Fluoren	0,0728	2,1629	5,7146	5,7492	1,1445	0,3327
5	Fenantren	0,9452	8,7387	93,1249	115,6426	26,5735	11,3527
6	Antracen	0,1448	1,3070	6,2654	8,0777	0,6351	0,4507
7	Fluoranten	1,8715	15,1774	10,5106	252,9256	10,6902	11,7215
8	Piren	1,8343	13,3998	95,2511	141,7159	1,5451	0,4490
9	Benzo(a)antracen	0,2259	4,0002	48,3345	74,4038	0,1381	0,1506
10	Chryzen	0,2231	4,4434	85,4661	145,1125	6,9991	41,1901
11	Benzo(b)fluoranten	0,1136	7,1281	3,4431	72,9842	0,3070	6,5646
12	Benzo(k)fluoranten	0,1898	0,5237	6,0393	38,8184	0,3022	7,0234
13	Benzo(a)piren	0,1227	1,8062	8,8028	13,8374	0,0000	0,0000
14	Indeno-(1,2,3-cd)-piren	0,0000	0,7728	9,8447	16,5201	0,0000	0,0000
15	Dibenzo(ah)antracen	0,0000	1,2009	3,3111	5,2687	0,0000	0,0000
16	Benzo(ghi)perylene	0,0000	1,3711	5,8904	9,9369	0,0000	0,0000
Suma WWA		5,8881	62,6424	383,7532	902,5366	48,9113	79,5326
RT B(a)P		0,1841	9,1645	33,3069	62,6026	0,1916	1,8144

Tabela 84. Stężenie grup WWA ze względu na ilość pierścieni w cząsteczce

Ilość pierścieni w cząsteczce WWA	Stężenie grup WWA w próbkach, w ppm					
	1	2	3	4	5	6
dwa	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0633	0,0000
trzy	1,3073	12,8188	106,8594	131,0129	28,8662	12,4334
cztery	4,1547	37,0208	239,5624	614,1579	19,3725	53,5112
pięć	0,4261	11,4317	31,4410	147,4289	0,6093	13,5880
sześć i więcej	0,0000	1,3711	5,8904	9,9369	0,0000	0,0000

Skład WWA w pyłe emitowanym z baterii koksowniczej jest rzadko badany. W tym przypadku badania dotyczą pyłu emitowanego podczas rozładunku komór w najnowocześniejszej baterii koksowniczej w Europie. Zastosowano w niej rozwiązania techniczne z zakresu BAT, w tym system odciągu gazów przez okapturzenie wozu przejezdny z dwustopniowym odpylaniem za pomocą cyklonu i filtru workowego. Badaniom poddano pył wytrącony w cyklonie i w filtrze workowym. Analizowano pył pierwotny i frakcję o ziarnie mniejszym od 2,5 μm , odsianą wirówką Bahco.

Drugą instalacją redukującą emisję był filtr workowy odpylający gazy z instalacji suchego chłodzenia koksu. Również w tym przypadku analizowano pył pierwotny i frakcję o ziarnie mniejszym od 2,5 μm odsianą wirówką Bahco. Wyniki badań należy traktować jako rozpoznawcze, po których powinny nastąpić dalsze pomiary i analizy. Wyjaśnienia wymaga nieobecność benzo(a)pirenu i cięższych WWA w pyłe powstającym w trakcie suchego chłodzenia koksu.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że WWA są nagromadzone we frakcjach respirabilnych, co oznacza, że nawet okresowy spadek skuteczności odpylania powoduje nadmierne obciążenie powietrza tymi niebezpiecznymi substancjami. Suma WWA w pyłe drobnym jest większa niż w pyłe nierozdzielonym. Największa różnica występuje w pyłe pobranym z cyklonu po stronie koksowej. Ze względu na to, że operowanie sumą WWA ma ograniczoną przydatność dla oceny zagrożenia jakie stanowi emisja związków należących do tej grupy WWA, obliczono Równoważnik Toksyczności RT B(a)P. Wartość Równoważnika Toksyczności RT B(a)P ustalonego dla frakcji o ziarnie mniejszym od 2,5 μm jest 40-krotnie większa w porównaniu z pyłem nierozdzielonym wytrąconym w cyklonie po stronie koksowej baterii. Z kolei wartość Równoważnika Toksyczności RT B(a)P ustalonego dla frakcji o ziarnie mniejszym od 2,5 μm jest większa 9-krotnie w porównaniu z pyłem nie rozdzielonym wytrąconym w filtrze workowym odpylającym gazy z suchego chłodzenia koksu.

11.8. Wskaźniki emisji frakcji ziarnowych pyłu

Wskaźniki emisji frakcji ziarnowych pyłu: PM_1 , $PM_{2,5}$ i PM_{10} obliczono na podstawie pomiarów wykonanych za pomocą impaktora kaskadowego, danych z systemu monitoringu instalacji odnośnie do strumieni i parametrów gazów odlotowych, danych o nominalnej wydajności/obciążeniu instalacji, danych o zużyciu paliwa/produkcji wyrobu. Wskaźniki emisji są wyrażone w kg/Mg paliwa albo wyrobu. W przypadku elektrociepłowni opalanej gazami hutniczymi i węglem wskaźniki odnoszą się do GJ energii chemicznej mieszanego paliwa. Udziały frakcji są wyrażone ułamkiem dziesiętnym.

Wskaźnik emisji frakcji i (WE_i) obliczono znając wskaźnik emisji pyłu całkowitego (WE_{PM}) i udział (wartość skumulowana) frakcji i (U_i)

$$WE_i = U_i WE_{PM} \text{ [kg/Mg]} \quad (11)$$

Obliczone wskaźniki emisji frakcji pyłu zamieszczono w Tabeli 85.

Tabela 85. Wskaźniki emisji WE_{PM1} , $WE_{PM2,5}$ i WE_{PM10} z badanych instalacji

Obiekt	WE_{PM1}	$WE_{PM2,5}$	WE_{PM10}
	kg/Mg		
PEC Gliwice WP 70	0,106	0,217	0,818
PEC Gliwice WR 25	0,124	0,223	0,344
E. Opole	0,023	0,046	0,197
E. Siersza	0,002	0,004	0,120
E. Bełchatów	0,024	0,053	0,100
C. Nowy Wirek	1,809	2,925	7,983
Cementownia Nowiny	0,000	0,020	0,078
Koksownia Przyjaźń	0,009	0,019	0,028
Piec Maerza	wadliwa praca filtra workowego		
	kg/GJ		
EC Nowa	0,013	0,018	0,088

Wskaźniki emisji odnoszą się do instalacji o różnym stopniu rozpowszechnienia i tym samym o różnym wpływie na środowisko. Szczególne znaczenie mają wskaźniki emisji z kotłów energetycznych i ciepłowniczych stosowanych w całym kraju i wpływających w znacznym stopniu na stan powietrza. Jak łatwo zauważyć duże kotły energetyczne wyposażone w IOS odznaczają się niskimi wskaźnikami emisji pyłu. IOS stanowią drugi stopień odpylania i wraz z elektrofiltrami zainstalowanymi za kotłem skutecznie redukują emisję pyłu. Zastosowanie filtra workowego w instalacji odsiarczania metodą półsuchą bardzo wydawnie zmniejsza wskaźniki emisji PM_1 i $PM_{2,5}$, a więc pyłu respirabilnego. Kotły wyposażone w mokre IOS także mają małe wskaźniki PM_1 i $PM_{2,5}$. Dotyczy to również kotła opalanego gazami hutniczymi i węglem, co w istotnym stopniu wynika z dużego udziału w paliwie odpalonych wcześniej gazów hutniczych.

Porównanie wskaźników emisji ustalonych dla kotła z rusztem mechanicznym odpylanym cyklonem (C. Nowy Wirek) i dla kotła z rusztem mechanicznym odpylanym elektrofiltrem (PEC Gliwice WR 25) potwierdza możliwości radykalnej redukcji emisji pyłu za pomocą elektrofiltru zastosowanego w tym przypadku przy kotle z rusztem mechanicznym.

Niski wskaźnik emisji pyłu respirabilnego z pieca obrotowego do wypalania klinkieru, opalanego węglem i zużytymi oponami samochodowymi dowodzi, że nowoczesne elektrofiltry skutecznie chronią powietrze przed zanieczyszczeniem w przemyśle cementowym. Niskie wskaźniki emisji pyłu z opalania baterii koksowniczej świadczą o tym, że emisja z tego źródła ma niewielki, lokalny charakter.

11.9. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych

W celu obliczenia wskaźników emisji poszczególnych pierwiastków śladowych wykorzystano wskaźniki emisji pyłu WE_{PM1} , $WE_{PM2,5}$ i WE_{PM10} w kg emitowanego pyłu w odniesieniu do Mg spalonego paliwa lub produktu (Tab. 85), ustalone w rezultacie przeprowadzonych pomiarów w badanych obiektach i zawartości badanych pierwiastków w odnośnych, ujednoliconych frakcjach ziarnowych pyłu. Zawartości badanych pierwiastków śladowych we frakcjach PM_1 , $PM_{2,5}$ i PM_{10} obliczono sumując odpowiednie kolumny w Tabelach 47–56. Pozwoliło to obliczyć wskaźniki emisji (WE_j) poszczególnych pierwiastków śladowych dla frakcji PM_1 , $PM_{2,5}$ i PM_{10} według równania:

$$WE_j = WE_{PMi} \cdot D_j \quad (12)$$

gdzie:

WE_j – wskaźnik emisji pierwiastka śladowego j w i -tej frakcji ziarnowej pyłu, mg/Mg,

WE_{PMi} – wskaźnik emisji i -tej frakcji ziarnowej pyłu, kg/Mg,

D_j – zawartość pierwiastka śladowego j związanego z i -tą frakcją w pyłe emitowanym, mg/kg.

Nie wyznaczono wskaźników emisji dla EC Nowa ze względu na jednostkowy charakter kotła opalanego takim paliwem oraz Pieca Maerza ze względu na zły stan techniczny instalacji odpylania.

Tabela 86. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych $WE_{j\text{ PM1}}$, $WE_{j\text{ PM2,5}}$ i $WE_{j\text{ PM10}}$ zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WR 25) [mg/Mg]

Pierwiastki	$WE_{j\text{ PM1}}$	$WE_{j\text{ PM2,5}}$	$WE_{j\text{ PM10}}$
Se	6,9	18,8	37,9
Zn	218,8	784,2	1554,1
Cd	0,0	1,6	4,4
Co	1,6	5,0	10,7
Ni	50,5	136,1	315,3
Mn	6,2	16,6	36,4
Pb	1,4	3,7	6,4
Cr	31,1	87,8	174,6
Cu	122,9	433,9	859,5
Sr	30,3	78,2	166,9
Tl	0,0	0,0	6,4
Mo	0,0	0,0	1,0
Sb	3,0	5,3	8,2
Sn	0,0	1,1	1,7
V	2,8	12,2	24,1

Tabela 87. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych $WE_{j\text{ PM1}}$, $WE_{j\text{ PM2,5}}$ i $WE_{j\text{ PM10}}$ zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z PEC Gliwice (WP 70) [mg/Mg]

Pierwiastki	$WE_{j\text{ PM1}}$	$WE_{j\text{ PM2,5}}$	$WE_{j\text{ PM10}}$
Se	2,0	4,2	30,6
Zn	16,0	38,2	313,1
Cd	0,0	0,0	0,0
Co	0,2	0,4	1,3
Ni	32,8	71,8	530,4
Mn	5,9	14,8	127,8
Pb	0,4	1,0	8,7
Cr	22,0	47,1	220,5
Cu	3,8	10,5	148,4
Sr	11,6	30,8	274,7
Tl	1,4	5,7	61,5
Mo	0,0	0,5	1,9
Sb	0,9	1,9	7,2
Sn	1,2	2,4	33,2
V	2,0	10,1	186,1

Tabela 88. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych $WE_{j\text{ PM1}}$, $WE_{j\text{ PM2,5}}$ i $WE_{j\text{ PM10}}$ zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z E. Opole [mg/Mg]

Pierwiastki	$WE_{j\text{ PM1}}$	$WE_{j\text{ PM2,5}}$	$WE_{j\text{ PM10}}$
Se	0,7	2,1	8,9
Zn	7,2	19,8	84,8
Cd	0,1	0,3	1,5
Co	0,2	0,6	2,4
Ni	2,7	6,3	27,1
Mn	2,7	8,8	37,7
Pb	0,6	1,4	6,7
Cr	1,8	4,7	30,4
Cu	1,4	4,5	19,4
Sr	11,7	28,3	121,0
Tl	0,0	0,1	127,4
Mo	0,3	0,7	2,8
Sb	0,0	0,0	8,3
Sn	0,4	0,9	41,5
V	0,5	1,4	134,3

Tabela 89. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych $WE_{j\text{ PM1}}$, $WE_{j\text{ PM2,5}}$ i $WE_{j\text{ PM10}}$ zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z E. Siersza [mg/Mg]

Pierwiastki	$WE_{j\text{ PM1}}$	$WE_{j\text{ PM2,5}}$	$WE_{j\text{ PM10}}$
Se	0,0	0,0	0,0
Zn	0,4	0,8	39,5
Cd	0,0	0,0	0,0
Co	0,0	0,0	0,2
Ni	0,1	0,3	22,0
Mn	0,0	0,1	9,6
Pb	0,0	0,0	0,9
Cr	0,0	0,1	8,4
Cu	0,1	0,4	25,4
Sr	0,2	0,4	42,7
Tl	0,1	0,2	12,3
Mo	0,0	0,0	0,0
Sb	0,0	0,0	0,0
Sn	0,0	0,0	1,5
V	0,0	0,1	10,7

Tabela 90. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych $WE_{j\text{ PM1}}$, $WE_{j\text{ PM2,5}}$ i $WE_{j\text{ PM10}}$ zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z E. Bełchatów [mg/Mg]

Pierwiastki	$WE_{j\text{ PM1}}$	$WE_{j\text{ PM2,5}}$	$WE_{j\text{ PM10}}$
Se	0,9	28,8	65,1
Zn	17,4	40,9	97,3
Cd	0,1	0,2	0,3
Co	0,0	0,8	1,7
Ni	71,1	165,0	321,7
Mn	12,2	32,9	66,7
Pb	0,1	0,7	1,7
Cr	31,2	76,0	146,7
Cu	3,6	9,0	18,5
Sr	1,3	16,8	45,7
Tl	1,6	5,9	13,6
Mo	0	0	0
Sb	0	1,3	2,4
Sn	5,2	12,7	25,5
V	0,3	3,8	16,4

Tabela 91. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych $WE_{j\text{ PM1}}$, $WE_{j\text{ PM2,5}}$ i $WE_{j\text{ PM10}}$ zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z C. Nowy Wirek [mg/Mg]

Pierwiastki	$WE_{j\text{ PM1}}$	$WE_{j\text{ PM2,5}}$	$WE_{j\text{ PM10}}$
Se	185,3	442,3	2081,6
Zn	2939,4	6108,5	24010,1
Cd	0,0	0,0	0,0
Co	24,0	48,0	210,4
Ni	675,2	2084,4	17664,0
Mn	366,8	1016,1	7047,7
Pb	57,3	104,7	568,2
Cr	529,6	1601,4	6360,8
Cu	3500,6	6042,7	82234,2
Sr	1437,4	4195,8	21406,7
Tl	414,9	1238,7	8254,2
Mo	43,8	138,2	377,2
Sb	153,1	345,8	943,7
Sn	116,5	487,2	3894,6
V	320,3	752,7	4472,7

Tabela 92. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych $WE_{j\text{ PM}_{2,5}}$ i $WE_{j\text{ PM}_{10}}$ zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z Cementowni Nowiny [mg/Mg]

Pierwiastki	$WE_{j\text{ PM}_{2,5}}$	$WE_{j\text{ PM}_{10}}$
Se	1,0	10,6
Zn	7,9	125,4
Cd	0,0	0,0
Co	0,4	2,6
Ni	9,9	165,4
Mn	4,6	132,3
Pb	0,7	5,1
Cr	6,2	67,0
Cu	2,3	33,2
Sr	17,1	131,1
Tl	7,1	79,8
Mo	0,1	0,2
Sb	0,1	0,8
Sn	0,6	11,0
V	1,5	17,0

Tabela 93. Wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych $WE_{j\text{ PM}_{10}}$, $WE_{j\text{ PM}_{2,5}}$ i $WE_{j\text{ PM}_{10}}$ zawartych we frakcjach pyłu emitowanego z K. Przyjaźń [mg/Mg]

Pierwiastki	$WE_{j\text{ PM}_{10}}$	$WE_{j\text{ PM}_{2,5}}$	$WE_{j\text{ PM}_{10}}$
Se	4,0	13,6	21,2
Zn	50,8	164,8	270,4
Cd	0,1	0,3	0,4
Co	0,8	3,1	4,8
Ni	39,6	185,0	303,1
Mn	11,2	33,5	54,1
Pb	2,0	6,5	10,1
Cr	32,1	92,4	145,7
Cu	9,0	28,2	46,2
Sr	63,5	187,3	303,7
Tl	24,0	84,8	137,3
Mo	3,0	7,0	11,2
Sb	1,3	6,7	9,9
Sn	2,1	8,5	13,9
V	26,5	64,4	101,3

Aby ocenić skalę zagrożenia dla populacji wskutek emisji pyłu zawierającego niebezpieczne substancje, obliczono wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych z badanych obiektów. Podobnie do wcześniejszego spostrzeżenia odnośnie do wskaźników emisji frakcji ziarnowych pyłu obserwuje się bardzo duże zróżnicowanie wskaźników emisji wybranych pierwiastków śladowych w zależności od rodzaju paleniska i rodzaju instalacji ochrony powietrza przy

kotłach. Wskaźniki mieszczą się w zakresie od dziesiątych części mg do kilku gramów. Zgodnie z przewidywaniami największe wartości wskaźników emisji w mg/Mg spalanego węgla odnotowano dla kotła z rusztem mechanicznym, gdzie spaliny są odpylane cyklonem. Znacznie mniejsze wskaźniki występują przy kotłach wyposażonych w elektrofiltry, niskie wskaźniki – przy kotłach pyłowych z elektrofiltrem i IOS metodą moką wapniakową, a najmniejsze – przy kotle pyłowym z elektrofiltrem i IOS metodą półsuchą z filtrem workowym. W odniesieniu do pierwiastków uznanych za niebezpieczne wskaźniki emisji pyłu respirabilnego $PM_{2,5}$ mieszczą się w zakresie: antymon od 0 do 346; kadm od 0 do 1,6; chrom od 0,1 do 7536; kobalt od 0 do 48; ołów od 0 do 105; mangan od 0,1 do 1016; nikiel od 0,3 do 2084 i selen od 0 do 442.

Wskaźniki emisji z opalania baterii koksowniczej są dość wysokie, zważywszy, że spala się paliwo gazowe. Z drugiej zaś strony trzeba mieć na uwadze to, że z baterii emitowane są spaliny nieodpylane.

Wskaźniki emisji $PM_{2,5}$ z wypalania klinkieru są dość niskie z wyjątkiem chromu, manganu i niklu, dla których odnotowano wskaźniki: 22,3; 6,2; 4,6 i 9,9 mg/Mg klinkieru.

12. Ocena oddziaływania na ludzi

Jan Koniecznyński

W Polsce perspektywa wykorzystania węgla w energetyce zawodowej i komunalnej przekracza połowę tego stulecia. Obiekty energetyczne spalające węgiel kamienny znajdują się na terenie całego kraju i w zasięgu ich oddziaływania żyje kilkanaście milionów ludzi. W związku z tym w ocenie potencjalnego zagrożenia populacji skupiono uwagę na kotłowniach opalanych węglem kamiennym. W tym celu wykonano obliczenia emisji pyłu PM_{10} i $PM_{2,5}$ z sektora elektrowni i elektrociepłowni zawodowych i sektora ciepłowni komunalnych opierając się na wskaźnikach emisji pyłu (Tab. 85) i danych o zużyciu węgla w Polsce (Tab. 7). Obliczenia miały wykazać, że powszechne zastosowanie nowoczesnych elektrofiltrów do odpylania spalin i mokrej metody odsiarczania spalin w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych oraz zastąpienie cyklonów elektrofiltrami do odpylania spalin w ciepłowniach komunalnych skutkuje bardzo dużym zmniejszeniem emisji pyłu respirabilnego i zawartych w nim pierwiastków śladowych.

W obliczeniach przyjęto następujące założenia:

- kotły we wszystkich elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych są wyposażone w EF i IOS metodą mokrą, o skuteczności uzyskiwanej w E. Opolu (kocioł BP 1150);
- kotły we wszystkich ciepłowniach komunalnych (wariant 1) są wyposażone w cyklony, o skuteczności uzyskiwanej w EC Nowy Wirek (kocioł WLM 5);
- kotły we wszystkich ciepłowniach komunalnych (wariant 2) są wyposażone w EF, o skuteczności uzyskiwanej w PEC Gliwice (kocioł WR 25).

Wyniki obliczeń zamieszczone w Tabeli 94 dowodzą, że przestarzałe rozwiązania w postaci kotłów z rusztem mechanicznym i cyklonem jako odpylaczem skutkują niewspółmierną emisją PM_{10} i $PM_{2,5}$ w stosunku do ilości spalanego węgla. Emisja PM_{10} i $PM_{2,5}$ z tych kotłów jest 9 i 7,5-krotnie większa w porównaniu z emisją w podsektorze: elektrownie i elektrociepłownie zawodowe, spalającym blisko 9-krotnie więcej węgla.

Tabela 94. Emisja PM_{10} i $PM_{2,5}$ z obiektów energetyki i ciepłownictwa w Polsce według obliczeń szacunkowych [Mg/a]

Rodzaj źródła	Instalacja ochrony powietrza	PM_{10}	$PM_{2,5}$
Elektrownie i elektrociepłownie zawodowe	EF + IOS mokrą metodą	1170,8	2341,5
Ciepłownie komunalne Wariant 1	C	10799,7	17462,3
Ciepłownie komunalne Wariant 2	EF	740,3	1331,3

W ślad za oceną wielkości emisji pyłu respirabilnego, stosując wskaźniki emisji wybranych pierwiastków śladowych (Tab. 86, 88, 91) można oszacować wielkość emisji niebezpiecznych substancji z danej instalacji kotłowej i porównać instalacje kotłowe w różnym stopniu wyposażone w urządzenia ochrony powietrza. W tym celu wykonano, obliczono i porównano emisję Co, Mn, Ni, Pb, Sb i Se związaną z emisją pyłu $PM_{2,5}$ z kotła z rusztem mechanicznym (WR 25) i cyklonem, jako urządzeniem odpylającym i kotła pyłowego (BP 1150) i EF, jako urządzeniem odpylającym i z IOS metodą mokrą wapniakową. Ponieważ nie przeprowadzono pomiarów emisji z kotła WR 25 wyposażonego jedynie w cyklon, uznano za dopuszczalne wykorzystanie wskaźników emisji wybranych pierwiastków śladowych z badań nad kotłem WLM 5. Wyniki obliczeń przedstawiono w Tabeli 95. Obliczenia odnoszą się do okresu 3000 h, co odpowiada sezonowi grzewczemu.

Tabela 95. Emisja sezonowa wybranych pierwiastków śladowych z dwóch kotłów energetycznych z podstawową i zawansowaną technologicznie instalacją ochrony powietrza

Zanieczyszczenie	WR 25	BP 1150
	Zużycie węgla [Mg/h]	
	5	200
	Emisja wybranych pierwiastków śladowych [kg/sezon grzewczy]	
Cd	0,00	0,180
Co	0,720	0,360
Mn	15,242	5,280
Ni	31,266	3,780
Pb	1,571	0,840
Sb	5,187	0,00
Se	6,635	1,260

Przeprowadzona symulacja obliczeniowa wykazała, że podstawowe (a właściwie przestarzałe) wyposażenie kotła w urządzenia ochrony powietrza powoduje nadmierną emisję pyłu i jego niebezpiecznych składników. W rezultacie niewielki kocioł spalający w sezonie 15 tys. Mg węgla wielokrotnie bardziej zanieczyszcza

powietrze niż duży kocioł spalający 600 tys. Mg węgla. Choć obliczenia oparto na jednostkowych przykładach, stwierdzone tendencje kształtowania strumieni zanieczyszczeń można odnieść do całego sektora wytwarzającego energię elektryczną i ciepło w drodze spalania węgla kamiennego.

Obliczenia potwierdzają przekonanie o konieczności rychłego wycofania przestarzałych instalacji kotłowych.

Aby oszacować stopień narażenia ludzi na niebezpieczne składniki pyłu respirabilnego zostały przeprowadzone obliczenia opierające się na zmierzonych zawartościach tych substancji w pyłe (Tab. 47, 49, 52) i poziomie pyłu respirabilnego na obszarze Bytomia – miasta położonego w Aglomeracji Górnośląskiej.

W sezonie grzewczym na wysoki poziom $PM_{2,5}$ w powietrzu wpływa emisja pyłu z licznych źródeł, a wśród nich z energetyki zawodowej i ciepłowni komunalnych dostarczających ciepła. Rozpatrzono trzy opcje znamienne tym, że przy różnych sposobach odpylania spalin kotłowych potrzeby cieplne miasta są zaspakajane w tym samym stopniu. W pierwszej opcji ciepło dostarczają kotłownie osiedlowe z kotłami z rusztem mechanicznym wyposażonymi w cyklony, w drugiej z analogicznymi kotłami lecz wyposażonymi w elektrofiltry, a w trzeciej ciepło dostarcza elektrociepłownia z kotłem z paleniskiem pyłowym wyposażonym w elektrofiltr i instalację do odsiarczania spalin metodą mokrą wapniakową. Istotna dla oceny jest trafność oszacowania poziomu pyłu respirabilnego pochodzącego z rozpatrywanych kotłów w powietrzu w warstwie przyziemnej. W tym celu wykorzystano dane pomiarowe i obliczeniowe z badań własnych oraz dane literaturowe. W niepublikowanych wynikach wcześniejszych badań przeprowadzonych w Bytomiu ustalono, że maksymalne roczne stężenie $PM_{2,5}$ w powietrzu, spowodowane emisją pyłu z kotłowni osiedlowych pracujących w tym mieście, wynosi $0,2795 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Są to kotły z rusztem mechanicznym wyposażone w cyklony, a więc odpowiadające pierwszej opcji [8]. Zakładając, że kotły te zostaną wyposażone w elektrofiltry w miejsce cyklonów, a aktywność źródeł, paliwo, parametry techniczne kotłowni i warunki emisji spalin do powietrza i dyfuzji w powietrzu nie ulegną zmianie wtedy można uznać, że w drugiej opcji maksymalne roczne stężenie $PM_{2,5}$ w powietrzu spowodowane emisją pyłu ze zmodernizowanych kotłowni osiedlowych pracujących w tym mieście, wyniesie $0,0213 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (porównaj wskaźniki emisji $PM_{2,5}$ w Tab. 86). W trzeciej opcji oceniono oddziaływanie kotła z paleniskiem pyłowym, elektrofiltrem i FGD pracującego w systemie skojarzonym, produkującego ciepło, aby zastąpić zespół kotłowni osiedlowych i dodatkowo energię elektryczną dla innych odbiorców. Przyjęto, że pył emitowany z tego kotła w powietrzu na obszarze badanego miasta skutkuje maksymalnym rocznym stężeniem $PM_{2,5}$ wynoszącym do $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [11]. Dla ścisłości należy dodać, że w cytowanej publikacji stężenie pyłu to stężenie PM_{10} , w którym udział $PM_{2,5}$ przekracza 90%. Opierając się na przedstawionych danych można oszacować przeciętną dawkę $PM_{2,5}$ pobieraną przez mieszkańca miasta w sezonie grzewczym. Jeśli w ciągu doby ilość wdychanego powietrza wynosi 7 m^3 , a system ciepłowniczy pracuje z pełnym obciążeniem 125 dób wtedy w kolejnych

opcjach dawka $PM_{2,5}$ wyniesie: 0,2446 mg (pierwsza opcja), 0,0186 mg (druga opcja) i 0,0086 mg (trzecia opcja). Należy pamiętać, że w trzeciej opcji tylko około 30% mocy kotła produkuje ciepło, a pozostała część mocy jest wykorzystana do produkcji energii elektrycznej dla innych odbiorców. W przypadku zastąpienia istniejących, przestarzałych kotłów nowoczesnym kotłem z EF i FGD o stosownej mocy dawka $PM_{2,5}$ będzie niemal trzydziestokrotnie mniejsza.

Dawki wybranych pierwiastków śladowych we wdychanym powietrzu są bardzo małe. Świadczy o tym przykład niklu zawartego w $PM_{2,5}$ emitowanego z kotła występującego w pierwszej, najbardziej niekorzystnej opcji. Zmierzona zawartość niklu: 712,61 $\mu\text{g/g}$ jest najwyższą zawartością spośród wszystkich badanych pierwiastków w rozpatrywanych trzech rodzajach instalacji kotłowych. Stężenie niklu w powietrzu spowodowane emisją z kotłów w opcji pierwszej wynosi 0,1992 ng/m^3 , a sezonowa dawka pobierana przez mieszkańca miasta wynosi 0,1743 μg . W przypadku pozostałych opcji technicznych i pierwiastków dawki są mniejsze. W odniesieniu do zagrożenia zdrowia ludzi istotnym czynnikiem brany pod uwagę jest liczba pobranych cząstek i efekt synergizmu. Należy jednak pamiętać, że popioły lotne pochodzące ze spalania węgla są w stopniu 100, a nawet 1000-krotnym wzbogacone w niektóre pierwiastki śladowe w porównaniu z ich przeciętnym poziomem w skorupie ziemskiej. Trzeba się również liczyć z efektem synergizmu.

Pył respirabilny pochodzi z wielu źródeł, co powinno być przedmiotem dalszych badań. Duży udział w poziomie pyłu respirabilnego ma pylenie wtórne, które powinno być skutecznie ograniczane przez lepsze utrzymanie dróg i ulic. Ograniczenie emisji pyłu przy pracach budowlanych, niwelacyjnych, drogowych, utylizacji odpadów, kopalnictwie surowców mineralnych i innych mogą przynieść lepsze rozwiązania techniczne, technologiczne i logistyczne oraz lepszą organizację robót.

13. Podsumowanie

Jan Koniecznyński

Przedstawione badania podjęto celem poznania składu ziarnowego, morfologii i składu chemicznego pyłu emitowanego z instalacji energetycznych i przemysłowych w aspekcie oceny wpływu emisji pyłu respirabilnego na zanieczyszczenie powietrza oraz rozpoznania stopnia zagrożenia populacji w aglomeracjach miejsko-przemysłowych w Polsce.

Biorąc pod uwagę wpływ na środowisko, znaczenie i stabilną pozycję w gospodarce narodowej wybrano do badań instalacje w energetyce, przemyśle koksowniczym, hutniczym i cementowym. Przeprowadzono rozpoznanie stanu technicznego i dokonano uzgodnień odnośnie do zakresu pomiarów i badań oraz sposobu ich przeprowadzenia w następujących obiektach: PEC Gliwice, Ciepłowni Nowy Wirek, Elektrowniach: Opole, Siersza, Bełchatów, Cementowni Nowiny, Koksowni Przyjaźń i Hucie ArcelorMittal (dawniej Huta Katowice).

Zmierzono skład ziarnowy pyłu emitowanego z instalacji energetycznych opalanych węglem kamiennym i brunatnym, z instalacji produkcji klinkieru w cementowni i z baterii koksowniczej. Zbadano pył emitowany z kotłów z paleniskiem z rusztem mechanicznym i z kotłów pyłowych, wyposażonych w odpowiednie urządzenia odpylające (cyklony, elektrofiltry i filtry workowe) oraz wyposażonych (w większości) w instalacje odsiarczania spalin. Węgiel spalany w kotłach zawierał od 16 do 20% popiołu. Zawartość siarki w węglu spalonym wynosiła od 0,6 do 1,0%. Analiza popiołów spalanych węgla metodą spektrometrii rentgenowskiej fluorescencji (XRF), obejmująca podstawowe składniki popiołu: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 (po przeliczeniu), TiO_2 , P_2O_5 , wykazała dominujący udział krzemionki: od około 47 do 55% i trójtlenku glinu: od 22 do 27%.

W przypadku kotłów energetycznych i pieca obrotowego do wypału klinkieru pomiar składu ziarnowego pyłu emitowanego wykonano przy użyciu sześciostopniowego impaktora Andersen Mark III, w kanale transportującym spalinę z elektrofiltru lub odpylacza mechanicznego do wyrzutni kominowej. W podobny sposób mierzono skład pyłu emitowanego z instalacji opalania baterii koksowniczej. Rzeczywiste przedziały ziarnowe przeliczono na ujednolicone składy ziarnowe, tak aby skład ziarnowy i wielkość emitowanych frakcji pyłu

odpowiadały powszechnie stosowanym frakcjom: PM_1 , $PM_{2,5}$ i PM_{10} . Umożliwiło to wyznaczenie wskaźników emisji PM_1 , $PM_{2,5}$ i PM_{10} w kg pyłu emitowanego przy spalaniu tony węgla w danym kotle lub przy produkcji tony klinkieru. W przypadku dwóch innych źródeł koksowniczych: rozładunku komór w baterii koksowniczej i instalacji chłodzenia koksu pobrano próbki pyłu z urządzeń odpylających (filtrów workowych) i stosując rozdział ziaren za pomocą wirówki Bahco, wydzielono frakcje odpowiadającą składem frakcji $PM_{2,5}$.

Ilość i skład ziarnowy pyłu emitowanego z kotłów energetycznych opalanych węglem znacznie różnią się w zależności od rodzaju paleniska, węgla i zastosowanych technicznych środków redukcji emisji zanieczyszczeń. Stwierdzono, że kotły opalane węglem kamiennym i niewyposażone w IOS emitują pył z udziałem od 13% do 20% frakcji PM_1 . Udział $PM_{2,5}$ stanowi od 27% do 37%. Duże kotły energetyczne wyposażone w IOS odznaczają się niskimi wskaźnikami emisji pyłu. IOS stanowią drugi stopień odpylania i wraz z zainstalowanymi za kotłem elektrofiltrami skutecznie redukują emisję pyłu. W spalinach z kotła opalanego węglem brunatnym udział PM_1 i $PM_{2,5}$ jest większy i wynosi odpowiednio 18% i 41%. Zastosowanie filtra workowego w instalacji odsiarczania metodą półsuchą zmniejsza do bardzo małej wartości wskaźniki emisji PM_1 i $PM_{2,5}$, a więc pyłu respirabilnego. Także kotły wyposażone w mokre IOS mają małe wskaźniki PM_1 i $PM_{2,5}$. Dotyczy to również kotła opalanego gazami hutniczymi i węglem, co w istotnym stopniu wynika z dużego udziału w paliwie odpylonych wcześniej gazów hutniczych.

Porównanie wskaźników emisji ustalonych dla kotła z rusztem mechanicznym odpylanego cyklonem (Ciepłowni Nowy Wirek) i dla kotła z rusztem mechanicznym odpylanego elektrofiltrem (PEC Gliwice WR 25) potwierdza możliwości kilkakrotnej redukcji emisji pyłu za pomocą elektrofiltru zastosowanego przy kotle z rusztem mechanicznym.

W nieodpylanych spalinach z opalania gazem koksowniczym piecowni w Koksowni Przyjaźń udziały frakcji PM_1 i $PM_{2,5}$ są duże i wynoszą odpowiednio 31% i 67%.

Spaliny z pieca obrotowego do wypalania klinkieru w Cementowni, powstające w wyniku spalania węgla kamiennego i zużytych opon samochodowych, odpylane za pomocą wysokosprawnego elektrofiltru zawierają bardzo mało pyłu. Udział $PM_{2,5}$ wynosi 25% przy bardzo małym udziale PM_1 (poniżej jednego procenta).

W spalinach z pieca Maerza, w którym wypala się wapno używając gazu koksowniczego do prażenia wapniaka udział $PM_{2,5}$ sięga 6% przy 1% udziale PM_1 . W związku z tym, że instalacja filtrów workowych służących do odpylania spalin pracowała podczas wykonywania badań wadliwie, wyniki pomiarów nie mogą być uznane za miarodajne.

Wydzielone frakcje ziarnowe pyłu poddano badaniom chemicznym, fizyko-chemicznym i fizycznym. W badaniach właściwości pyłu zastosowano spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniami rentgenowskim (metoda

XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy), mikroskopię optyczną i elektronową oraz badania reflektometryczne. Badania metodą XPS, przy użyciu energodypersyjnego mikroanalyzera rentgenowskiego przyniosły informacje o składzie chemicznym powierzchni ziaren pyłu.

Obliczone na podstawie pomiarów reflektometrycznych współczynniki absorpcji masowej pyłów emitowanych z badanych obiektów i pyłu występującego w powietrzu pozwalają ocenić zmiany składu pyłu zawieszonego w wyniku przemian zanieczyszczeń zachodzących w powietrzu na obszarach zurbanizowanych i uprzemysłowionych.

Badania morfologiczne pyłów wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-5410, potwierdzają ziarnisty charakter pyłu i dominujący udział ziaren o rozdrobnieniu kondensacyjnym.

Stosując do mineralizacji próbek komorę mikrofalową Uniclever II firmy Plazmatronika, a do analiz sekwencyjny spektrometr I.C.P.-A.E.S. firmy Jobin Yvon typ JY-36 oznaczono stężenie pierwiastków śladowych (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V i Zn) we frakcjach ziarnowych emitowanego pyłu. Stężenie badanych pierwiastków śladowych mieści się w bardzo szerokim przedziale. Wyniki przedstawiono podając pełny zakres zmierzonych stężeń i zakres ograniczony do wartości stwierdzonych w 80% i 50% badanych próbek.

Wyznaczono wskaźniki emisji badanych pierwiastków $WE_{j, PM1}$, $WE_{j, PM_{2,5}}$ i $WE_{j, PM_{10}}$ we frakcjach pyłu emitowanego z badanych obiektów. Szczególną uwagę zwrócono na niebezpieczne pierwiastki występujące we frakcji respirabilnej. Obserwuje się bardzo duże zróżnicowanie wskaźników emisji wybranych pierwiastków śladowych w zależności od rodzaju paleniska i rodzaju instalacji ochronny powietrza przy kotłach. Wskaźniki mieszczą się w zakresie od dziesiątych części mg do kilku gramów. Największe wartości wskaźników emisji odnotowano dla kotła z rusztem mechanicznym, gdzie spaliny są odpylane cyklonem. Znacznie mniejsze wskaźniki występują przy kotłach wyposażonych w elektrofiltry, niskie wskaźniki – dla kotłów pyłowych z elektrofiltrem i IOS metodą mokrą wapniakową, a najmniejsze – dla kotła pyłowego z elektrofiltrem i IOS metodą pól suchą z filtrem workowym. Wskaźniki emisji pierwiastków uznanych za niebezpieczne, a występujących w pyłach respirabilnym ($PM_{2,5}$) mieszczą się w zakresie (w mg/Mg): antymon od 0,0 do 346; kadm od 0,0 do 1,6; chrom od 0,1 do 7536; kobalt od 0,0 do 48; ołów od 0,0 do 105; mangan od 0,1 do 1016; nikiel od 0,3 do 2084 i selen od 0,0 do 442.

Wskaźniki emisji $PM_{2,5}$ z opalania baterii koksowniczej są dość wysokie zważywszy, że spala się paliwo gazowe. Z drugiej zaś strony trzeba mieć na uwadze to, że z baterii emitowane są spaliny nieodpylane.

Wskaźniki emisji $PM_{2,5}$ z wypalania klinkieru są dość niskie z wyjątkiem chromu, manganu i niklu, dla których odnotowano wskaźniki: 22,3; 6,2; 4,6 i 9,9 mg/Mg klinkieru.

Próbki pyłu emitowanego z baterii koksowniczej analizowano celem oznaczenia WWA stosując chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard, model 5890 z

detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Oznaczono szesnaście WWA, sumę WWA i RTB(a)P w pyłe całkowitym, we frakcji odpowiadającej składem $PM_{2,5}$. Zwraca uwagę nagromadzenie niebezpiecznych WWA w pyłe respirabilnym, co oznacza, że nawet okresowy spadek skuteczności odpylania powoduje nadmierne obciążenie powietrza tymi niebezpiecznymi substancjami.

Stwierdzono, że duże kotły energetyczne i piece do wypalania klinkieru w przemyśle cementowym, wyposażone w urządzenia ochrony powietrza odpowiadające wymogom BAT nie wprowadzają do powietrza pyłu i pierwiastków śladowych związanych z pyłem w ilościach stanowiących zagrożenie. Nadal zagrożenie stanowią obiekty energetyczne komunalne, stosujące jedynie odpylacze mechaniczne (cyklony). Przeprowadzona symulacja obliczeniowa wykazała, że powoduje to nadmierną emisję pyłu i jego niebezpiecznych składników. Obliczone dawki pobierane przez ludzi drogą oddechową wskazują na degradację powietrza i zagrożenie dla ludzi, zważywszy, że trzeba się liczyć z synergistycznym efektem występowania wielu substancji niebezpiecznych.

Instalacje hutnicze oddziałują na mniejszą skalę lecz wymagają stałego monitorowania. Nowe instalacje koksownicze odpowiadają wymogom BAT, choć z zasadniczych przyczyn technologicznych nie można ich w pełni zhermetyzować.

14. Literatura

- [1] Bach S., H. Szwed: *Elektrofiltry do odpylania gazów z pieców obrotowych cementowni*. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, **21**, 5, 124–126 (1987).
- [2] Chmiel B., W. Grzegorzczak: *Produkcja cementu*. [w:] Materiały do zajęć konwersatoryjnych poprzedzających wycieczkę techniczną do Cementowni „Chełm”.
- [3] Duda J.: *Przyszłościowe ekotechnologie wytwarzania cementu i wapna*. Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych, nr **20**, Opole 1997.
- [4] Duda J.: *Udział Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych w rozwoju procesów termicznej utylizacji odpadów w piecach cementowych*. Cement Wapno Beton, **5(67)**, 4, 131–135 (2000).
- [5] Horvath H., L. Alados, F. Olmo, O. Jovanovic, M. Gangl, W. Kaller, C. Sanchez: *Optical characteristics of the aerosol in Austria and Spain*. Journal of Aerosol Science, **30**, Suppl. 1, 644–645 (2000).
- [6] Juda J., M. Nowicki: *Urządzenia odpylające*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1986.
- [7] Kapała J.: *Ekologiczne problemy przemysłu koksowniczego*. Karbo-Energochemia-Ekologia, **2(39)**, 41–45 (1994).
- [8] Koniecznyński J., J. Żeliński: *Ocena zagrożenia powietrza pyłem z obiektów energetyki zakładowej i komunalnej w woj. śląskim* (niepublikowane sprawozdanie). Politechnika Śląska w Gliwicach, Gliwice (2003).
- [9] Laden F., L. Neas, D. Dockery, J. Schwartz: *Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities*. Environmental Health Perspectives, **108**, 941–947 (2000).
- [10] Malina A., J. Koniecznyński: *Ocena ekologiczna wybranych procesów produkcyjnych*. Monografia nr 58, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2004, s. 142.
- [11] Meij R., N. Winkel: *The emissions and environmental impact of PM₁₀ and trace elements from a modern coal - fired power plant equipped with ESP and wet FGD*. Fuel processing technology, **85**, 641–656 (2004).
- [12] Ochrona środowiska 2006. *Informacje i opracowania statystyczne*. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2006.
- [13] Ochrona środowiska 2009. *Informacje i opracowania statystyczne*. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2009.

- [14] Pampuch S.: *Prognoza rozwoju przemysłu cementowego i wapienniczego do roku 2020*. Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych nr 20, Opole 1997.
- [15] Pastuszka J.S.: *Narażenie na aerozole ziarniste, włókniste i biologiczne populacji generalnej Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Monografia 40, Wrocław 2001.
- [16] Pastuszka J.S., A. Wawroś, E. Talik, U K.T. Paw: *Optical and chemical characteristics of the atmospheric aerosol in four towns in southern Poland*. Sci. Total Environ., **309**, 237–251 (2003).
- [17] Peukert S.: *Prognozy zapotrzebowania na cement i wapno do roku 2020*. Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych nr 20, Opole 1997.
- [18] PN-74/Z-04002: *Ochrona czystości powietrza. Badania fizycznych własności pyłów. Oznaczanie bezwzględnej gęstości pyłu*.
- [19] PN-Z-04030-7: *Badania zawartości pyłu. Pomiar stężenia i strumienia masy pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną*.
- [20] Poleszak J.: *Niektóre własności gazów i pyłów technologicznych, występujących w przemyśle cementowym*. Cement Wapno Beton, **21**, 2, 42–52 (1966).
- [21] Sulikowski J.: *Cement - produkcja i zastosowanie*. Arkady, Warszawa 1981.
- [22] Wolff G.T., P.J. Groblicki, S.H. Cadle, R.J. Countness: *Particulate carbon at various locations in the United States*. Wolff, G.T., R.L. Climisch (Eds.), *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*. Plenum Press, London, 1982.
- [23] Zaręba J.: *Emisja metali ciężkich z przemysłu cementowo-wapienniczego*. Cement Wapno Beton, **44(58)**, 11, 318–321 (1991).

Streszczenie

Biorąc pod uwagę wpływ na środowisko, znaczenie gospodarcze i stabilne perspektywy w gospodarce narodowej wybrano do badań instalacje w energetyce, przemyśle koksowniczym, hutniczym i cementowym. Badania i pomiary, poprzedzone rozpoznaniem stanu technicznego i ekologicznego oraz czynnościami przygotowawczymi w instalacjach, przeprowadzono w następujących obiektach: PEC Gliwice, Ciepłowni Nowy Wirek, Elektrowniach Opole, Siersza, Bełchatów, Cementowni Nowiny, Koksowni Przyjaźń i Hucie ArcelorMittal (dawniej Huta Katowice).

Zmierzono skład ziarnowy pyłu emitowanego z instalacji energetycznych opalanych węglem kamiennym i brunatnym, z instalacji produkcji klinkieru w cementowni i z baterii koksowniczej. Zbadano pył emitowany z kotłów z paleniskiem z rusztem mechanicznym i z kotłów pyłowych, wyposażonych w odpowiednie urządzenia odpylające (cyklony, elektrofiltry i filtry workowe) oraz w większości wyposażonych w instalacje odsiarczania spalin. Węgiel spalany w kotłach zawierał od 16 do 20% popiołu. Zawartość siarki w węglu spalonym była mała: od 0,6 do 1,0%. Analiza popiołów spalanych węgla wykazała (w przeliczeniu na tlenki) dominujący udział krzemionki: od około 47 do 55% i trójtlenku glinu: od 22 do 27%.

W przypadku kotłów energetycznych i pieca obrotowego do wypału klinkieru pomiar składu ziarnowego pyłu emitowanego wykonano przy użyciu sześciostopniowego impaktora kaskadowego Andersen Mark III, w kanale transportującym spaliny z odpylacza mechanicznego, elektrofiltru lub IOS do wyrzutni kominowej. W podobny sposób mierzono skład pyłu emitowanego z instalacji opalania baterii koksowniczej. Rzeczywiste przedziały ziarnowe przeliczono na ujednolicone składy ziarnowe tak, aby skład ziarnowy i wielkość emitowanych frakcji pyłu odpowiadały powszechnie stosowanym frakcjom: PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_{10} . Umożliwiło to wyznaczenie wskaźników emisji $WE_{PM_{10}}$, $WE_{PM_{2,5}}$ i $WE_{PM_{10}}$ w kg pyłu emitowanego przy spalaniu tony węgla w danym kotle lub przy produkcji tony klinkieru. W przypadku dwóch innych źródeł koksowniczych: rozładunku komór w baterii koksowniczej i instalacji chłodzenia koksu pobrano próbki pyłu z urządzeń odpylających (filtrów workowych) i stosując rozdział ziaren przy użyciu wirówki Bahco, wydzielono frakcje odpowiadającą składem frakcji $PM_{2,5}$.

Wydzielone frakcje ziarnowe pyłu poddano badaniom chemicznym, fizyko-chemicznym i fizycznym. W badaniach właściwości pyłu zastosowano spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniami rentgenowskim (metoda XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy), mikroskopię optyczną i elektronową oraz badania reflektometryczne. Badania metodą XPS przyniosły informacje o składzie chemicznym powierzchni ziaren pyłu. Zmierzone metodą reflektometryczną wartości współczynnika absorpcji masowej pyłów emitowanych z badanych obiektów i występujących w powietrzu, pozwalają pośrednio ocenić zmiany składu pyłu zawieszonego w wyniku przemian zanieczyszczeń odbywających się w powietrzu na obszarach zurbanizowanych i uprzemysłowionych. Badania morfologiczne pyłów wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-5410, potwierdziły ziarnisty charakter pyłu i dominujący udział ziaren o rozdrobnieniu kondensacyjnym. Zastosowanie energodyspersyjnego mikroanalizatora rentgenowskiego umożliwiło poznanie składu chemicznego ziaren pyłu.

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 , $PM_{2,5}$ i PM_{10} pyłu emitowanego z badanych obiektów. Szczególną uwagę zwrócono na niebezpieczne pierwiastki występujące we frakcji respirabilnej.

Pobrano i przygotowano próbki pyłu emitowanego z baterii koksowniczej celem oznaczenia zawartości sumy WWA i składu WWA. Oznaczono szesnaście WWA, sumę WWA i RTB(a)P w pyłe całkowitym i w frakcji odpowiadającej składem $PM_{2,5}$. Stwierdzono nagromadzenie niebezpiecznych WWA w pyłe respirabilnym.

Stwierdzono, że duże kotły energetyczne i piece do wypalania klinkieru w przemyśle cementowym, wyposażone w urządzenia ochrony powietrza odpowiadające wymogom BAT nie powodują wprowadzenia do powietrza pyłu i pierwiastków śladowych związanych z pyłem w ilościach stanowiących zagrożenie. Nadal zagrożenie stanowią obiekty energetyczne komunalne, w których stosuje się jedynie odpylacze mechaniczne (cyklony). Instalacje hutnicze oddziałują na mniejszą skalę lecz wymagają stałego monitorowania. Nowe instalacje koksownicze, choć z zasadniczych przyczyn technologicznych nie można ich w pełni zhermetyzować spełniają wymogi BAT.

Summary

The properties of respirable dust emitted from the selected plants

Taking into consideration the effect on the environment, economic significance and stable prospects in the domestic economy, for our research we have chosen systems functioning in power engineering, coke, metallurgical and cement industries. The technical condition was identified and arrangements were made regarding the scope of measurements and investigations as well as the manner of their conducting in the following facilities: PEC Gliwice, Ciepłownia Nowy Wirek (Heat Generating Plant *Nowy Wirek*), Power Stations in Opole, Siersza, Bełchatów, Cementownia Nowiny (Cement Plant *Nowiny*), Koksownia Przyjaźń (Coking Plant *Przyjaźń*) and Huta ArcelorMittal (Metallurgical Plant *ArcelorMittal*) (former Huta Katowice – Metallurgical Plant *Katowice*).

The grain size composition of dust emitted by power systems fired with hard and brown coal, the clinker production system in the cement plant and the coke oven battery was measured. Dust emitted by stoker-fired boilers and pulverized-fuel boilers equipped with appropriate dust extractors (cyclones, electrofilters and bag filters) and with flue gas desulphurization systems (majority) was examined. The coal burnt in boilers contained 16 to 20% of ash. The content of sulphur in coal was low: ranging from 0,6 to 1,0%. The analysis of coal ashes revealed (when converted into oxides) the dominant share of silica - from ca 47 to 55% and alumina trioxide – ranging from 22 to 27%.

In case of the power boilers and rotary kiln for clinker burning, a measurement of grain size composition of the emitted dust was taken by means of Anderson Mark III six-degree impactor, in the channel transporting the flue gas from the electrofilter or mechanical dust extractor to the chimney chute. The composition of dust emitted by the system for coke oven battery firing was measured in a similar way. The real grain ranges were converted into standardized grain size compositions, so that the grain size composition and the size of emitted dust fractions would correspond to the commonly applied fractions: PM_1 , $PM_{2,5}$ and PM_{10} . This enabled determining the emission factors: PM_1 , $PM_{2,5}$ and PM_{10} in a kilogram of dust emitted due to firing a ton of coal in a particular boiler or producing a ton of clinker.

In case of two other coke sources: the unloading of chambers in the coke oven battery and the coke cooling system, samples of dust from dust extractors (bag filters) were taken and a fraction with a composition corresponding to that of $PM_{2.5}$ fraction was separated by means of Bahco centrifuge.

Two grain-size fractions of the dust were subjected to chemical, physical-chemical and physical examination. Investigations into the dust properties were carried out by the following methods: XPS-X-ray Photoelectron Spectroscopy, optical and electron microscopy as well as reflectometric tests. The investigations conducted by means of XPS method brought information on the chemical composition of dust grain surface. The values of mass absorption coefficient of air-born dust emitted by the examined facilities, which have been measured by the reflectometric method, enable evaluating the changes in the composition of suspended particulate matter as a result of contamination transformations that occur in the air in urbanized and industrialized areas.

The morphological examination of dust carried out by means of a scanning electron microscope JSM-5410 confirms the granular character of dust and the dominant share of grains characterised by condensed dispersion. The application of X-ray energy dispersion microanalyser enabled the examination of dust grains' chemical composition.

The contents of trace elements (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V and Zn) in grain-size fractions of the emitted dust were determined using the ICP method. Emission factors of those elements in PM_1 , $PM_{2.5}$ and PM_{10} fractions of dust emitted by the examined facilities were determined. Particular attention was paid to the dangerous elements in the respirable fraction.

A sample of dust emitted by the coke oven battery was taken and prepared in order to determine the contents of PAHs sum and PAH composition. Sixteen PAH, the sum of PAH and TEQB(a)P were determined in total dust and in the fraction whose composition corresponded to that of $PM_{2.5}$. Attention was paid to the accumulation of dangerous PAHs in respirable dust.

It was found that big power boilers and kilns for clinker burning in the cement industry, equipped with air protection devices which meet the requirements of BAT, do not emit dust and dust-related trace elements into the air in the amounts that create any hazard. Threat is still posed by municipal power plants which use only mechanical dust extractors (cyclones). Metallurgical systems have an effect on a smaller scale; however, they require constant monitoring. New coke-making systems meet BAT requirements, though due to technological reasons they may not be fully hermetised.