

Metody pomiarów zanieczyszczeń organicznych emitowanych do atmosfery przez przemysł cementowy i wapienniczy

The measurement methods of organic pollutants emitted into the atmosphere by cement and lime industry

1. Wprowadzenie

Dnia 24 lutego 2006 r. we wszystkich państwach członkowskich Unii Europejskiej weszło w życie Rozporządzenie Nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń [ERUTZ]. Rozporządzenie to nadało eksploatującym instalacje produkcyjne obowiązek raportowania danych dotyczących ilości wprowadzanych do środowiska zanieczyszczeń. Jednym z celów tego rozporządzenia jest poprawa publicznego dostępu do informacji dotyczących środowiska.

Zgodnie z tymi rozporządzeniami Parlamentu Europejskiego przemysł mineralny jest zobowiązany do sporządzania raportów dotyczących zanieczyszczeń organicznych emitowanych do atmosfery. Większość z nich nie była dotychczas mierzona w Polsce, nie ma także dla nich wskaźników emisyjnych, opartych na danych europejskich, a wykorzystuje się obecnie dane amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA). Należy także podkreślić, że nie wszystkie zanieczyszczenia są objęte normami europejskimi lub krajowymi.

Każdy zakład ma obowiązek zgłaszania co roku właściwemu polskiemu organowi dane ilościowe dotyczące emisji zanieczyszczeń, podanych w rozporządzeniach Unii. Ponadto poszczególne rodzaje zanieczyszczeń mają wyznaczone wartości progowe, które nie powinny być przekraczane.

2. Rodzaje zanieczyszczeń organicznych dotyczących przemysłu mineralnego

W przemyśle mineralnym urządzeniami produkcyjnymi emitującymi zanieczyszczenia do atmosfery są przede wszystkim piece do obróbki termicznej materiałów. Ze względu na wysokie temperatury stosowane w tych piecach i znaczne ilości gazów opuszczających te urządzenia mogą one emitować znaczne ilości pyłów i zanieczyszczeń gazowych,

1. Introduction

The European - Pollution Release and Transfer Register (E-PRTR) was established in all member countries of European Union according to Regulation No 166/2006 of the European Parliament and of the Council from 24th of February 2006 and 18th of January 2006 respectively. According to that Regulation the reporting of pollution amounts released into the environment became mandatory for the owners of industry installations. One of the Regulation aims is to improve public access to information regarding environment.

Based on the European Parliament Regulations the mineral industry is obliged to report organic pollutants emitted into the atmosphere. Most of the pollutants were not measured so far in Poland, also there are no emission benchmarks, which rely on European data. However, the data of US Environment Protection Agency EPA are currently used. It has to be emphasized that not all of the pollutants are included in European or domestic Standards.

Each production plant is obliged to annually report to proper Polish authority the quantitative data regarding emission of pollutants given in Union Regulations. Moreover, particular pollutants have their own emission limits, which should not be exceeded.

2. Types of organic pollutants concerning mineral industry

Kilns for heat treatment of materials are the main pollutants emitters into the atmosphere in mineral industry. The installations can release significant amounts of dust and gas pollutants due to high temperatures and significant amounts of flue gases.

Approximate list of organic pollutants emitted into the atmosphere for mentioned installations with annual limits is presented in Table 2. According to this table it can be seen that listed pollutants are connected with production of Portland cement clinker and lime. The authors experience, gathered during measurements of cement

Tablica 1 / Table 1

RODZAJE DZIAŁALNOŚCI PRODUKCYJNEJ PRZEMYSŁU MINERALNEGO ORAZ ZDOLNOŚCI PRODUKCYJNE INSTALACJI OBJĘTE OBOWIĄZKIEM RAPORTOWANIA (1)

THE PRODUCTION TYPES OF MINERAL INDUSTRY AND INSTALLATION CAPACITIES MANDATORY FOR REPORTING (1)

Nr No.	Rodzaj instalacji produkcyjnych Type of production installation	Próg wydajności Capacity threshold
3	Przemysł mineralny / Mineral industry	
c)	Instalacje do produkcji Installations for production of: (I) klinkieru cementowego w piecach obrotowych Portland cement clinker in rotary kilns (II) wapna w piecach obrotowych lime in rotary kilns (III) klinkieru cementowego lub wapna w innych piecach / Portland cement clinker or lime in other kilns	Zdolność produkcyjna Production capacity: (I) 500 ton na dobę / ton per day (II) 50 ton na dobę / ton per day (III) 50 ton na dobę / ton per day
e)	Instalacje do wytwarzania szkła, w tym włókna szklanego Installations for glass production, including glass fiber	Wydajność topienia 20 ton na dobę Melting capacity 20 ton per day
g)	Instalacje do wytwarzania produktów ceramicznych przez wypalanie, w tym dachówek, cegieł, cegieł ogniotrwałych, płytek, wyrobów kamionkowych lub porcelany Installations for manufacturing of ceramic products by burning, including tiles, bricks, refractory bricks, ceramic tiles, stoneware or porcelain	Zdolność produkcyjna 75 ton na dobę lub pojemność pieca 4 m ³ i gęstość załadunku produktu w piecu 300 kg/m ³ Production capacity 75 ton per day or kiln capacity 4 m ³ and product load in kiln 300 kg/m ³

Orientacyjny wykaz zanieczyszczeń organicznych emitowanych do atmosfery dla powyższych instalacji, wraz z ich rocznymi wartościami progowymi, podano w tablicy 2. Jak z tych danych wynika wszystkie rodzaje zanieczyszczeń wymienione w tej tablicy dotyczą wytwarzania klinkieru cementowego oraz wapna. Z tego powodu opracowanie metod pomiarowych opierało się przede wszystkim na naszych doświadczeniach zebranych w trakcie wykonywanych pomiarów obejmujących piece cementowe i wapiennicze.

3. Metody pomiarów zanieczyszczeń organicznych emitowanych do atmosfery z instalacji do produkcji klinkieru cementowego i wapna

Metody pomiarów emisji zanieczyszczeń organicznych przez przemysł cementowy i wapienniczy opracowano w ramach realizacji projektu ponadnarodowego „Adaptowanie rozwiązań oraz opracowanie wspólnych metod poboru próbek i oznaczeń w zakresie PCDD/PCDF i innych zanieczyszczeń organicznych z rekomendowanej listy RUTZ” realizowanym z Instytutem Zdrowia w Ostrawie (3). Metody pomiarowe ośmiu zanieczyszczeń organicznych zostaną opisane w tym artykule.

Oznaczenie stężenia masowego PCDD/PCDF, PCB typu dioksyn

Metoda poboru próbek opiera się na normie PN-EN 1948-1:2006 – Emisja ze źródeł stacjonarnych – Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF oraz PCB typu dioksyn – Część 1: Pobieranie próbek PCDD/PCDF.

Pobieranie próbek odbywało się metodą filtracji i kondensacji z izokinetycznym zasysaniem reprezentatywnej próbki gazów z przewodu w instalacji produkcyjnej.

and lime kiln installations, was a base to develop a measurement methods.

3. Measurements methods of organic pollutants emitted into the atmosphere from installations for production of Portland cement clinker and lime

The measurements methods of organic pollutants emitted by cement and lime industry were developed within the frame of transnational EU project realized together with the Institute of Public Health in Ostrava (Czech Republic) (3). The measurement methods of eight organic pollutants are discussed in the paper.

Determination of mass concentration of PCDDs/PCDFs, dioxin-like PCBs

The sampling method of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs relies on PN-EN 1948-1:2006 Standard - Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Sampling of PCDDs/PCDFs.

The filtration and condensation with isokinetic suction of representative gas sample from industry installation was used as a sampling method.

In that method PCDDs/PCDFs, PCBs are captured in three stages:

- 1 – hot filtration of dust fraction on glass or quartz filter;
- 2 – steam condensation by gas cooling;
- 3 – gas sorption on solid phase (absorption on polyurethane foams PUF).

Schematic system of gas sampling realized by filtration and condensation method is presented in figure 1.

Tablica 2 / Table 2

LISTA ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH EMITOWANYCH DO ATMOSFERY PRZEZ INSTALACJE PRZEMYSŁU MINERALNEGO (2)

THE LIST OF ORGANIC POLLUTANTS EMITTED INTO THE ATMOSPHERE FROM MINERAL INDUSTRY INSTALLATIONS (2)

Nr zanieczy- szczenia wg. zał. II No. of pollutant according to annex II	Związek organiczny Organic compound	Rodzaj produkcji / Production type			Wartość progowa emisji do atmosfery kg/rok Threshold value of emission into the atmosphere kg/year
		Produkcja klinkieru cementowego, wapna 3 (c) Production of Portland cement clinker, lime 3 (c)	Wytwarzanie produktów ceramicznych 3 (g) Manufacture of ceramic products 3 (g)	Wytwarzanie szkła 3 (e) Production of glass 3 (e)	
7	Nie-metanowe lotne związki organiczne (NMLZO) Non-methane volatile organic compounds (NMVOCs)	X	X	x	100 000
47	Dioksyny + furany (PCDD+PCDF), jako 1-TEQ ¹ Dioxins + furans (PCDDs+PCDFs), as a 1-TEQ ¹	X	-	x	0,0001
50	Polichlorowane dwufenyle (PCB) Polychlorinated biphenyls (PCBs)	X	-	x	0,1
61	Antracen / Anthracene	X	-	-	50
62	Benzen / Benzene	X	X	x	1000
68	Naftalen / Naphthalene	X	-	-	100
70	Di-(2-etyloheksylo) ftalany (DEHP) Bis (2ethylhexyl) phthalates (DEHPs)	X	-	-	10
72	Wielopierścieniowe węglowodory aro- matyczne (WWA) ² Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) ²	X	X	x	50

⁽¹⁾ Wyrażone, jako równoważnik toksyczności / expressed as a toxic equivalent 1-TEQ.

⁽²⁾ Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) powinny być wyrażane jako / Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) should be expressed as benzo(a)piren(50-32-8), benzo(b)fluoranten (205-99-2), benzo(k)fluoranten (207-08-9), indeno(1,2,3-cd)piren (193-39-5) (rozporządzenie nr 850/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. / The Regulation No 850/2004 of European Parliament and Council from 29th of April 2004.).

W tej metodzie PCDD/PCDF, PCB wychwytywane są w trzech etapach:

- 1 – gorąca filtracja frakcji pyłowej na filtrze szklanym lub kwarcowym;
- 2 – wykroplenie kondensatu pary przez ochłodzenie gazu;
- 3 – sorpcja gazu na fazie stałej (absorpcja na piankach poliuretanowych).

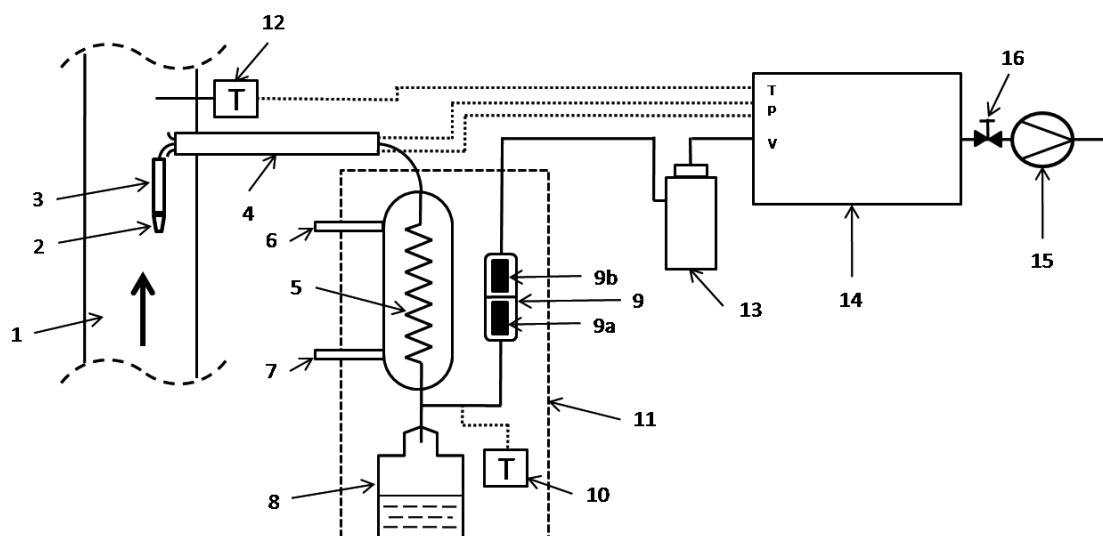
Schemat układu do pobierania próbek metodą filtracji i kondensacji przedstawiono na rysunku 1.

Przewody do poboru próbek w sondzie, łącznie z separatorem pyłu i końcówką aspiracyjną, wykonane są z tytanu. Sonda zawiera element grzejny z regulatorem temperatury. Wyjście z sondy, za pomocą rurkowych złączy, połączone jest z modułem adsorpcyjno-kondensacyjnym. Moduł ten obejmuje szklaną chłodnicę (skraplacz), naczynie do zbierania kondensatu oraz przepływowy pojemnik na adsorber (piankę poliuretanową). Za modułem znaj-

Pipes for sampling in the probe, including dust separator and aspiration tip are made of titanium. The probe has a heating element with temperature regulator. The probe outlet is connected with absorption-condensing unit by pipe connectors. The unit includes glass cooler (condenser), tank for condensate and flow tank for PUF. Behind the unit there is a measuring device of physical and chemical properties of main stream (in tested channel) and in partial stream (in sampling channel). Gas samples are sucked by measuring probe. On the measuring probe inlet there is an aspiration tip of inlet diameter suitable to gas speed in tested channel. The flow of gas stream is regulated to keep the same speed of gas suction as it is in the pipe.

The analysis method of samples is described in EN 1948-3:2006 Standard - Identification and quantification of PCDDs/PCDFs.

PCDDs/PCDFs and PCBs were determined using gas chromatography coupled with mass spectrometry. The samples were extracted, purified and concentrated prior to analysis. A Trace



Rys. 1. Schemat układu do izokinetycznego pobierania próbek metodą filtracji i kondensacji: 1- kanał pomiarowy; 2- końcówka sondy; 3- separator pyłu z filtrem; 4- aspiracyjna sonda prędkościowa (ogrzewana); 5- chłodnica (skraplacz); 6- powrót cieczy chłodzącej; 7- zasilenie cieczy chłodzącej; 8- zbiornik kondensatu; 9- pojemnik absorbentu; 9a- pianka poliuretanowa (pomiarowa); 9b- pianka poliuretanowa (kontrolna); 10- pomiar temperatury na wyjściu z chłodnicy; 11- moduł absorpcyjno-kondensacyjny; 12- pomiar temperatury w kanale spalin; 13- osuszacz; 14- przyrząd do pomiaru parametrów fizykochemicznych pobranego gazu (EMIOTEST); 15- pompa; 16- zawór regulacji przepływu

Fig. 1. Schematic system of isokinetic sampling by filtration and condensation method: 1- measuring channel; 2- probe tip; 3- dust separator with filter; 4- speed aspiration probe (heated); 5- cooler (condenser); 6- coolant return; 7- coolant supply; 8- tank for condensate; 9- absorbent tank; 9a- PUF (measuring); 9b- PUF (control); 10- temperature measurement at the outlet of the cooler; 11- absorption-condensing unit; 12- temperature measurement in flue gas channel; 13- dryer; 14- device for determination of physical and chemical properties of gas sample (EMIOTEST); 15- pump; 16- flow regulation valve

duże się urządzenie do pomiaru właściwości fizykochemicznych strumienia głównego (w badanym kanale) i strumienia częściowego (w torze poboru). Próbki gazu zasysane są przez sondę pomiarową, na wlocie której umieszczona jest końcówka aspiracyjna o średnicy wlotu odpowiedniej do prędkości przepływu gazu w badanym kanale. Natężenie przepływu strumienia gazu jest regulowane w taki sposób aby została zachowana taka sama szybkość zasysania gazu jaka panuje w przewodzie.

Metoda analizy pobranych próbek podana jest w normie EN 1948-3:2006 - Identyfikacja i oznaczenie ilościowe PCDD/PCDF.

Oznaczanie PCDD/PCDF i PCB przeprowadza się za pomocą chromatografii gazowej, sprzężonej ze spektrometrią masową. Próbki przed analizą poddawano ekstrakcji, oczyszczaniu i załężaniu. Analizy wykonywano na chromatografie gazowym Trace GC Ultra z detektorem jonowym spektrometrii masowej ITQ 1100 firmy Thermo.

Oznaczanie stężenia masowego naftalenu, antracenu, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz di(2-etyloheksylo) ftalanów (DEHP)

Metoda poboru opiera się na normie ISO 11338-1 do 2: 2003 „Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie w gazach i fazie stałej wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – Część I: Pobieranie próbek.

Norma ISO 11338-1 opisuje trzy równoważne metody pobierania próbek. Metoda pierwsza – rozcieńczania próby, metoda druga –

GC Ultra gas chromatograph with Thermo ITQ 1100 ion mass spectrometer detector was used for analysis.

Determination of mass concentration of naphthalene, anthracene, polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs and bis (2ethylhexyl) phthalates DEHPs

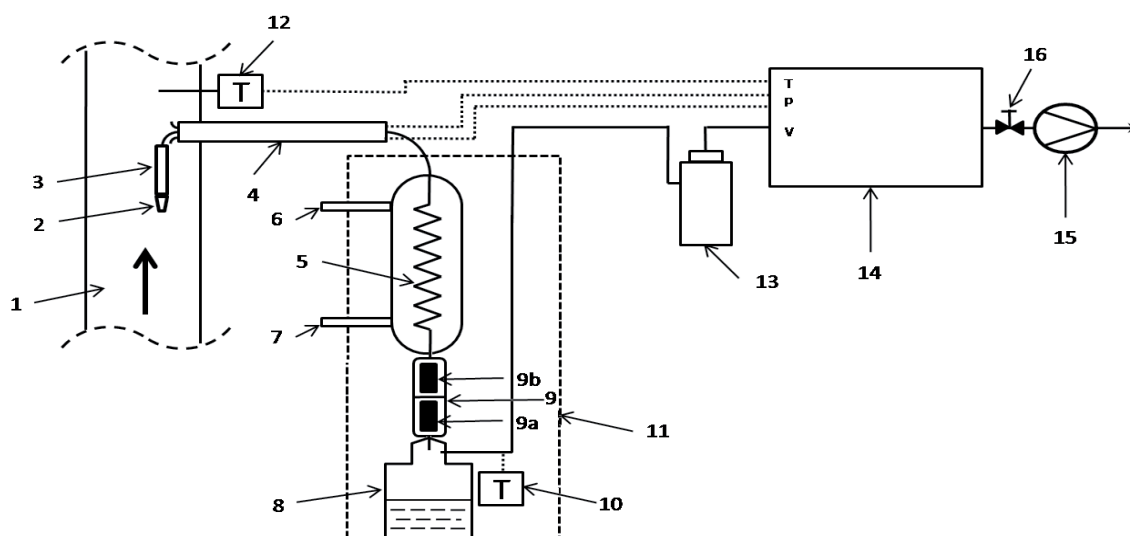
The sampling method relies on ISO 11338-1,2:2003 Standard - Stationary source emissions. Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons. Part 1: Sampling. Part 2: Sample preparation, clean up, and determination.

ISO 11338-1 Standard describes three equivalent sampling methods. First – sample dilution, second – with heated filter, condenser and absorber, third – with cooled probe and absorber. All methods rely on isokinetic sampling of representative gas sample from industry installation. Third method was used in the study. In that method naphthalene, anthracene and DEHPs are captured in three stages:

- 1 – hot filtration of dust fraction on glass or quartz filter;
- 2 – steam condensation by gas cooling;
- 3 – gas sorption on solid phase wet with condensate.

Schematic system of gas sampling realized by filtration and condensation method is presented in Figure 2.

Pipes for sampling in the probe, including dust separator and aspiration tip are made of titanium. The probe has a heating element with temperature regulator. The probe outlet is connected with absorption-condensing unit by pipe connectors also made of



Rys. 2. Schemat układu do izokinetycznego pobierania próbek metodą filtracji i kondensacji: 1- kanał pomiarowy; 2- końcówka sondy; 3- separator pyłu z filtrem; 4- aspiracyjna sonda prędkościowa (ogrzewana); 5- chłodnica (skraplacz); 6- powrót cieczy chłodzącej; 7- zasilanie cieczy chłodzącej; 8- zbiornik kondensatu; 9- pojemnik na adsorbent; 9a- XAD-2 (kontrolny); 9b- XAD-2 (pomiarowy); 10- pomiar temperatury na wyjściu z chłodnicy; 11- moduł adsorpcyjno-kondensacyjny; 12- pomiar temperatury w kanale spalin; 13- osuszacz; 14- urządzenie do pomiaru właściwości fizykochemicznych pobranej próbki gazu; 15- pompa; 16- zawór do regulacji przepływu

Fig. 2. Schematic system of isokinetic sampling by filtration and condensation method: 1- measuring channel; 2- probe tip; 3- dust separator with filter; 4- speed aspiration probe (heated); 5- cooler (condenser); 6- coolant return; 7- coolant supply; 8- tank for condensate; 9- adsorbent tank; 9a- XAD-2 (control); 9b- XAD-2 (measuring); 10- temperature measurement at the outlet of the cooler; 11- absorption-condensing unit; 12- temperature measurement in flue gas channel; 13- dryer; 14- device for determination of physical and chemical properties of gas sample; 15- pump; 16- flow regulation valve

z podgrzewanym filtrem, skraplaczem i absorberem oraz metoda trzecia – z chłodzoną sondą i absorberem. Wszystkie trzy metody oparte są na izokinetycznym poborze reprezentatywnej próbki gazu z przewodu w instalacji produkcyjnej. W pomiarach stosowano metodę trzecią. W tej metodzie naftalen, antracen oraz DEHP wychwytywane są w trzech etapach:

- 1 – gorąca filtracja frakcji pyłowej na filtrze szklanym lub kwarcowym;
- 2 – wykroplenie kondensatu pary przez ochłodzenie gazu;
- 3 – sorpcja gazu na fazie stałej zwilżonej kroplinami.

Schemat układu do pobierania próbek metodą filtracji i kondensacji przedstawiono na rysunku 2.

Przewody w sondzie, łącznie z separatorem pyłu i końcówką zasysającą gaz wykonane są z tytanu. Sonda zawiera element grzewczy, z regulatorem temperatury. Wylot sondy połączony jest z modułem adsorpcyjno-kondensacyjnym za pomocą rurkowych złączy, wykonanych z tytanu. Moduł ten obejmuje szklaną chłodnicę (skraplacz), przepływowy pojemnik na adsorbent oraz naczynie do zbierania kondensatu. Za modułem znajduje się urządzenie do pomiaru właściwości fizykochemicznych strumienia głównego (w badanym kanale) i strumienia częściowego (w torze poboru). Próbkę gazu zasysane są przez sondę pomiarową, na wlocie do której umieszczona jest końcówka aspiracyjna, o średnicy wlotu odpowiedniej do prędkości przepływu gazu w badanym kanale. Natężenie przepływu strumienia gazu jest regulowane w celu zachowania takiej samej prędkości przepływu w końcówce sondy jak w kanale, z którego pobierane są próbki gazu.

titanium. The unit includes glass cooler (condenser), flow tank for absorber and tank for condensate. Behind the unit there is a measuring device of physical and chemical properties of main stream (in tested channel) and in partial stream (in sampling channel). Gas samples are sucked by measuring probe. On the measuring probe inlet there is an aspiration tip of inlet diameter suitable to gas speed in tested channel. The flow of gas stream is regulated to keep the same flow speed in probe tip as it is in the pipe, from where the gas samples are taken.

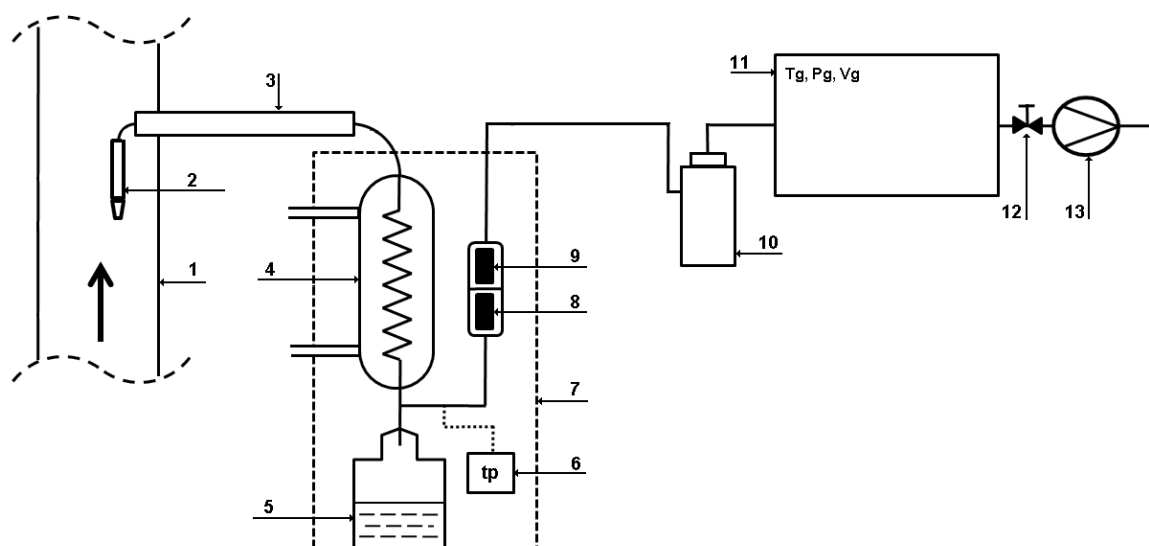
The samples are analyzed according to methods described in ISO 11338-2:2003 Standard - Sample preparation, clean up and determination and according to American EPA 0010 Instruction.

After extraction and concentration of samples the analysis are performed using gas chromatography coupled with mass spectrometry. A Trace GC Ultra gas chromatograph with Thermo DSQ quadrupole mass spectrometer detector was used.

Liquid chromatography with fluorescent detector was used in PAHs determinations. Merck HPLC C18 PAH Cartridge chromatograph with LiChroCART 250-3 column was used at 32 °C respectively.

Determination of mass concentration of benzene and non-methane volatile organic compounds (NMVOCs)

The analysis are performed according to American EPA 0030 Instruction - Volatile Organic Sampling Train (VOST). The method includes procedure of representative gas sampling from industry installation to determine mass concentration of volatile organic compounds, which boiling temperature not exceed 100°C.



Rys. 3. Układ do pobierania próbek; 1- kanał pomiarowy; 2- separator pyłu; 3- sonda aspiracyjna (ogrzewana); 4- chłodnica (skraplacz); 5- zbiornik kondensatu; 6- pomiar temperatury na wyjściu z chłodnicy; 7- moduł adsorpcyjno-kondensacyjny; 8- Anasorb 747 (pomiarowy); 9- Anasorb 747 (kontrolny); 10-; osuszacz; 11- urządzenie do pomiaru właściwości fizykochemicznych pobranego gazu; 12- zawór regulacji przepływu; 13- pompa.

Fig. 3. Sampling system; 1- measuring channel; 2- dust separator; 3- aspiration probe (heated); 4- cooler (condenser); 5- tank for condensate; 6- temperature measurement at the outlet of the cooler; 7- absorption-condensing unit; 8- Anasorb 747 (measuring); 9- Anasorb 747 (control); 10- dryer; 11- device for determination of physical and chemical properties of gas sample; 12- flow regulation valve; 13- pump

Próbki są analizowane metodami opisanymi w normie ISO 11338-2:2003: „Przygotowanie próbek, oczyszczanie, oznaczanie” oraz amerykańskiej metodzie EPA 0010.

Po ekstrakcji i zagęszczeniu próbki analizy wykonuje się za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową. Stosowano chromatograf gazowy Trace GC Ultra z kwadropolowym detektorem spektrometrii masowej DSQ firmy Thermo.

Oznaczenia WWA wykonywano za pomocą chromatografii cieczowej z detektorem fluorescencyjnym. Do analizy stosowano kolumnę LiChroCART 250-3 i chromatograf HPLC C18 PAH Cartridge firmy Merck w temperaturze 32 °C.

Oznaczenie stężenia masowego benzenu i niemetanowych lotnych związków organicznych (NMLZO)

Analizy wykonywane są metodą podaną w amerykańskiej instrukcji EPA 0030 – „Układ do pobierania próbek lotnych związków organicznych”. W metodzie tej podano także zasady poboru reprezentatywnej próbki gazów z przewodu transportującego spaliny w instalacji produkcyjnej w celu oznaczenia stężenia masowego lotnych związków organicznych, których temperatura wrzenia nie przekracza 100°C.

W metodzie tej NMLZO oraz benzen wychwytywane są w dwu etapach:

- 1 – wykroplenie kondensatu pary przez ochłodzenie gazu;
- 2 – sorpcja gazu na fazie stałej (Anasorb-747).

Układ do pobierania próbek, bez zachowania stałych szybkości przepływu, z kondensacją par przedstawiono na rysunku 3.

In that method NMVOCs and benzene are captured in two stages:
1 - steam condensation by gas cooling;
2 - gas sorption on solid phase (Anasorb-747).

Schematic system of gas sampling, without maintained constant flow speed and with vapor condensation is presented in Figure 3.

The gas sampling system contains titanium probe with dust separator. The probe has a heating element with temperature regulator. The probe outlet is connected with absorption-condensing unit by pipe connectors also made of titanium. The unit includes glass cooler (condenser), flow tank for absorber (Anasorb 747) and tank for condensate. Behind the unit there is a dryer of gas sample and measuring device of partial stream parameters, taken from main stream. The flow of gas stream is regulated by valve to keep the same flow speed in probe tip as it is in the pipe, from where the gas samples are taken. The gas sampling conditions, i.e. aspiration speed, underpressure, temperature in gas meter and aspiration time are continuously recorded.

The analysis are performed according to methods included in EN 13649:2001 Standard - Stationary source emissions. Determinations of the mass concentration of individual gaseous organic compounds. Activated carbon and solvent desorption method and in American EPA 0030 Instruction.

Both layers of Anasorb 747 sorbent are dynamically and separately extracted in CS₂ for 45 minutes. A GC with flame ionization detector is used for analysis. The gas chromatograph with HP 5890 II series (Hewlett Packard) flame ionization detector was used respectively.

Tablica 3 / Table 3

ZESTAWIENIE METOD POBORU PRÓBEK I WYKONYWANIA OZNACZEŃ WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH

THE SAMPLING METHODS AND MEASURING PROCEDURES OF CHOSEN ORGANIC POLLUTANTS

Rodzaj zanieczyszczenia Pollutant	Nr z listy No from list PRTR	Norma lub metoda Standard or procedure	Sorbent	Metoda poboru próbek Sampling method	Metoda wykonywania oznaczeń Measuring method
Niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO) Non-methane volatile organic compounds (NMVOCs)	7	EPA 0030 EN 13649:2001	Anasorb – 747	Aspiracyjna; sorbent kontrolny i pomiarowy Aspiration; measuring and control sorbent	Chromatografia GC/FID; detektor płomieniowo- jonizacyjny HP 5890 serii II GC/FID chromatography; HP 5890 II series flame ionization detector
dioksyny + furany dioxins + furans (PCDDs+PCDFs)	47	PN-EN 1948-1- 3:2006	PUF	Filtracyjno-kondensacyjna; filtr+kondensat+sorbent kontrolny i pomiarowy Filtration-condensating; filter+condensate+measuring and control sorbent	Chromatografia GC-MS/ MS; chromatograf Trace GC Ultra z detektorem ITQ 1100 Thermo GC-MS/MS chromatogra- phy; Trace GC Ultra gas chromatograph with Thermo ITQ 1100 detector
Polichlorowane dwufenyle Polychlorinated biphenyls (PCBs)	50	PN-EN 1948-1- 3:2006	PUF	Filtracyjno-kondensacyjna; filtr+kondensat+sorbent kontrolny i pomiarowy Filtration-condensating; filter+condensate+measuring and control sorbent	Chromatografia GC-MS/ MS; chromatograf Trace GC Ultra z detektorem ITQ 1100 Thermo GC-MS/MS chromatogra- phy; Trace GC Ultra gas chromatograph with Thermo ITQ 1100 detector
Antracen / Anthracene	61	ISO 11338-1 - 2: 2003 EPA 0010	XAD-2	Filtracyjno-kondensacyjna; filtr+kondensat+sorbent kontrolny i pomiarowy Filtration-condensating; filter+condensate+measuring and control sorbent	Chromatografia GC-MS; chromatograf Trace GC Ultra z detektorem DSQ Thermo GC-MS chromatography; Trace GC Ultra gas chroma- tograph with Thermo DSQ detector
Benzen / Benzene	62	EPA 0030 EN 13649:2001	Anasorb – 747	Aspiracyjna; sorbent kontrolny i pomiarowy Aspiration; measuring and control sorbent	Chromatografia GC/FID; detektor płomieniowo- jonizacyjny HP 5890 serii II GC/FID chromatography; HP 5890 II series flame ionization detector
Naftalen / Naphthalene	68	ISO 11338-1 - 2: 2003 EPA 0010	XAD-2	Filtracyjno-kondensacyjna; filtr+kondensat+sorbent kontrolny i pomiarowy Filtration-condensating; filter+condensate+measuring and control sorbent	Chromatografia GC-MS; chromatograf Trace GC Ultra z detektorem DSQ Thermo GC-MS chromatography; Trace GC Ultra gas chroma- tograph with Thermo DSQ detector
Di-(2-etyloheksylo) ftalany Bis (2ethylhexyl) phthalates (DEHPs)	70	EPA 0010	XAD-2	Filtracyjno-kondensacyjna; filtr+kondensat+sorbent kontrolny i pomiarowy Filtration-condensating; filter+condensate+measuring and control sorbent	Chromatografia GC-MS; chromatograf Trace GC Ultra z detektorem DSQ Thermo GC-MS chromatography; Trace GC Ultra gas chroma- tograph with Thermo DSQ detector
Wielopierścieniowe wę- głowodory aromatyczne (WWA) Polycyclic aromatic hydro- carbons (PAHs)	72	ISO 11338-1 - 2: 2003	XAD-2	Filtracyjno-kondensacyjna; filtr+kondensat+sorbent kontrolny i pomiarowy Filtration-condensating; filter+condensate+measuring and control sorbent	Chromatografia HPLC / FLU; chromatograf HPLC C18 PAH Cartridge - Merk z kolumną LiChroCART 250-3 HPLC / FLU chromatogra- phy; Merck HPLC C18 PAH Cartridge chromatograph with LiChroCART 250-3 column

Zestaw do pobierania próbek gazu składa się z tytanowej sondy, wyposażonej w separator pyłu. Sonda zawiera element grzejny z regulatorem temperatury. Wyjście z sondy, za pomocą rurkowych złączy wykonanych z tytanu, połączone jest z modułem adsorpcyjno-kondensacyjnym. Moduł ten składa się ze szklanej chłodnicy (skraplacz), przepływowego pojemnika na sorbent (Anasorb 747) oraz naczynia do zbierania kondensatu. Za modułem znajduje się osuszacz pobranego gazu oraz urządzenie do pomiaru parametrów strumienia częściowego, odebranego ze strumienia głównego. Natężenie przepływu strumienia gazu jest regulowane zaworem. Warunki poboru próbek gazu, a mianowicie: prędkość aspiracji, podciśnienie, temperatura w gazomierzu oraz czas aspiracji są w sposób ciągły rejestrowane.

Analizy wykonuje się metodami opisanymi w normie EN 13649:2001 „Oznaczanie stężenia masowego gazowych związków organicznych. Metoda z zastosowaniem węgla aktywnego i desorpcji rozpuszczalnikiem” oraz amerykańskiej instrukcji EPA 0030.

Obie warstwy sorbentu Anasorb 747 poddaje się oddzielnie dynamicznej, trwającej 45 minut ekstrakcji w disiarczku węgla CS₂, a analizę wykonuje z zastosowaniem chromatografii gazowej, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Do analiz wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym HP 5890 serii II (Hewlett Packard).

Zestawienie omawianych metod poboru próbek i wykonywania oznaczeń wybranych zanieczyszczeń organicznych emitowanych do atmosfery z instalacji przemysłu cementowego i wapienniczego przedstawiono w tablicy 3.

4. Wstępne wyniki pomiarów emisji zanieczyszczeń organicznych do atmosfery przez przemysł cementowy i wapienniczy

Wielkość emisji z pieców w przemyśle cementowym i wapienniczym zależy od wielu czynników między innymi od składu surowców, paliw, stosowanej technologii, a także od urządzeń odpylających gazy odlotowe. Typowe dane dotyczące emisji zanieczyszczeń można znaleźć na przykład w Dokumencie Referencyjnym (4). Zawarte tam dane obejmują tylko część zanieczyszczeń, znajdujących się na liście RUTZ.

W celu określenia wielkości emisji wybranych zanieczyszczeń organicznych wykonano pomiary obejmujące instalacje do wypalania klinkieru oraz wapna. W zakładach cementowych oznaczonych numerami I, II, III wykorzystuje się suchą metodę produkcji klinkieru. W zakładach wapienniczych IV, V i VI prażenie wapna odbywa się w piecach szybowych na wsad mieszany oraz Maerza.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 4. Tylko dla jednego z mierzonych zanieczyszczeń podane są graniczne poziomy emisyjne (4), a mianowicie dla PCDD/F. Przedstawione dane wykazują, że w przypadku tego zanieczyszczenia dotrzymane są poziomy emisyjne. Na podstawie pomiarów emisji oraz znanej wydajności instalacji określono wskaźniki emisji zanieczyszczeń organicz-

Described methods of sampling and determination of chosen organic pollutants released into the atmosphere by cement and lime industry installations are presented in Table 3.

4. Initial results of emission measurements of organic pollutants into the atmosphere from cement and lime industry

The emission level from cement and lime industry kilns depends on several factors, e.g. the composition of raw materials, fuel, used technology and as well as on type of flue gases dust precipitators. Typical data concerning emission of pollutants can be found for instance in Reference Document (4). The data include only part of pollutants, which are on the PRTR list.

The measurements on installations for burning of Portland cement clinker and lime were performed in order to determine emission of chosen organic pollutants. In cement plants designated I, II, III the dry method of clinker production is used. In lime plants IV, V, VI limestone is burnt in mixed feed shaft kilns (MFSK) and in Maerz kilns (PRFK).

The results of measurements are given in Table 4. The emission limits expressed as BAT-AEL (Best Available Techniques Associated Emission Levels) is given only for one of measured pollutants, i.e. for PCDDs/PCDFs (4). Presented results indicate that in the case of that pollutants the BAT-AEL are met. Emission benchmarks of organic pollutants for examined cement and lime installations were estimated based on emission measurements and known installations capacity (according to Table 5).

According to E-PRTR annual threshold values for particular pollutants must be complied (Table 2). Comparing obtained results with emission limits it was stated that the results of following pollutants are close to the limits: benzene, non-methane volatile organic compounds NMVOCs and DEHPs in flue gases from clinker production kilns and DEHPs from limestone burning kilns.

5. Summary

- 1) The sampling method of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs relies on PN-EN 1948-1:2006 Standard. Polyurethane foam PUF is used as a sorbent.
- 2) The sampling method of naphthalene, anthracene and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) relies on ISO 11338-1:2003 Standard. Bis (2ethylhexyl) phthalates (DEHPs) relies on EPA 0010 Instruction. XAD-2 is used as a sorbent.
- 3) The sampling method of samples containing benzene and non-methane volatile organic compounds (NMVOCs) relies on EPA 0030 Instruction. Anasorb - 747 is used as a sorbent.
- 4) The concentrations of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs were determined according to PN-EN 1948-3:2006 Standard.

Tablica 4 / Table 4

EMISJE NIEKTÓRYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WYBRANYCH ZAKŁADÓW CEMENTOWYCH I WAPIENNICZYCH
EMISSION OF CHOSEN ORGANIC POLLUTANTS FROM CHOSEN CEMENT AND LIME PLANTS

a) ZAKŁADY CEMENTOWE / CEMENT PLANTS

Zanieczyszczenie Pollutant	Jednostka Unit	Cementownie / Cement plants					
		I				II	
		Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 2	Emitor 3 Emitter 3	Emitor 4 Emitter 4	Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 2
PCDD/DF	ng/m ³ u ¹	4,3906E-03	< 0,04444140	5,3076E-02	< 0,08601883	< 0,00378636	< 0,0035081
Naftalen Naphtalene	ng/m ³ u ¹	1,0978E+00	5,1956E+00	5,5965E+00	3,9304E+00	1,6843E+01	1,6514E+01
Antracen Anthracene	ng/m ³ u ¹	6,8182E-01	7,1637E-02	9,3275E-01	1,5007E+00	8,3891E-01	5,7982E+00
WWA / PAH	ng/m ³ u ¹	2,5424E-02	5,7782E-02	8,1549E-02	2,3304E-01	5,5482E-03	1,1866E-03
PCB	ng/m ³ u ¹	6,5007E-04	1,1232E-03	9,9906E-03	2,9089E-02	4,3384E-04	5,1978E-04

¹ - Stężenie substancji w gazie suchym w warunkach umownych przeliczone na 10% O₂ / substance concentration in dry gas at contractual conditions calculated to 10% O₂

Zanieczyszczenie Pollutant	Jednostka Unit	Cementownia / Cement plant				
		I		III		
		Emitor 1 Emitter 1	Emitor 4 Emitter 4	Emitor 1 / Emitter 1		
Benzen / Benzene	mg/m ³ u ¹	0,3571	0,8824	5,8696	2,0370	4,4444
NMLZO / NMVOC	mg/m ³ u ¹	112,1071	309,6353	22,4783	6,9815	9,0556
DEHP	mg/m ³ u ¹	0,0316	0,0054	0,0043	0,0018	0,0563

¹ - Stężenie substancji w gazie suchym w warunkach umownych przeliczone na 10% O₂ / substance concentration in dry gas at contractual conditions calculated to 10% O₂

b) ZAKŁADY WAPIENNICZE / LIME PLANTS

Zanieczyszczenie Pollutant	Jednostka Unit	Wapienniki / Lime kilns					
		IV		V		VI	
		Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 2	Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 1	Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 1
PCDD/DF	ng/m ³ u ¹	2,9898E-02	3,7010E-02	< 0,010406260	< 0,0014896339	< 0,0037863694	< 0,003508158
Naftalen Naphtalene	ng/m ³ u ¹	1,9061E+00	5,8286E+00	1,8606E+00	4,7668E-02	1,6843E+01	1,6514E+01
Antracen Anthracene	ng/m ³ u ¹	6,8831E+00	5,7013E+00	2,2523E-01	1,6501E-03	8,3891E-01	5,7982E+00
WWA PAH	ng/m ³ u ¹	5,3135E+00	8,5705E+00	6,4437E-02	1,6134E-03	5,5482E-03	1,1866E-03
PCB	ng/m ³ u ¹	1,1946E-03	1,3437E-03	4,6005E-04	5,1714E-05	4,3384E-04	5,1978E-04

¹ - Stężenie substancji w gazie suchym w warunkach umownych przeliczone na 11% O₂ / substance concentration in dry gas at contractual conditions calculated to 11% O₂

Zanieczyszczenie Pollutant	Jednostka Unit	Zakład wapienniczy / Lime plant						
		V						
		Emitor / Emitter 1			Emitor / Emitter 2			
Benzen Benzene	mg/m ³ u ¹	0,6250	0,6000	0,6522	0,6522	0,6250	0,2679	0,2027
NMLZO / NMVOC	mg/m ³ u ¹	13,3750	11,3600	28,2174	28,1304	133,9583	4,8214	3,6486
DEHP	mg/m ³ u ¹	0,0274	0,0000	0,0283	0,0022	0,0000	0,0000	0,0000

¹ - Stężenie substancji w gazie suchym w warunkach umownych przeliczone na 11% O₂ / substance concentration in dry gas at contractual conditions calculated to 11% O₂

Tablica 5 / Table 5

OBLICZONE WSKAŹNIKI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH DO ATMOSFERY Z WYBRANYCH ZAKŁADÓW CEMENTOWYCH I WAPIENNICZYCH

CALCULATED EMISSION BENCHMARKS OF ORGANIC POLLUTANTS INTO THE ATMOSPHERE FROM CHOSEN CEMENT AND LIME PLANTS

a) ZAKŁADY CEMENTOWE / CEMENT PLANTS

Zanieczyszczenie Pollutant	Jednostka Unit	Cementownie / Cement Plants				
		I		II		III
		Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 2	Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 2	Emitor 1 Emitter 1
PCDD/DF	g/tonę g/ton	1,04E-07	7,59E-08	9,95E-09	9,44E-09	
Naftalen / Naphtalene		1,14E-05	3,90E-06	4,43E-05	4,45E-05	
Antracen / Anthracene		2,24E-06	1,23E-06	2,21E-06	1,56E-05	
WWA / PAH		1,72E-07	1,97E-07	1,46E-08	3,19E-09	
PCB		1,94E-08	2,38E-08	1,14E-09	1,40E-09	
Benzen / Benzene	kg/tonę kg/ton		0,0046			0,0088
NMLZO NMVOC			1,5858			0,0274
DEHP			0,0001			0,0000

b) PRZEMYSŁ WAPIENNICZY / LIME INDUSTRY

Zanieczyszczenie Pollutant	Jednostka Unit	Zakłady wapiennicze / Lime plants					
		IV		V		VI	
		Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 2	Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 2	Emitor 1 Emitter 1	Emitor 2 Emitter 2
PCDD/DF	g/tonę g/ton	1,18E-07	1,03E-07	4,94E-08	3,00E-09	6,97E-09	1,36E-09
Naftalen / Naphtalene		7,53E-06	1,62E-05	8,84E-06	9,57E-08	1,62E-05	2,51E-07
Antracen / Anthracene		2,72E-05	1,58E-05	1,07E-06	3,31E-09	5,84E-07	7,29E-08
WWA / PAH		2,10E-05	2,38E-05	3,06E-07	3,24E-09	9,03E-08	4,78E-09
PCB		4,72E-09	3,73E-09	2,19E-09	1,04E-10	1,60E-10	5,39E-11
Benzen Benzene	kg/tonę kg/ton			0,0010	0,0007		
NMLZO NMVOC				0,0192	0,0812		
DEHP				0,0000	0,0000		

nych dla badanych instalacji przemysłu cementowego i wapienniczego (wg tablicy 5).

Zgodnie z E-RUTZ należy brać pod uwagę roczne wartości progowe dla poszczególnych zanieczyszczeń (tablica 2). Dokonując porównania otrzymanych wyników z ich progowymi wartościami emisji stwierdzono, że zbliżone do progowych są emisje następujących zanieczyszczeń: benzenu, lotnych związków organicznych NMLZO i diftalanów DEHP w gazach odlotowych z pieców do produkcji klinkieru cementowego oraz diftalanów DEHP z pieców do wypalania wapna.

5. Podsumowanie

- 1) Metoda poboru próbek PCDD/PCDF oraz PCB typu dioksyn opiera się na normie PN-EN 1948-1:2006. Sorbent stanowi pianka poliuretanowa.
- 2) Metoda poboru próbek naftalenu, antracenu oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) opiera się na normie ISO 11338-1:2003. a dla di(2-etyloheksylo)ftalanów (DEHP) na instrukcji EPA 0010. Sorbent stanowi XAD-2.

A Trace GC Ultra gas chromatograph with Thermo ITQ 1100 ion mass spectrometer detector was used for analysis.

- 5) The concentrations of naphthalene, anthracene and DEHPs were determined according to EPA 0010 Instruction. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined according to ISO 11338-2:2003 Standard. A Trace GC Ultra gas chromatograph with Thermo DSQ quadrupole mass spectrometer detector was used for analysis of naphthalene, anthracene and DEHP. Merck HPLC C18 PAH Cartridge liquid chromatograph with LiChroCART 250-3 column was used for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
- 6) The concentrations of benzene and non-methane volatile organic compounds (NMVOCs) were determined according to EN 13649:2001 Standard. A gas chromatograph with flame ionization detector HP 5890 II series was used for analysis.
- 7) The results of measurements indicate that emission of benzene, volatile organic compounds (NMVOCs), DEHPs from clinker production and lime calcination are close to PRTR annual emission limits.

- 3) Metoda poboru próbek zawierających benzen i niemetanowe lotne związki organiczne opiera się na instrukcji EPA 0030. Sorbent stanowi Anasorb - 747.
- 4) Oznaczenia stężenia PCDD/PCDF oraz PCB typu dioksyn wykonywano w oparciu o normę PN-EN 1948-3:2006. Do wykonywania analiz stosowano chromatograf gazowy typu Trace GC Ultra z detektorem jonowym spektrometrii masowej ITQ 1100 firmy Thermo.
- 5) Oznaczenia stężenia naftalenu, antracenu oraz DEHP wykonywano zgodnie z instrukcją EPA 0010, natomiast WWA według ISO 11338-2:2003. Do analiz naftalenu, antracenu oraz DEHP stosowano chromatograf gazowy Trace GC Ultra z kwadropolowym detektorem spektrometrii masowej DSQ firmy Thermo. Analizy WWA wykonywano na kolumnie LiChroCART 250-3 i chromatografie cieczowym HPLC C18 PAH Cartridge firmy Merck
- 6) Oznaczenia stężenia benzenu i NMLZO opierają się na normie EN 13649:2001. Do analiz wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym HP 5890 serii II.
- 7) Wyniki pomiarów wykazują, że do rocznych limitów emisji zanieczyszczeń RUTZ zbliżone są zanieczyszczenia benzenu, lotnych związków organicznych NMLZO, diftalanów DEHP w produkcji klinkieru cementowego oraz diftalanów DEHP w procesie prażenia wapna.

Literatura / References

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