

ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH METALI I WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W PYLE ZAWIESZONYM PM₁₀, W EMISJI NIEZORGANIZOWANEJ Z PROCESU KOKSOWANIA WĘGLA

Krzysztof KLEJNOWSKI¹, Wioletta ROGULA-KOZŁOWSKA¹, Teresa ŁUSIAK²

¹ Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, 41-819 Zabrze, ul. Skłodowskiej Curie 34

² Kombinat Koksochemiczny Zabrze SA, 41-800 Zabrze, ul. Pawliczka 1

kklejnowski@ipis.zabrze.pl

STRESZCZENIE

W procesie produkcji koksu bateria koksownicza jest znaczącym źródłem emisji niezorganizowanej pyłu zawieszonego (PM) i zawartych w nim substancji szkodliwych. W dotychczasowej praktyce bilansowania emisji z procesu koksowania węgla nie uwzględniano szeregu substancji ujętych w rejestrach uwalniania i transferu zanieczyszczeń, tzw. PRTR-ach, w szczególności metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), z wyjątkiem benzo(a)pirenu. Celem pracy było zbadanie zmienności składu chemicznego PM emitowanego w sposób niezorganizowany w obrębie stropu baterii koksowniczej. Badania przeprowadzono na trzech bateriach o różnym stanie technicznym, eksploatowanych przez Kombinat Koksochemiczny Zabrze S.A. [1]. Stwierdzono, że uzyskane wyniki będą cennym źródłem informacji przy szacowaniu wielkości emisji niezorganizowanej z cyklu koksowania w ramach sprawozdawczości PRTR.

1. Wprowadzenie

Europejski Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (E-PRTR) wdraża na szczeblu Unii Europejskiej (UE) – będący protokołem do konwencji z Aarhus – Protokół PRTR EKG ONZ podpisany przez Wspólnotę Europejską i 23 państwa członkowskie w maju 2003 r. w Kijowie. Rejestr E-PRTR zastępuje Europejski Rejestr Emisji Zanieczyszczeń (EPER), w ramach którego bilansowano emisje w latach 2001 i 2004.

Rozporządzenie E-PRTR ma na celu poprawę publicznego dostępu do informacji dotyczących środowiska poprzez ustanowienie spójnego i zintegrowanego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń. Rejestr ten poprzez zapewnienie decydom dostępu do niezbędnych informacji i ułatwianie udziału społeczeństwa w podejmowaniu decyzji dotyczących środowiska, przyczynia się tym samym do zapobiegania zanieczyszczeniom środowiska lub/i ich ograniczania.

Wymogi E-PRTR nakładają obowiązek corocznego raportowania miejsca przekroczeń stężeń progowych dla kluczowych substancji. Dotychczasowa praktyka, w ramach obowiązującej w kraju procedury sprawozdawczości (GUS i opłaty za emisje), bazowała na substancjach ujętych w rozporządzeniu w sprawie opłat za gospodarcze korzystanie ze środowiska oraz substancjach, dla których zakład ubiegał się o określenie dopuszczalnej emisji w ramach pozwoleń zintegrowanych. Wytyczne UE, dotyczące sprawozdawczości PRTR, zawierają listy substancji charakterystycznych dla procesów produkcyjnych kluczowych branż przemysłowych z określeniem progów, których przekroczenie nakłada na operatora instalacji obowiązek zbilansowania emisji danej substancji w sprawozdaniu rocznym [2].

W przypadku producentów koksu, w ramach PRTR [2], wymagane jest raportowanie emisji nie tylko masy pyłu PM10, ale też substancji zawartych w pyłach, takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, w tym:

- benzo(a)piren,
- benzo(b)fluoranten,
- benzo(k)fluoranten,
- indeno(1,2,3-cd)piren,
- naftalen,

oraz metale i metaloidy:

- arsen i jego związki (jako As),
- kadm i jego związki (jako Cd),
- chrom i jego związki (jako Cr),
- miedź i jej związki (jako Cu),
- rtęć i jej związki (jako Hg),
- nikiel i jego związki (jako Ni),
- ołów i jego związki (jako Pb),
- cynk i jego związki (jako Zn).

Źródłem metali i WWA w pyłe emitowanym z procesu koksowania jest sam surowiec - węgiel kamienny, a w zasadzie mieszanka różnych węgli stosowanych jako wsad do baterii. Głównym czynnikiem wpływającym na wielkość emisji tych zanieczyszczeń, oprócz warunków technicznych eksploatacji baterii koksowniczych, jest również skład chemiczny samego wsadu. Z uwagi na szerokie wykorzystywanie węgla w celach energetycznych i przemysłowych, w ostatnich latach uwaga badaczy skupiona jest m.in. na ocenie zawartości składników nieorganicznych, w szczególności pierwiastków śladowych [3-5], oraz organicznych, w tym WWA [6-8], w węglach i popiołach lotnych. Na ogół termin pierwiastki śladowe odnosi się do pierwiastków chemicznych obecnych w naturalnych materiałach w stężeniach <0,1% mas. [9].

Badania geochemiczne węgla i surowców energetycznych pod kątem zawartości toksycznych pierwiastków śladowych uległy znacznej intensyfikacji w ostatnich latach, głównie ze względu na wzrastającą świadomość negatywnych efektów środowiskowych, jakie mogą wywoływać, oraz rozwój zaawansowanych metod analitycznych [10]. Wiele z tych pierwiastków znajduje się na różnych listach substancji potencjalnie toksycznych. Przykładowo w USA, w dokumencie Clean Air Act Amendment (1990), wymieniono 189 potencjalnie niebezpiecznych związków zanieczyszczających powietrze (Hazardous Air Pollution Substances, HAPs), z których 15 to pierwiastki śladowe, prawdopodobnie pochodzące z użytkowania węgla [11]. Są to: antymon (Sb), arsen (As), beryl (Be), kadm (Cd), chlor (Cl), chrom (Cr), kobalt (Co), fluor (F), ołów (Pb), mangan (Mn), rtęć (Hg), nikiel (Ni), selen (Se), tal (Th) i uran (U) [11, 12].

Wiedza na temat emisji metali z procesu koksowania w warunkach krajowych jest ograniczona. Wynika to za równo z historycznych uwarunkowań legislacyjnych, jak też braku standardowych metod opomiarowania emisji niezorganizowanej. Obecnie jedynie instalacje koksownicze pracujące w ramach kompleksów hutniczych posiadają w decyzjach środowiskowych określone wielkości emisji niektórych metali.

W przypadku węglowodorów aromatycznych też nie ma ustalonych jednolitych standardów. Część operatorów instalacji posługuje się pojęciem emisji substancji smołowych (oznaczanych wagowo), część stosuje pojęcie WWA, rozumiane najczęściej jako 16 (wg EPA) lub jako 9 związków WWA, wymienionych w przepisach dotyczących narażenia na czynniki szkodliwe na stanowiskowych pracy. Benzo(a)piren i naftalen są oddzielnie bilansowane we wszystkich krajowych instalacjach koksowniczych.

Dla zorganizowanych źródeł emisji instalacji koksowniczej udział substancji wymienionych w PRTR jest możliwy do określenia w ramach okresowego monitoringu emisji z instalacji. Natomiast niezorganizowana emisja z procesu koksowania nie jest monitorowana rutynowo zgodnie z obowiązkami wynikającymi z pozwoleń zintegrowanych. W ramach prac badawczych opracowano szereg metod pośredniego opomiarowania takiej emisji (metoda umownego przewodu, metoda obudów). W praktyce wykonanie badań z wykorzystaniem metody obudów, w celu zbadania emisji niezorganizowanej, np. wybranych metali i WWA w procesie koksowania, choć możliwa do wykorzystania, jest zbyt kosztowna i czasochłonna.

Racjonalnym sposobem wywiązania się z obowiązku sprawozdawczości PRTR dla małych instalacji jest znalezienie prostych metod szacowania wielkości emisji, w celu rozpatrzenia konieczności prowadzenia szczegółowych bilansów.

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy było zgromadzenie aktualnych danych o składzie i profilu chemicznym PM10 emitowanym w sposób niezorganizowany z procesu koksowania dla potrzeb szacowania emisji w ramach PRTR.

Wybór frakcji PM10 do badań podyktowany był dwoma głównymi przesłankami. Pierwszą z nich była konieczność usunięcia z pyłu zawieszzonego jego grubszych frakcji. Obecność frakcji większej od 10 μm w próbkach pobieranych na stropie baterii mogłaby być związana z wtórną emisją pyłu z terenu zakładu lub stropu (cząstek koksiku i substancji mineralnych z terenu). Uznano, że w przypadku emisji z procesu koksowania należy skupić się wyłącznie na emisji cząstek i kondensujących par penetrujących przez nieszczelności osprzętu grzewczego. Ponadto założono, że znajomość rozszerzonego profilu chemicznego pyłu pobranego na stropie baterii byłaby istotnie cenna naukowo, gdyby dotyczyła właśnie frakcji PM10 i można by ją tym samym powiązać z innymi badaniami, np. z modelowaniem emisji PM10 z wykorzystaniem metod receptorowych.

Zakres pracy obejmował: pobór próbek pyłu PM10 (średnich dobowych) na trzech instalacjach (stropach baterii koksowniczych) o różnym stanie technicznym, badania składu chemicznego pobranego PM10 z wykorzystaniem metod instrumentalnych do oznaczania WWA i metali (chromatografii cieczowej i fluorescencji rentgenowskiej).

Mając na uwadze fakt, że z szeregu źródeł niezorganizowanych emitowany jest pył węglowy, powstający z surowca (węglownia) i pył koksowy, powstający z produktu (sortowania, węglpochodne), tymi samymi technikami analitycznymi wykonano badania składu chemicznego mieszanek wsadowych (węgla), koksu i smoły.

3. Charakterystyka obiektów badań

Badania prowadzono w trzech koksowniach, wchodzących w skład kombinatu Koksochemicznego „Zabrze” S.A.:

- Koksowni „Jadwiga” w Zabrzu,
- Koksowni „Dębieńsko” w Czerwionce Leszczynach,
- Koksowni „Radlin” w Radlinie.

W Koksowni „Jadwiga” oddział piecowni tworzy jedna bateria koksownicza typu Ja-65, składająca się z 54 pieców koksowniczych, z obiektami współpracującymi: wieżą mokrego gaszenia (chłodzenia), wyposażoną w kurtynę wodną wraz z pakietem wypełnienia komórkowego do separacji i oczyszczania oparów oraz sortownią koksu. Bateria oddana do eksploatacji w 1969 roku została wyremontowana w systemie potokowym w latach 2004/2005. Bateria pracuje w systemie wsadu ubijanego, posiada dwa odbieralniki gazu połączone wspólnym przewodem ssącym z automatycznym regulatorem ciśnienia. Gaz koksowniczy oczyszczany jest klasycznymi metodami na wydziale węglpochodnych, w celu odzyskania lotnych produktów koksownia (smoły i benzolu).

Wymiary komory:

- długość całkowita 14,070 m
- długość użytkowa 13,210 m
- wysokość całkowita 3,300 m
- objętość naboju 19,20 m³.

Średni czas koksownia 20 godzin i 35 minut. Asortyment produkcyjny: koks opałowy, koks wielkopieczowy.

W koksowni „Dębieńsko” piecownia wyposażona jest w baterię koksowniczą typu „D-82” systemu zasypowego, oddaną do eksploatacji w styczniu 1985 r., po remoncie kapitalnym. Jest to jednogrzewcza bateria składająca się z 56 pieców koksowniczych, podzielonych na 2 bloki po 28 pieców, z dolnym doprowadzeniem gazu opałowego, bliźniaczymi kanałami w ścianach grzewczych oraz indywidualnymi regeneratoremi poprzecznymi i dwustronnym odprowadzeniem spalin. Bateria współpracuje z mokrą wieżą gaszenia i sortowania koksu. Gaz koksowniczy oczyszczany jest w instalacji klasycznej w celu odzyskania lotnych produktów koksowania i uzdatnienia gazu do parametrów wymaganych do opalania baterii. Bateria koksownicza typu „D-82” o rocznej zdolności produkcyjnej 320 tys. Mg koksu, ma piece koksownicze z komorami o wymiarach (stan gorący):

- długość całkowita 13,300 m,
- wysokość całkowita 3,850 m,
- szerokość średnia 0,470 m,
- objętość użyteczna 22,280 m³.

Średni czas koksownia 20 godzin i 35 minut. Asortyment produkcyjny w trakcie badań: koks odlewniczy, koks opałowy, koks wielkopieczowy.

W koksowni „Radlin” badania prowadzono na „Baterii nr 1-bis”. Jest to bateria konstrukcji firmy Giprokoks, wyposażona w system PWR do koksowania ubitego wsadu z dolnym doprowadzeniem gazu opałowego i powietrza. Składa się z 86 pieców (2 bloki po 43 piece w każdym) ogrzewanych gazem koksowniczym. Jest to jedyna w kraju bateria szerokokomorowa pracująca w systemie stacjonarnego ubijania – bateria jest w fazie rozruchu technologicznego. Wymiary komór na gorąco:

- długość całkowita 16,120 m,
- wysokość całkowita 5,070 m,
- szerokość średnia 0,488 m,
- objętość komory na gorąco 35,8 m³

– objętość naboju węglowego 32,02 m³.
Nominalny czas cyklu koksowania 25,5 h. Z baterią współpracuje wydział odzysku węgl pochodnych z nowoczesną instalacją katalitycznego rozkładu amoniaku i instalacją Clausa do oczyszczania gazu z siarkowodoru.

4. Metodyka badań

4.1. Pobór prób i analiza grawimetryczna

Pobór próbek pyłu PM10 prowadzono miernikiem PNS firmy Atmoservice z automatycznym zmieniaczem filtrów, który umożliwia bezobsługową pracę przez 15 dni. Miernik ten spełnia wymagania przepisów europejskich dotyczących pobierania PM10, zawartych w normie PN-EN 12341: „Jakość powietrza. Oznaczanie frakcji PM10 pyłu zawieszonego. Metoda odniesienia i procedura badania terenowego do wykazania równoważności stosowanej metody pomiarowej z metodą odniesienia”.

Masy PM10 wyznaczono grawimetrycznie zgodnie z normą PN-EN 12341. Do pobrania PM10 przeznaczonego do badania zawartości WWA zastosowano filtry szklane, a próbki kierowane do analizy składu pierwiastkowego pobrano na filtry PTFE (oba rodzaje filtrów są produkcji firmy Whatman i mają średnicę 47 mm). Filtry przed i po poborze pyłu (przed poborem czyste filtry, a po poborze filtry z pyłem) kondycjonowano w pokoju wagowym (warunki w tym pomieszczeniu były monitorowane i dokumentowane) przez 48 godzin w stałej temperaturze 20°C±1°C i wilgotności względnej 50%±5%. Filtry ważono na mikrowadze Mettler Toledo (rozdzielczość 2 µm), wyposażonej w bramkę dejonizującą.

Pobór próbek na każdej z trzech instalacji, czyli tzw. kampania pomiarowa, trwała 14 dni. W Koksowniach „Jadwiga” i „Radlin” przeprowadzono po dwie 14-dniowe kampanie pomiarowe. Co drugą próbkę przeznaczono do analizy zawartości metali (filtr teflonowy z pyłem), a pozostałe (filtry szklane z pyłem) służyły do wyznaczenia zawartości WWA w pyłe.

W trakcie każdej kampanii pomiarowej pobierano również uśrednione próbki mieszanki wsadowej, koksu i smoły, które zostały poddane analizie chemicznej w tym samym zakresie co próbki PM10. Próbki węgla, koksu i smoły pobierano codziennie i uśredniano (zgodnie z wewnętrznymi procedurami kontroli jakości KK Zabrze S.A.).

4.2. Metodyka oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Metoda oznaczania WWA w próbkach pyłu pobranych na filtry polega na ekstrakcji związków z sączka cykloheksanem, odparowaniu rozpuszczalnika, rozpuszczeniu suchej pozostałości i oznaczeniu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (antracen, chryzen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3-cd)piren, benzo(g,h,i)perylene) metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Do analizy wykorzystano chromatograf cieczowy HPLC firmy BISCHOFF Chromatography. Aparat składa się z autosamplera z automatycznym poborem i nastrzykiem próbki, 2 pomp, procesora centralnego, mieszalnika gradientu, detektora fluorescencyjnego, degazera i kolumny wypełnionej złożem typu C-18, zapewniającej rozdział WWA tworzących mieszaninę, umieszczonej w termostacie kolumnowym.

Badania wykonano zgodnie z akredytowaną procedurą badawczą (PCA), w laboratorium KK Zabrze S.A. Zgodnie z ww. procedurą, w celu zapewnienia jakości, dla każdej serii analizowanych prób wykonano nastrzyk materiału odniesienia o stężeniu odpowiadającym 0,02-0,04 µg/cm³ lub nastrzyk materiału odniesienia o stężeniu odpowiadającym 0,20-0,40 µg/cm³.

4.3. Metodyka oznaczania wybranych metali

Zawartość 42 pierwiastków (Na-Pb, za wyjątkiem Zr, Nb, Tc, Ru, In, Hf, Ta, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Ti) w pyłe określono techniką Energodispersyjnej Fluorescencji Rentgenowskiej (EDXRF- Energy Dispersive X-ray Fluorescence). Do pomiaru wykorzystano Epsilon 5 firmy PANalytical. Epsilon 5 wyposażony jest w chłodzoną wodą lampę rentgenowską z okienkiem bocznym (anoda gadolinowa, zakres pracy 25-100 kV, okienko berylowe o grubości 150 μm), system dziewięciu anod wtórnych (Al, Ti, Fe, Ge, Zr, Mo, Ag, Ce_2O_3 , Al_2O_3) oraz detektor Ge(Li) (rozdzielczość 140eV, zakres energii 0,7-100 keV, 30mm² powierzchni roboczej, okienko berylowe o grubości 8 μm).

Pomiary prowadzono w próżni, czas analizy wynosił 4800 s (jest to całkowity czas pomiaru dla programu analitycznego, w którym zastosowano anody wtórne: Al, Ti, Fe, Ge, Zr, Al_2O_3). Do obliczenia stężeń poszczególnych pierwiastków wykorzystano oprogramowanie własne aparatu Epsilon 5. Stężenia pierwiastków zostały wyznaczone przez porównanie otrzymanych danych z krzywymi kalibracyjnymi. Krzywe te zostały wyznaczone przez pomiar cienkowarstwowych wzorców firmy Micromatter, Inc. Czynności związane z kontrolą jakości w ramach stosowanej procedury badawczej dla pomiarów zawartości 42 pierwiastków w PM to codzienna kalibracja energii (automatycznie realizowana przez aparat), cotygodniowe pomiary wzorca NIST 2873 (odzysk w granicach 80-120% wartości certyfikowanej), comiesięczne pomiary monitora (śledzenie zmian wydajności lampy rentgenowskiej oraz czułości detektora) i tzw. korekcja dryftu. Limity detekcji dla procedury wyznaczono na podstawie 30-krotnego pomiaru dwóch ślepych prób (filtrów teflonowych). Pomiar był prowadzony w takich samych warunkach jak pomiar próbek rzeczywistych. Limity detekcji obliczono poprzez wyznaczenie odchylenia standardowego od średniej z serii otrzymanych wyników (1 sigma).

5. Wyniki badań

W niniejszej pracy prezentowane są syntetyczne zestawienia, ilustrujące zakres zmienności stężeń lub udział badanych substancji w pyłe emitowanym z badanych baterii koksowniczych. W tabelach 1-4 przedstawiono zawartość substancji smołowych i WWA w pyłe, smołe, węgłu i koksie pobranych w obrębie trzech baterii koksowniczych.

Tabela 1. Średni udział [%] substancji smołowych i WWA w próbkach pyłu PM10

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Koksownia "Jadwiga"	Koksownia "Radlin"	Koksownia "Dębieńsko"	Średnia
1	2	3	4	5	6
1	udział % substancji smołowych w próbce	18,24	12,24	3,99	11,49
2	udział % wwa w próbce	2,98	2,77	0,64	2,13
3	udział % wwa w subst. smol.	16,34	22,61	15,93	18,29
4	udział % naftalenu w wwa*	0,85	3,11	0,51	1,49
5	udział % antracenu w wwa*	0,53	0,06	0,95	0,51
6	udział % benzo(b)fluorantenu w wwa	9,35	6,63	3,73	6,57
7	udział % benzo(k)fluorantenu w wwa	4,47	3,18	2,34	3,33
8	udział % benzo(a)pirenu w wwa	8,45	5,49	3,89	5,94
9	udział % indeno(123cd)pirenu w wwa	5,78	2,96	3,03	3,92
10	udział % benzo(b)fluorantenu w próbce	0,28	0,18	0,02	0,16
11	udział % benzo(k)fluorantenu w próbce	0,13	0,09	0,01	0,08
12	udział % benzo(a)pirenu w próbce	0,25	0,15	0,02	0,14
13	udział % indeno(123cd)pirenu w próbce	0,17	0,08	0,02	0,09

* Wynik obarczony dużym błędem, ze względu na metodę pobierania próbek

Stwierdzono podobne średnie udziały substancji smołowych w masie mieszanek wsadowych we wszystkich koksowniach – średnio 1,59%. Procentowy udział sumy WWA w masie mieszanek wsadowych wynosił od 0,02 do 0,03%. Największy, spośród oznaczanych WWA, rozrzut stężeń w próbkach wsadu miał antracen, którego procentowy udział w masie sumy WWA wahał się, dla poszczególnych instalacji, w granicach od 0,13 do 1,23% (tabela 2).

Tabela 2. Średni udział [%] substancji smołowych i WWA w próbkach mieszanek wsadowych

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Koksownia "Jadwiga"	Koksownia "Radlin"	Koksownia "Dębieńsko"	Średnia
1	2	3	4	5	6
1	udział % substancji smołowych w próbce	1,65	1,57	1,56	1,59
2	udział % wwa w próbce	0,03	0,02	0,03	0,03
3	udział % wwa w subst. smol.	2,08	1,23	1,84	1,72
4	udział % naftalenu w wwa*	4,05	10,04	5,19	6,43
5	udział % antracenu w wwa*	1,29	0,13	0,80	0,74
6	udział % benzo(b)fluorantenu w wwa	3,85	6,75	2,98	4,53
7	udział % benzo(k)fluorantenu w wwa	2,10	3,73	1,70	2,51
8	udział % benzo(a)pirenu w wwa	3,85	2,27	3,54	3,22
9	udział % indeno(123cd)pirenu w wwa	1,58	3,02	2,60	2,40

* Wynik obarczony dużym błędem ze względu na metodę pobierania prób

Średni udział procentowy substancji smołowych i WWA w masie koksu był podobny w przypadku wszystkich trzech koksowni (tabela 3). Duże wahania udziału procentowego w całkowitej masie badanych WWA stwierdzono dla naftalenu; jego udział w tym przypadku mieścił się w zakresie 2,62-13,84%.

Tabela 3. Średni udział [%] substancji smołowych i WWA w próbkach koksu

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Koksownia „Jadwiga”	Koksownia „Radlin”	Koksownia „Dębieńsko”	Średnia
1	2	3	4	5	6
1	udział % substancji smołowych w próbce	1,18	0,81	1,18	1,05
2	udział % wwa w próbce	0,01	0,01	0,01	0,01
3	udział % wwa w subst. smol.	0,16	1,38	0,75	0,76
4	udział % naftalenu w wwa*	13,84	2,62	3,14	6,53
5	udział % antracenu w wwa*	2,17	1,07	0,62	1,29
6	udział % benzo(b)fluorantenu w wwa	2,93	7,81	3,10	4,61
7	udział % benzo(k)fluorantenu w wwa	1,42	4,02	2,02	2,49
8	udział % benzo(a)pirenu w wwa	0,85	5,16	1,42	2,48
9	udział % indeno(123cd)pirenu w wwa	2,31	4,10	1,17	2,53

* Wynik obarczony dużym błędem, ze względu na metodę pobierania prób

Nie znaleziono natomiast znaczących różnic w udziale masowym sumy WWA w smołach z poszczególnych instalacji (tabela 4). Największy średni udział WWA w masie próbek smoły odnotowano dla koksowni Jadwiga.

Powyżej wskazane różnice mogą być powodowane różnym stanem technicznym badanych instalacji, a w konsekwencji stopniem odgazowania mieszanki wsadowej w procesie koksowania.

Tabela 4. Średni udział [%] substancji smołowych i WWA w próbkach smoły

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Koksownia "Jadwiga"	Koksownia "Radlin"	Koksownia "Dębieńsko"	Średnia
1	2	3	4	5	6
1	udział % substancji smołowych w próbce	39,45	37,20	41,51	39,39
2	udział % wwa w próbce	17,42	14,12	14,41	15,31
3	udział % wwa w subst. smol.	44,15	37,95	34,72	38,94
4	udział % naftalenu w wwa*	3,15	4,91	3,36	3,81
5	udział % antracenu w wwa*	5,00	5,16	5,13	5,10
6	udział % benzo(b)fluorantenu w wwa	2,63	2,88	2,99	2,83
7	udział % benzo(k)fluorantenu w wwa	1,53	1,63	1,59	1,58
8	udział % benzo(a)pirenu w wwa	3,13	3,36	3,24	3,24
9	udział % indeno(123cd)pirenu w wwa	1,50	1,27	1,71	1,49

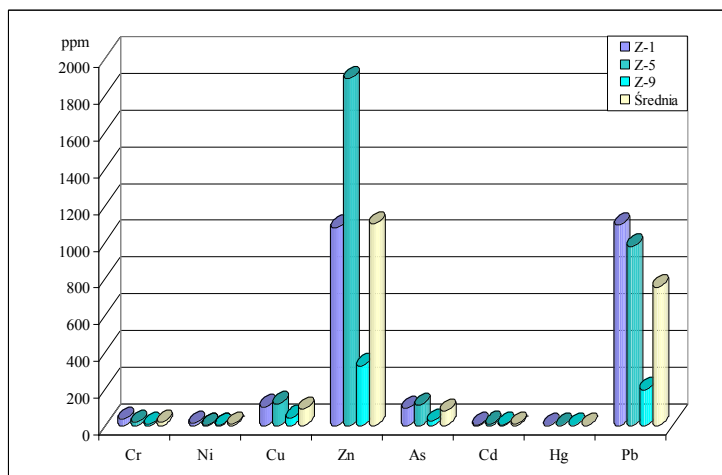
* Wynik obarczony dużym błędem, ze względu na metodę pobierania prób

W próbkach pyłu pobranego na stopie najwyższą zawartość substancji smołowych odnotowano w pyle z koksowni „Jadwiga”, a najniższą w pyle z Koksowni „Dębieńsko”. Na stopie baterii koksowni „Dębieńsko” stwierdzono występowanie mniejszych udziałów WWA w próbkach pyłu niż w pozostałych zakładach. Jednakże średni udział WWA w masie substancji smołowych był, w przypadku próbek PM10, zbliżony dla wszystkich zakładów i wynosił średnio 18,29% (tabela 1).

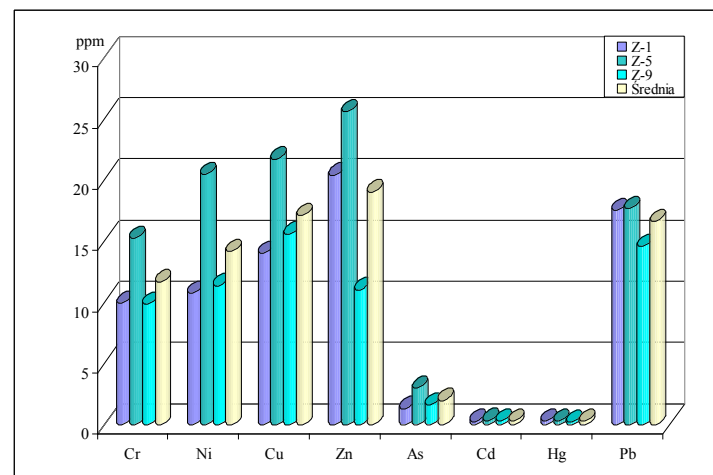
W przypadku koksowni „Radlin” i „Jadwiga” podobieństwo profilu WWA w pyle zawieszonym można wiązać z technologią (obie koksownie pracują w systemie ubijanym). W przypadku koksowni „Dębieńsko” mniejsza zawartość substancji smołowych w pyle może wynikać z faktu, że stosowany jest tam system zasypowy i jeden odbieralnik gazu, zatem ilość miejsc potencjalnej emisji nieorganizowanej jest znacznie mniejsza. Ponadto nie występuje tam istotna emisja w fazie obsadzania komór jak w przypadku systemu ubijanego, gdzie wsad wprowadzany jest do otwartej komory, co sprzyja dodatkowej emisji mimo stosowania hydroinżekcji.

W PM10 ze wszystkich instalacji w sumie badanych WWA dominuje benzo(b)fluoranten (średnio 6,57%) i benzo(a) piren (średnio 5,94%). Należy zaznaczyć, że z uwagi na własności fizykochemiczne w przypadku naftalenu wynik jest obarczony bardzo dużym błędem (wymagane jest opracowanie odrębnej metody jego pobierania). Podobna sytuacja dotyczy antracenu.

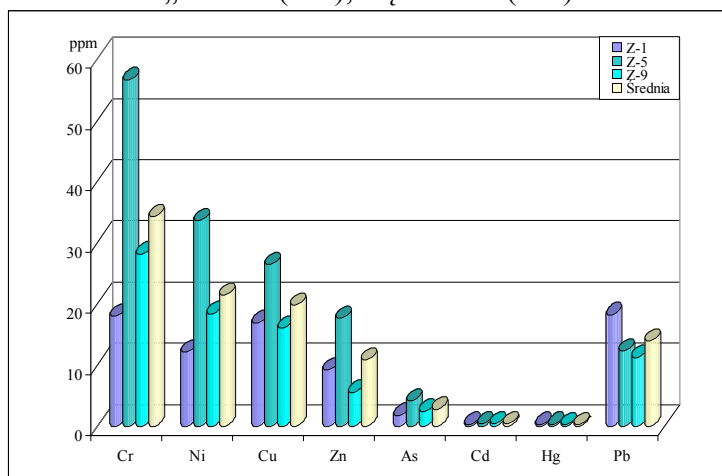
Wyniki badań zawartości wybranych metali ciężkich w próbkach węgla, koksu, smoły i pyłu zilustrowano na rys. 1-4. W tabeli 5 przedstawiono zakres stężeń masowych (udziału w masie) 42 pierwiastków w pyle PM10. Jak przedstawiono na rys. 2, zawartość wybranych metali w próbkach węgla była zbliżona dla trzech instalacji, jednak w przypadku „Radlina” odnotowano większą zawartość Cr, Ni, Cu, As i Zn. W próbkach koksu stwierdzono analogiczne rozbieżności i pewne podobieństwo do profilu pierwiastkowego w węglu. W próbkach smoły stwierdzono podwyższone udziały cynku i ołowiu w stosunku do udziału pozostałych pierwiastków w masie smoły. Warto wspomnieć, że udział w masie smoły pozostałych pierwiastków: Cr, Ni, Cu, As, Cd, Hg był bardzo mały. Próbki pyłu charakteryzowały się podobnym profilem pierwiastkowym co smoła z tym, że stopień wzbogacenia o Zn i Pb w stosunku do smoły był znacznie większy.



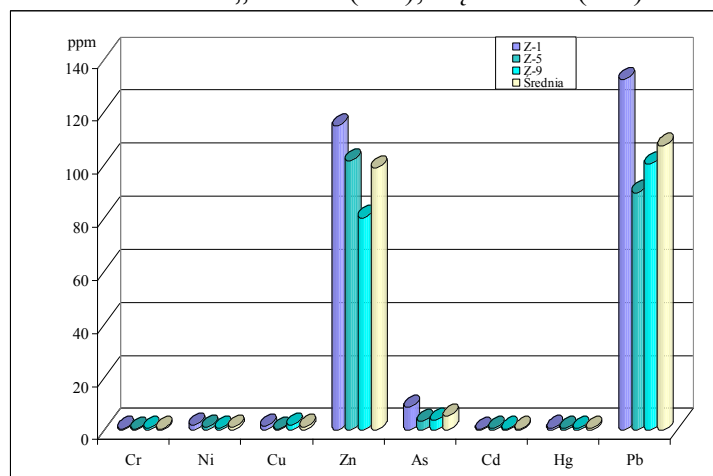
Rys. 1. Zestawienie wyników średnich zawartość metali w próbach pyłu dla Koksowni: „Jadwiga”(Z-1), „Radlin”(Z-5), Dębieńsko (Z-9)



Rys. 2. Zestawienie wyników średnich zawartość metali w próbach węgla dla Koksowni: „Jadwiga”(Z-1), „Radlin”(Z-5), Dębieńsko (Z-9)



Rys. 3. Zestawienie wyników średnich zawartość metali w próbach koksu dla Koksowni: „Jadwiga”(Z-1), „Radlin”(Z-5), Dębieńsko (Z-9)



Rys. 4. Zestawienie wyników średnich zawartość metali w próbach smoły dla Koksowni: „Jadwiga”(Z-1), „Radlin”(Z-5), Dębieńsko (Z-9)

Tabela 5. Zakres zmienności udziału poszczególnych pierwiastków w badanych próbkach pyłu emitowanego z procesu koksowania

Pierwiastek	Koksownia „Jadwiga”		Koksownia "Dębieńsko"		Koksownia "Radlin"	
	Max	Min	Max	Min	Max	Min
ppm						
1	2	3	4	5	6	7
Na	12546,13	2150,14	3365,00	801,00	15128,75	47,07
Mg	6250,13	1496,92	2872,00	1898,00	6266,07	216,82
Al	22919,21	3180,24	17466,00	1538,00	28747,15	1934,80
Si	34968,08	3675,11	24182,00	2668,00	31903,26	1905,44
P	1671,37	393,74	900,00	529,00	5053,62	398,29
S	26771,45	16305,26	12966,00	7375,00	32034,89	2200,45
Cl	58942,48	4531,84	31849,00	1382,00	76145,40	713,52
K	5829,42	1943,04	2775,00	1077,00	9780,05	494,38
Ca	10638,42	2482,20	4472,00	774,00	9515,16	500,19
Sc	0,00	0,00	12,00	12,00	0,00	0,00
Ti	855,97	158,88	472,00	64,00	835,74	39,53
V	21,08	6,67	3,00	3,00	0,00	0,00
Cr	170,34	5,11	15,00	2,00	60,32	3,49
Mn	949,97	150,55	267,00	89,00	1055,56	36,04
Fe	18192,42	4537,24	7592,00	2013,00	16662,84	932,96
Co	10,42	10,42	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	23,16	7,81	4,00	4,00	0,29	0,29
Cu	196,55	49,81	94,00	22,24	346,83	15,99
Zn	1555,98	375,51	562,00	202,00	3483,36	126,72
Ga	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ge	11,67	11,67	9,20	9,00	0,00	0,00
As	289,51	7,66	94,00	10,00	294,48	1,74
Se	26,05	2,11	11,00	11,00	0,00	0,00
Br	507,90	80,47	269,00	23,01	512,54	10,19
Rb	26,21	5,11	13,00	3,00	30,16	0,00
Sr	108,10	41,67	42,00	7,00	95,81	0,00
Y	34,74	34,74	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	81,06	8,71	13,00	13,00	120,64	1,16
Rh	104,22	3,83	8,00	3,00	150,79	14,33
Pd	11,58	11,58	2,00	2,00	135,72	0,87
Ag	57,90	1,28	6,13	4,00	150,79	3,31
Cd	62,24	27,86	12,00	1,00	316,67	0,29
Sn	29,48	2,55	20,00	12,00	256,35	5,23
Sb	32,76	1,67	41,00	7,00	153,50	5,47
Te	0,00	0,00	7,67	6,00	49,12	2,74
I	216,18	22,63	40,00	8,00	96,20	1,49
Cs	0,00	0,00	6,00	6,00	105,56	0,00
Ba	215,05	11,58	109,00	6,00	364,06	22,09
La	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Au	1,28	1,28	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	1922,35	123,89	578,00	59,82	2431,50	40,40

Analiza pierwiastkowa pyłu pobieranego na stropie baterii w trzech koksowniach oraz dane przedstawione w tabeli 1 potwierdzające wysoki udział substancji smołowych w PM10, wskazują, że PM10 charakteryzuje się wysoką zawartością (udziału w masie pyłu) tych pierwiastków, które łatwo przechodzą do smoły, kondensowanej w normalnych warunkach w odbieralniku. Podobnie jak w przypadku naftalenu i antracenu wyniki wzbogacenia pyłu w rtęć należy uznać za zaniżone, z uwagi na brak możliwości oceny udziału rtęci występującej w fazie gazowej. Wysoka temperatura w baterii koksowniczej, towarzysząca również procesowi niezorganizowanej emisji pyłu z nieuszczelnności baterii, powoduje, że faza gazowa substancji, takich jak naftalen, antraceni i rtęć, stanowi istotną część w ich emisji. Oprócz metali podlegających sprawozdawczości PRTR, których wyniki pomiarów pokazano na rys. 1, badania pokazały, że także Na, Mg, Al, Si, Cl, Fe, S występują w wysokich udziałach w masie PM10, pobranego na stropach baterii (tabela 5).

Dla PM10 z trzech koksowni stwierdzono podobny profil pierwiastkowy pyłu.

6. Podsumowanie i wnioski

- W trakcie badań zanalizowano skład chemiczny (skład pierwiastkowy i wybrane WWA) oraz zawartość substancji smołowych 73 dobowych próbek pyłu ze stropów trzech baterii koksowniczych. W trakcie poboru próbek pyłu, pobierano także próbki surowców i produkty koksowania.
- Określono średnie udziały poszczególnych substancji w próbkach pyłu, węgla, koksu i smoły w każdym zakładzie (instalacji). W tym etapie badań wykorzystano, między innymi, standardowe procedury stosowane w zakładach do badań pyłów w ramach monitoringu BHP i rutynowych pomiarów.
- Konieczność prowadzenia sprawozdawczości PRTR dla emisji niezorganizowanej substancji badanych w ramach niniejszej pracy można zweryfikować używając standardowo stosowanego wskaźnika emisji pyłu zawieszonego i średnich udziałów ww. substancji w pyłe. Jako średni udział substancji można użyć wartości średniej z wyników, uzyskanych dla trzech badanych koksowni. Jest to uzasadnione stosowaną w krajach europejskich oraz w USA metodą wskaźnikowego szacowania emisji metali i WWA w oparciu o jednolity wskaźnik dla każdej branży.
- Stwierdzono, że pomiary stężenia pyłu na stropie baterii i bilans oparty o skład pierwiastkowy surowców i produktów z uwzględnieniem procentowych udziałów wybranych substancji w masie pyłu, z uwagi na stosunkowo proste metody opomiarowania i ograniczoną liczbę kroków i analiz, daje wyniki bardziej zbliżone do rzeczywistych aniżeli wyniki otrzymywane z bilansowania surowców i produktów.
- Badania wykazały wysoką niepewność w zakresie oznaczeń naftalenu i rtęci.
- Uzyskanie wiarygodnych wyników dla naftalenu, antracenu i rtęci wymaga dodatkowych badań i opracowania odrębnej metodyki pobierania próbek, pozwalającej na analizowanie zawartości tych składników zarówno w fazie gazowej jak i stałej. Związane jest to z opracowaniem procedur badawczych, w tym także z przystosowaniem głowicy pomiarowej do równoczesnego poboru pyłu ze wspomnianymi substancjami i ich formy gazowej.

Autorzy pracy dziękują Kombinatowi Koksownicemu Zabrze S.A., za wyrażenie zgody na opublikowanie wyników badań.

Literatura

1. Klejnowski K. i inni: Sprawozdanie z wykonania badań i pomiarów mających na celu określenie wielkości emisji do powietrza WWA oraz wybranych metali ciężkich, w celu wskazania właściwej metody badań oraz wyznaczenia wskaźników emisji do powietrza ww. zanieczyszczeń z instalacji koksowniczych: Koksowni Radlin, Koksowni Jadwiga, Koksowni Dębieńsko. Praca niepublikowana. K.K. Zabrze SA. Grudzień 2009.
2. EU Guidance Document for the implementation of the European PRTR. Brussels: European Commission, Directorate General for Environment, 2006, (http://prtr.ec.europa.eu/eper/documents/EN_E-PRTR_Fin.pdf)
3. Lewińska-Preis, L., Fabiańska, M.J., Ćmiel, S., Kita, A.: Geochemical distribution of trace elements in Kaffioyra and Longyarbyen coals, Spitsbergen, Norway. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 80, 211–223.
4. Reddy, M.S., Basha, S., Joshi, H.V., Jha, B.: Evaluation of the emission characteristics of trace metals from coal and fuel oil fired power plants and their fate during combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B123, 242–249.
5. Wagner, N.J., Hlatshwayo, B.: The occurrence of potentially hazardous trace elements in five Highveld coals, South Africa. *International J. Coal Geology*, 2005, 63, 228–246.
6. Arditoglou, A., Petaloti Ch., Terzi, E., Sofoniou, M., Samara, C.: Size distribution of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ashes generated in Greek lignite-fired power plants. *Science of the Total Environment*, 2004, 323, 153–167.
7. Ostapczuk, A., Licki, J., Chmielewski, A.G.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in coal combustion flue gas under electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 77, 490–496.
8. Achten, C., Hofmann, T.: Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals – A hardly recognized source of environmental contamination. *Science of the Total Environment*, 2009, 407, 2461–2473.
9. Zevenboven & Kilpinen: Trace elements, alkali metals, 2001, Chapter 8 from *Control of pollutants in flue gases and fuel gases*. Espoo/Turku, Finland.
10. Liu, G., Zheng, L., Zhang, Y., Qi, C., Chen, Y., Peng, Z.: Distribution and mode of occurrence of As, Hg and Se and Sulfur in coal Seam 3 of the Shanxi Formation, Yanzhou Coalfield, China. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 71, 371–385.
11. Huggins, F.E.: Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 50, 169–214.
12. Finkelman, R.B.: Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39, 21–34.