
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 9

ISSN 1899-3230

Rok V

Warszawa–Opole 2012

PAWEŁ SKOTNICKI*
JAN KOŚCIANOWSKI**

Wykorzystanie spektroskopii FTIR do pomiaru uwolnień do powietrza wybranych zanieczyszczeń z rekomendowanej listy PRTR dla przemysłu mineralnego

Słowa kluczowe: spektroskopia FTIR, pomiar emisji, podtlenek azotu, amoniak, benzen, cyjanowodór.

Spektroskopia w podczerwieni z wykorzystaniem transformaty Fouriera (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) jest techniką pomiarową, umożliwiającą identyfikację jakościową i ilościową szeregu organicznych i nieorganicznych związków chemicznych, na bazie ich selektywnej absorpcji promieniowania w zakresie podczerwieni.

Zgodnie z wytycznymi Komisji Europejskiej o obowiązku raportowania uwolnień zanieczyszczeń do powietrza przez wskazane branże, prowadzący instalację zobowiązany jest zweryfikować roczne poziomy emisji rekomendowanych zanieczyszczeń względem obowiązujących wartości progowych, a w przypadku ich przekroczenia – przekazać do właściwego organu dane ilościowe dotyczące tych emisji.

Wykorzystanie przenośnych analizatorów gazów FTIR daje nowe możliwości pomiaru wielu specyficznych zanieczyszczeń, właściwych z uwagi na wymagania raportowania PRTR (Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń, ang. *Pollution Release and Transfer Register*) przez przemysł mineralny, np. podtlenku azotu (N_2O), amoniaku (NH_3), benzenu (C_6H_6) i cyjanowodoru (HCN).

W pracy omówiono zasadę pomiaru metodą spektroskopii FTIR na przykładzie analizatora GASMET DX-4000 oraz przedstawiono wyniki pomiarów stężeń i obliczeń rocznych wskaźników emisji do powietrza w zakresie N_2O , NH_3 , C_6H_6 , HCN dla różnych, pod względem technologicznym, instalacji przemysłowych w sektorze produkcji klinkieru cementowego, wapna oraz wyrobów w ceramicznych.

* Mgr inż., Instytut Ceramiki Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

** Mgr inż., Instytut Ceramiki Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

1. Wprowadzenie

Jednym z kluczowych działań Komisji Europejskiej w zakresie ochrony środowiska jest ukierunkowanie polityki państw członkowskich Unii Europejskiej na aspekty dotyczące ograniczania powstawania i emisji zanieczyszczeń, w tym przemysłowych. Obecnie działania te realizowane są dzięki Dyrektywie IPPC (Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń, ang. *Integrated Pollution Prevention and Control*) poprzez:

- zintegrowane podejście do ochrony środowiska;
- wykorzystywanie najlepszych dostępnych technik branżowych;
- dostęp społeczeństwa do informacji.

Wypełnienie zapisów Dyrektywy IPPC w zakresie dostępu społeczeństwa do informacji o oddziaływaniu przemysłu na środowisko zostało zrealizowane poprzez utworzenie jednolitego europejskiego rejestru uwalniania i transferu zanieczyszczeń E-PRTR.

Wiele substancji potencjalnie uwalnianych do środowiska z instalacji objętych raportowaniem PRTR nie posiada znormalizowanych wytycznych odnośnie metodyki ich badań, stąd konieczne staje się przetestowanie w warunkach terenowych dostępnych rozwiązań techniki pomiarowej umożliwiających jakościową i ilościową ocenę tych specyficznych zanieczyszczeń.

2. Przemysł mineralny w świetle wymagań E-PRTR

E-PRTR stanowi systemem ewidencji i raportowania danych dotyczących uwolnień i transferów zanieczyszczeń środowiskowych pochodzących z różnych gałęzi gospodarki, w tym z przemysłu mineralnego. Idea wprowadzenia jednolitej bazy E-PRTR ma na celu podnieść świadomość społeczną poprzez upublicznienie dostępu do informacji związanych z oddziaływaniem zakładów na środowisko wraz z możliwością śledzenia zmian, co powinno skutkować społecznym wpływem na politykę zakładów w największym stopniu obciążających środowisko.

Funkcjonowanie systemu E-PRTR wynika z Rozporządzenia (WE) nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń [1], w myśl którego prowadzący instalację mają sprawozdawczy obowiązek spełnienia jednocześnie dwóch warunków w przypadku:

- 1) prowadzenia działalności wymagającej raportowania z uwagi na rodzaj oraz wydajność instalacji,
- 2) przekroczenia progowych wartości uwolnień lub transferu poza miejsce powstawania zanieczyszczeń.

Przemysł mineralny został ujęty w rozporządzeniu E-PRTR [1] jako trzecia grupa rodzajów działalności, w skład której weszło siedem sektorów produkcyjnych (tab. 1).

T a b e l a 1

Sektory produkcyjne przemysłu mineralnego wraz z minimalnymi progami wydajności wymaganymi dla obowiązku raportowania E-PRTR

Nr	Rodzaj działalności	Próg wydajności
3	przemysł mineralny	
a)	górnictwo podziemne i działalności powiązane	wszystkie zakłady
b)	górnictwo odkrywkowe i kamieniołomy	powierzchnia terenu objęta rzeczywistą działalnością wydobywczą 25 ha
c)	instalacje do produkcji: (I) klinkieru cementowego w piecach obrotowych (II) wapna w piecach obrotowych (III) klinkieru cementowego lub wapna w innych piecach	zdolność produkcyjna: (I) 500 Mg/d (II) 50 Mg/d (III) 50 Mg/d
d)	instalacje do produkcji azbestu oraz wytwarzania produktów na bazie azbestu	wszystkie zakłady
e)	instalacje do wytwarzania szkła, w tym włókna szklanego	wydajność topienia 20 Mg/d
f)	instalacje do wytopu materiałów mineralnych, w tym produkcji włókien mineralnych	wydajność topienia 20 Mg/d
g)	instalacje do wytwarzania produktów ceramicznych przez wypalanie, w tym dachówek, cegieł, cegieł ogniotrwałych, płytek, wyrobów kamionkowych lub porcelany	zdolność produkcyjna 75 Mg/d lub pojemność pieca 4 m ³ i gęstość ustawienia produktu w piecu 300 kg/m ³

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne na podstawie [1].

Całościowe sprawozdanie na potrzeby rejestru E-PRTR powinno zawierać informację o przekroczonych poziomach zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza, wody i gleby oraz transferach poza miejsce powstawania odpadów (w tym odpadów niebezpiecznych).

W rozporządzeniu E-PRTR [1] w zakresie uwolnień do powietrza zdefiniowano łącznie 60 różnego rodzaju zanieczyszczeń organicznych jak i nieorganicznych, ze wskazaniem progowych wartości poziomów emisji, co zostało usystematyzowane wytycznymi Dyrekcji Generalnej ds. Środowiska Komisji Europejskiej [2], w których sprecyzowano zakresy zanieczyszczeń właściwe (rekomendowane) poszczególnym rodzajów działalności i sektorów produkcyjnych (tab. 2).

Tabela 2

Wykaz zanieczyszczeń do powietrza rekomendowany dla poszczególnych sektorów produkcyjnych branży przemysłu mineralnego

Nazwa zanieczyszczenia	Numer CAS	Nr sektora produkcyjnego z branży przemysłu mineralnego							Próg uwolnień [kg/rok]
		3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	
Metan CH ₄	74-82-8	x	x	-	-	-	-	-	100 000
Tlenek węgla CO	630-08-0	x	x	x	-	x	x	x	500 000
Dwutlenek węgla CO ₂	124-38-9	x	x	x	-	x	x	x	100 000 000
Fluorowęglowodory HFCs	-	-	-	-	-	x	x	-	100
Podtlenek azotu N ₂ O	10024-97-2	-	-	x	-	x	x	-	10 000
Amoniak NH ₃	7664-41-7	-	-	x	-	x	x	-	10 000
Niemetanowe lotne związki organiczne NMVOC	-	-	-	x	-	x	x	x	100 000
Tlenki azotu NO _x / NO ₂	-	x	x	x	-	x	x	x	100 000
Tlenki siarki SO _x / SO ₂	-	x	x	x	-	x	x	x	150 000
Arsen i jego związki jako As	-	x	x	x	-	x	x	x	20
Kadm i jego związki jako Cd	-	x	x	x	-	x	x	x	10
Chrom i jego związki jako Cr	-	x	x	x	-	x	x	x	100
Miedź i jej związki jako Cu	-	x	x	x	-	x	x	x	100
Rtęć i jej związki jako Hg	-	-	-	x	-	x	x	x	10
Nikiel i jego związki jako Ni	-	x	x	x	-	x	x	x	50
Ołów i jego związki jako Pb	-	x	x	x	-	x	x	x	200
Cynk i jego związki jako Zn	-	x	x	x	-	x	x	x	200
Dioksyny i furany PCDD+PCDF jako TEQ	-	-	-	x	-	x	x	-	0,0001
Polichlorowane dwufenyle PCB	1336-36-3	-	-	x	-	x	x	-	0,1
Trichloroetylen	79-01-6	-	-	-	x	-	-	-	2 000
Antracen	120-12-7	-	-	x	-	-	-	-	50
Benzen	71-43-2	-	-	x	-	x	x	x	1 000
Naftalen	91-20-3	-	-	x	-	-	-	-	100
Di-(2-etyloheksylo)ftalan DEHP	117-81-7	-	-	x	-	-	-	-	10
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA	-	-	-	x	-	x	x	x	50
Chlor i jego związki nieorganiczne jako HCl	-	x	x	x	x	x	x	x	10 000
Azbest	1332-21-4	-	-	-	x	-	-	-	1
Fluor i jego związki nieorganiczne jako HF	-	-	-	x	-	x	x	x	5 000
Cyjanowódor HCN	4-90-8	-	-	x	-	-	-	-	200
Pył zawieszony PM ₁₀	-	x	x	x	x	x	x	x	50 000
	Razem:	14	14	26	4	23	23	18	

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [1, 2].

3. Spektroskopia FTIR w pomiarach stężeń zanieczyszczeń w gazach odlotowych

Spektroskopia FTIR jest techniką pomiarową wykorzystującą zdolność cząsteczek chemicznych do pochłaniania (absorpcji) kwantów energii promieniowania podczerwonego. W technice tej, w odniesieniu do pomiarów stężeń zanieczyszczeń w gazach odlotowych, wykorzystuje się zakres tzw. podczerwieni właściwej o liczbie falowej od 900 do 4200 cm^{-1} . Ponieważ częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego z zakresu podczerwieni są tego samego rzędu co częstotliwości drgań cząsteczek, stąd w przypadku przepuszczania pełnego widma promieniowania podczerwonego przez analizowany ośrodek następuje absorpcja niektórych częstotliwości promieniowania. Pochłanianiu promieniowania podczerwonego towarzyszy wzrost energii oscylacyjno-rotacyjnej cząsteczek w danym ośrodku – zwiększenie amplitudy ich drgań. Ograniczone wskutek zjawiska absorpcji pierwotne promieniowanie elektromagnetyczne tworzy tzw. widmo (spektrum) absorpcyjne w podczerwieni, które jest charakterystyczne dla związków chemicznych wchodzących w skład badanej próbki. Warunkiem koniecznym wystąpienia absorpcji w pasmie promieniowania podczerwonego jest możliwość wywołania zmienności momentu dipolowego cząsteczki wskutek jej drgań. Kryterium tego nie spełniają dwuatomowe gazy homojądrowe (O_2 , H_2 , N_2) oraz gazy szlachetne (He, Ne, Ar, Kr) – ich badanie metodami spektrometrii w podczerwieni jest niemożliwe.

Wielkościami charakteryzującymi pochłonięte promieniowanie podczerwone w spektroskopii absorpcyjnej są:

- transmitancja T , która określa, jaka część pierwotnego promieniowania podczerwonego (o danej liczbie falowej) została przepuszczona przez analizowany ośrodek:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (1)$$

gdzie:

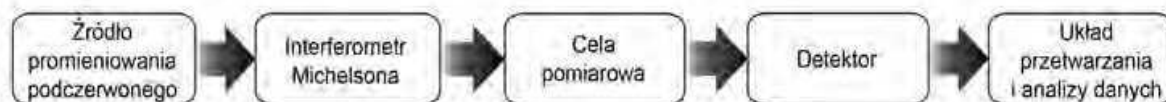
I – natężenie promieniowania podczerwonego po przejściu przez ośrodek absorpcyjny,

I_0 – natężenie promieniowania podczerwonego wprowadzone do badanego ośrodka;

- absorbancja A , która stanowi miarę absorpcji promieniowania:

$$A = \log \frac{1}{T}. \quad (2)$$

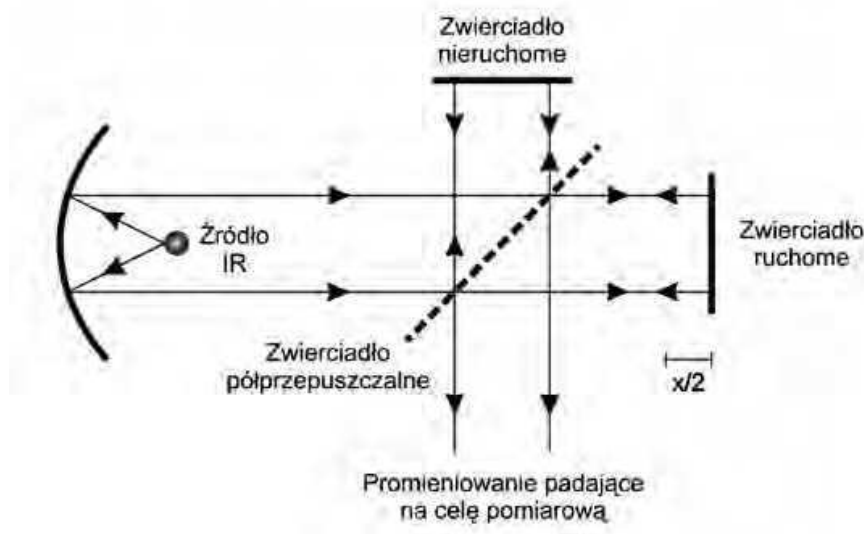
Schemat blokowy budowy typowego spektrometru FTIR został przedstawiony na rycinie 1.



Z r ó d ł o: Opracowanie własne na podstawie [3].

Ryc. 1. Schemat blokowy spektrometru FTIR

Urządzenie pomiarowe zawiera źródło emitujące szerokie pasmo różnych długości fal promieniowania z zakresu podczerwieni właściwej, które po skolimowaniu kierowane są na interferometr Michelsona (ryc. 2).

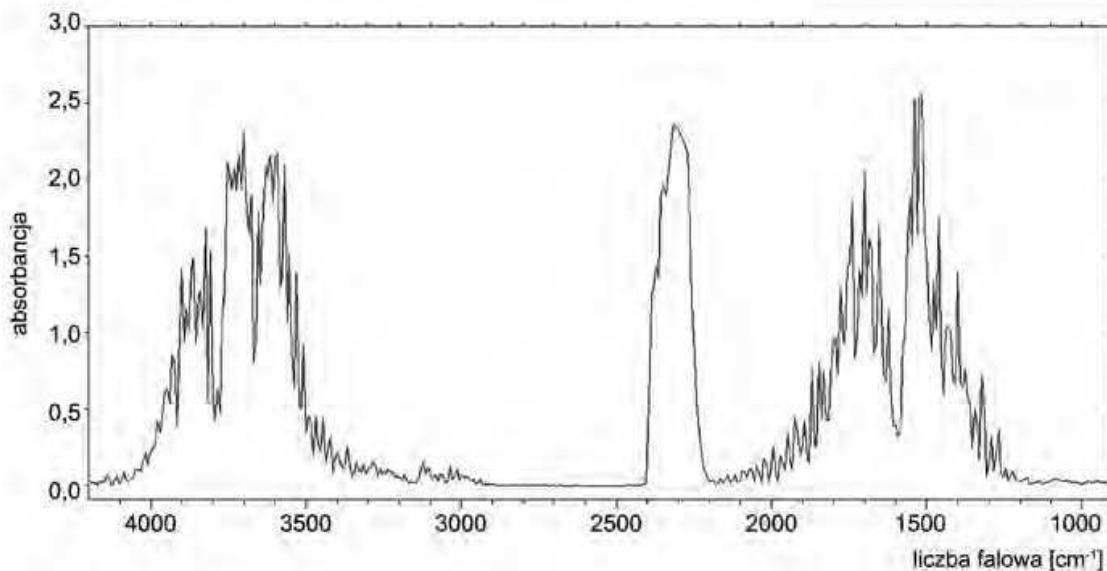


Ź r ó d ł o: Opracowanie własne na podstawie [3].

Ryc. 2. Interferometr Michelsona

W interferometrze promieniowanie podczerwone pada na zwierciadło półprzepuszczalne (*beam splitter*), które rozdziela je na dwie identyczne wiązki, przy czym jedną z nich odbija, a drugą transmituje. Wiązka odbita dociera do nieruchomego zwierciadła i zostaje zawrócona. Druga wiązka, która została przepuszczona, kierowana jest na zwierciadło ruchome poruszające się wzdłuż osi optycznej o dodatkową odległość $x/2$, a następnie po odbiciu wraca. Różnica dróg optycznych w momencie rekombinacji obu wiązek na zwierciadle półprzepuszczalnym wynosi x , co prowadzi do interferencji. Zmodulowana wiązka po opuszczeniu interferometru przechodzi przez celę pomiarową zawierającą badaną próbkę. W celi pomiarowej dochodzi do absorpcji promieniowania. Osłabione promieniowanie rejestrowane jest detektorem. Sygnał mierzony przez detektor jako natężenie promieniowania w funkcji różnicy dróg optycznych x nosi nazwę interferogramu. Aby zwiększyć stosunek sygnału do szumu, interferogramy powtarza się kilka razy, a następnie uśrednia. Sygnał analogowy z detektora zamieniany jest na dane cyfrowe, które poddawane są obróbce matematycznej z użyciem algorytmu szybkiej transformaty Fouriera w celu transformacji interferogramu do dziedzinie częstości – otrzymania widma absorpcyjnego badanej

próbki. Dodatkowo przed przystąpieniem do właściwych pomiarów konieczne jest wykonanie pomiaru tła, tzn. wyznaczenie spektrum dla próbki, która nie pochłania promieniowania podczerwonego, np. azotu N_2 . Spektrum absorbancji (ryc. 3) utworzone z widma próbki i widma tła jest pozbawione wpływów instrumentalnych spektrometru i może zostać poddane analizie jakościowej i ilościowej.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Widmo absorbancji przykładowej próbki gazowej wykonane analizatorem Gaset DX-4000

W procesie badania widma absorpcyjnego wykorzystuje się prawo Beera określające zależność między absorbancją spektrum próbki a stężeniem analitu:

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = a(\tilde{\nu}) \cdot b \cdot c, \quad (3)$$

gdzie:

$a(\tilde{\nu})$ – absorpcyjność przy danej liczbie falowej,

b – długość drogi optycznej,

c – stężenie analitu.

Przy analizie wieloskładnikowej uwzględnia się addytywny charakter prawa Beera, tzn. absorbancja mieszaniny przy danej liczbie falowej jest sumą absorbancji poszczególnych składników tworzących tę mieszaninę.

Nowoczesne spektrometry FTIR wykorzystują algorytmy komputerowe pozwalające na szczegółową analizę wygenerowanych widm absorpcyjnych. Podstawą takich systemów są biblioteki widm referencyjnych zawierające spektra poszczególnych związków chemicznych o znanym stężeniu. Proces jakościowej i ilościowej identyfikacji składników badanego spektrum polega na odwzorowaniu

widma próbki za pomocą dostępnych widm referencyjnych z uwzględnieniem odpowiednich mnożników determinujących rzeczywiste stężenie dopasowanych związków chemicznych.

4. Badania terenowe

4.1. Cel i zakres badań

Badania terenowe polegały na wykonaniu pomiarów stężeń i obliczeń rocznych wskaźników emisji do powietrza w zakresie N_2O , NH_3 , C_6H_6 , HCN dla różnych, pod względem technologicznym, instalacji sektora produkcji klinkieru cementowego, wapna oraz wyrobów ceramicznych (tab. 3). Wykonano łącznie 30 serii pomiarowych na emitorach gazów odlotowych z instalacji przemysłowych spełniających kryteria wydajnościowe związane z raportowaniem PRTR (tab. 1).

Tabela 3

Zestawienie instalacji, na których wykonano pomiary emisji do powietrza w zakresie N_2O , NH_3 , C_6H_6 , HCN

Badane źródło emisji do powietrza	Liczba obiektów	Rodzaj paliwa w procesie technologicznym
sektor produkcji klinkieru cementowego – działalność 3cI		
Piece obrotowe (metoda sucha – różne układy technologiczne)	9	węgiel / węgiel + PAS / węgiel + PAS + opony
sektor produkcji wapna – działalność 3cIII		
Piece wapiennicze (dwuszybowe regeneracyjne, szybowe na wsad mieszany)	5	gaz ziemny / koks + antracyt
sektor wytwarzania wyrobów ceramicznych – działalność 3g		
Piece do wypalania wyrobów ceramicznych (rolkowe, tunelowe)	16	gaz ziemny

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 4

Charakterystyka badanych zanieczyszczeń

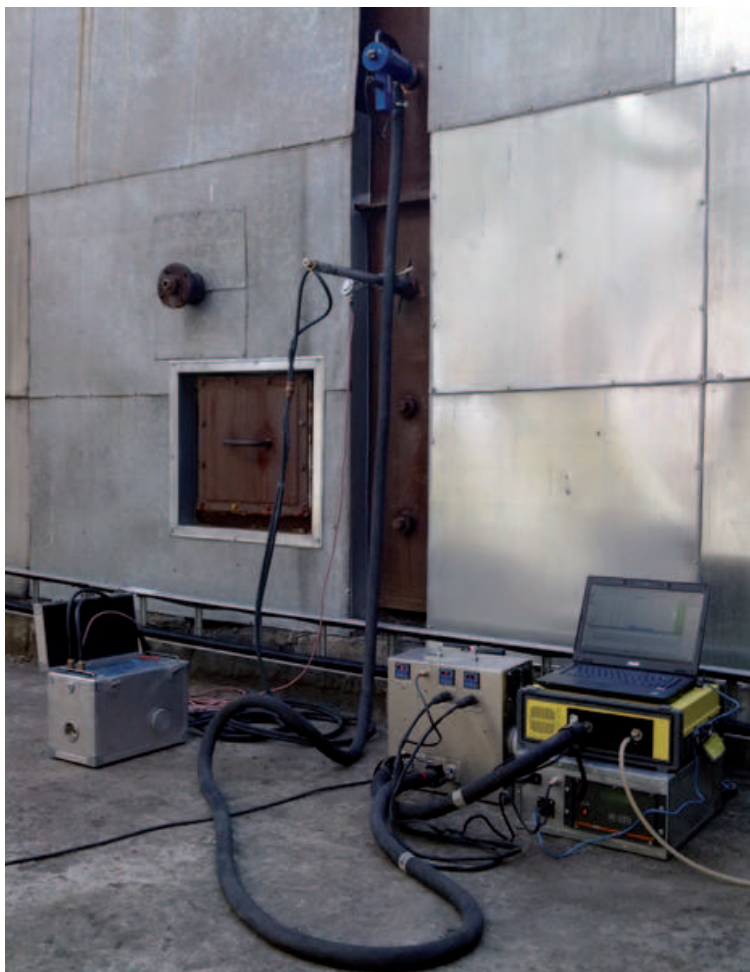
Wyszczególnienie	Podtlenek azotu	Amoniak	Benzen	Cyjanowodór
Nazwa wg IUPAC	<i>nitrous oxide</i>	<i>ammonia</i>	<i>benzene</i>	<i>hydrogen cyanide</i>
Wzór sumaryczny	N_2O	NH_3	C_6H_6	HCN
Masa molowa [g/mol]	44,01	17,03	78,11	27,03
Temperatura wrzenia [°C]	-88,5	-33,0	80,1	26,0
Potencjalne zagrożenie dla środowiska i organizmów	gaz cieplarniany	czynnik toksyczny	czynnik kancerogeny	czynnik toksyczny
Potencjalne źródło pochodzenia	paliwa	paliwa, surowce, technologie redukcji NO_x	paliwa, surowce	paliwa, surowce

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [4–6].

4.2. Aparatura pomiarowa i metodyka badań

Pomiary stężeń przedmiotowych związków chemicznych w gazach odlotowych wykonano metodą *on-site* przy użyciu przenośnego zestawu pomiarowego (ryc. 4), w skład którego wchodzi:

- ogrzewany (180°C) tor poboru próbek gazowych z sondą probierczą;
- wieloparametrowy analizator gazów FTIR – Gaset DX-4000;
- analizator tlenu z sondą cyrkonową – ASM 3220;
- komputer z oprogramowaniem do sterowania pomiarem i analizy danych.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Aparatura pomiarowa użyta w badaniach terenowych:
po lewej – pyłomierz gravimetryczny z sondą prędkościową;
po prawej – przenośny zestaw do wieloparametrowej analizy
gazów odlotowych

Stężenia masowe zanieczyszczeń wyrażono w $\text{mg}/\text{m}^3_{U, \text{O}_2 \text{ref.}}$ ($\text{m}^3_{U, \text{O}_2 \text{ref.}}$ oznacza metr sześcienny umowny gazów odlotowych przy parametrach: temperatura 273K, ciśnienie 1013 hPa, gazy suche oraz referencyjna zawartość tlenu).

Do analizy jakościowej i ilościowej poszczególnych zanieczyszczeń wykorzystano ich widma referencyjne odpowiadające stężeniom masowym:

- 39,30 mg/m³_U – N₂O;
- 15,20 mg/m³_U – NH₃;
- 69,74 mg/m³_U – C₆H₆;
- 24,14 mg/m³_U – HCN.

Do oszacowania wskaźników emisji analizowanych zanieczyszczeń, równoległe z pomiarem stężeń na danym emitorze wykonano pomiar prędkości oraz parametrów fizykochemicznych gazów odlotowych, a następnie, na podstawie zebranych danych, określono strumień objętościowy gazów odlotowych, wyrażony w m³_{U,O₂ref.}/h.

Prędkość gazów odlotowych w odcinku pomiarowym zmierzono metodą spiętrzania przy wykorzystaniu sondy walcowej typu S oraz jednostki pyłomierza grawimetrycznego EMIOTEST 2598 (ryc. 4).

Parametry fizykochemiczne gazów w kanale zostały określone na podstawie pomiarów wykonanych analizatorem Gaset DX-4000 (udział objętościowy H₂O i CO₂), analizatorem ASM 3220 (udział objętościowy O₂), pyłomierzem EMIOTEST 2598 (temperatura, ciśnienie).

4.3. Wyniki badań

Wyniki poszczególnych serii pomiarowych, w zakresie stężeń analizowanych związków chemicznych, stanowią wartość średnią z 60 jednogodzinnych pomiarów wykonanych w sposób ciągły na danym emitorze.

Referencyjną zawartość tlenu w gazach odlotowych przyjęto na poziomach wynikających z dokumentów BREF [5–6] dla danego sektora produkcyjnego (tab. 5).

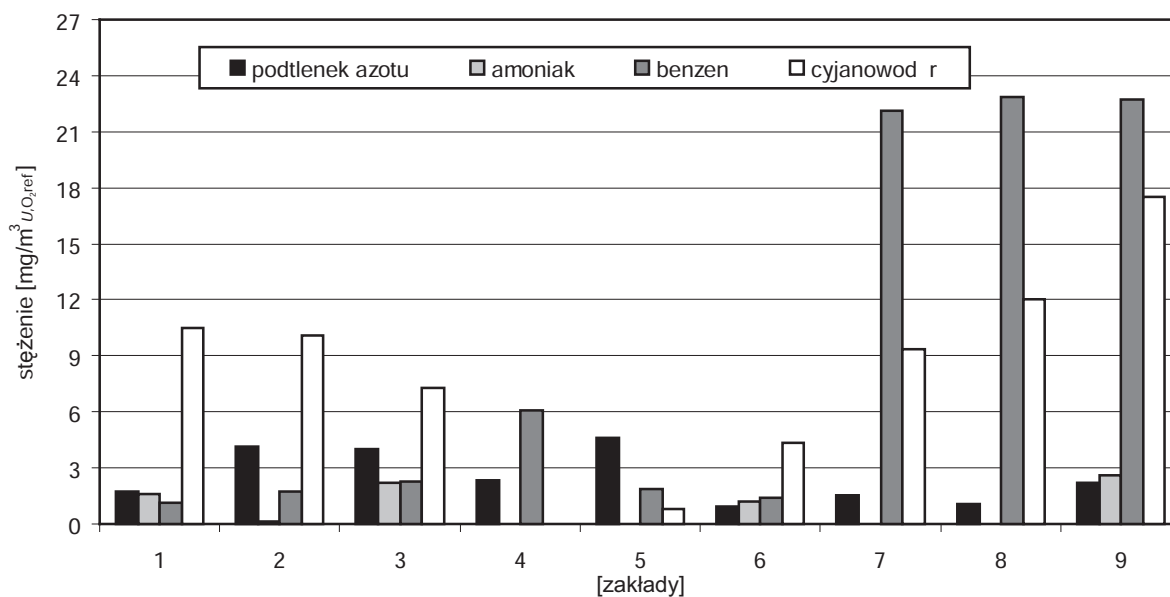
T a b e l a 5

Referencyjny udział tlenu w gazach odlotowych

Sektor produkcyjny	O ₂ ref [%]
Produkcja klinkieru cementowego	10
Produkcja wapna	11
Wytwarzanie wyrobów ceramicznych	18

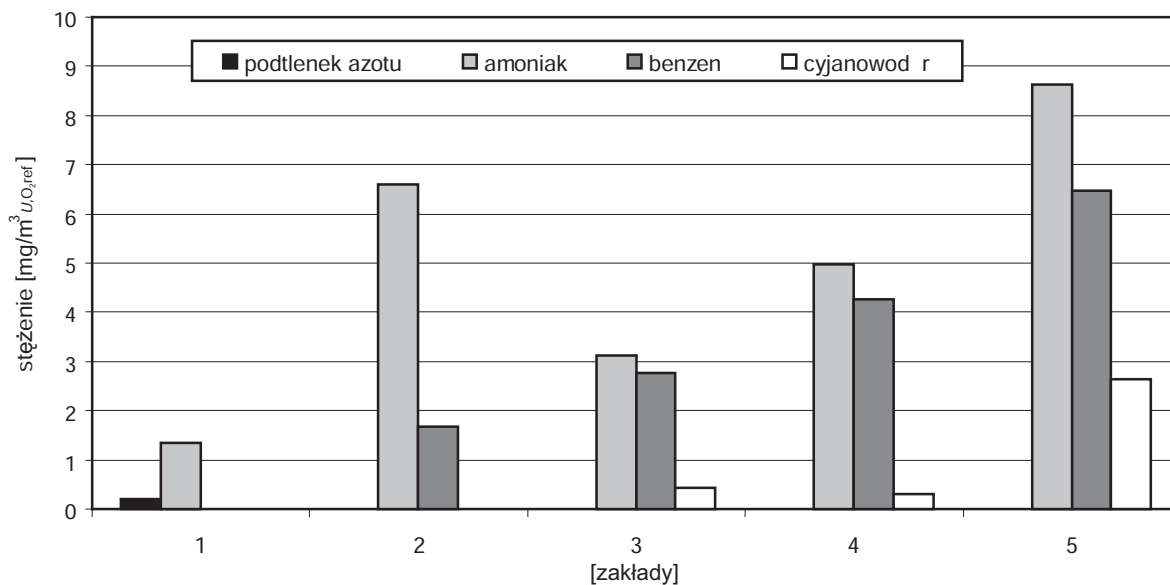
Ź r ó ł o: Opracowanie własne na podstawie [5–6].

Wyniki pomiarów stężeń masowych N₂O, NH₃, C₆H₆, HCN w gazach odlotowych z analizowanych sektorów przemysłu mineralnego zostały przedstawione w formie wykresów (rys. 5–7).



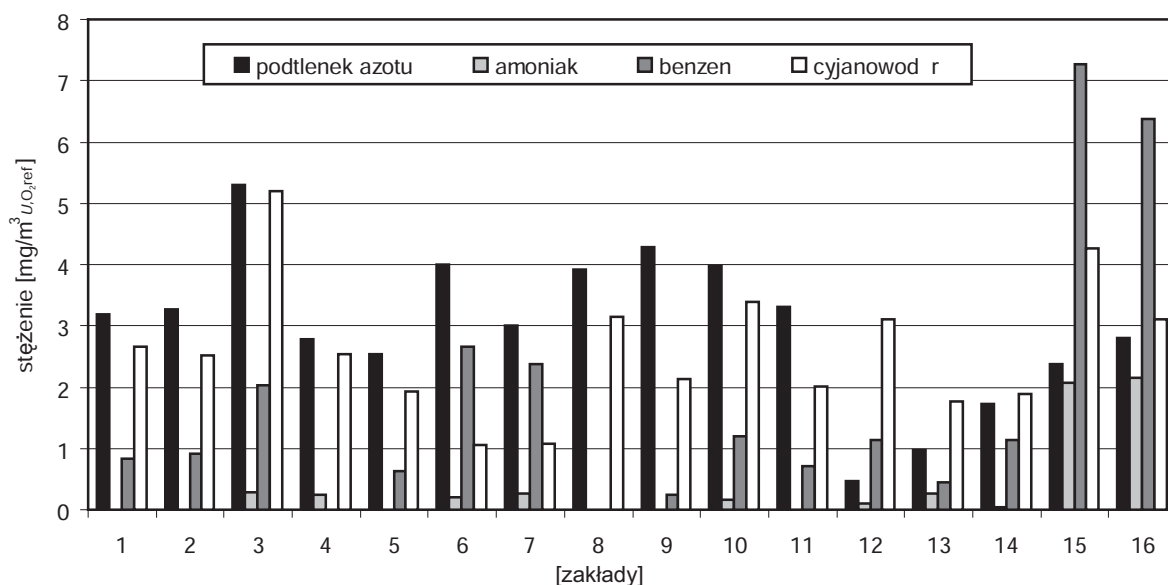
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Wyniki pomiarów stężeń zanieczyszczeń gazów odlotowych w analizowanych zakładach z sektora produkcji klinkieru cementowego



Źródło: Opracowanie własne.

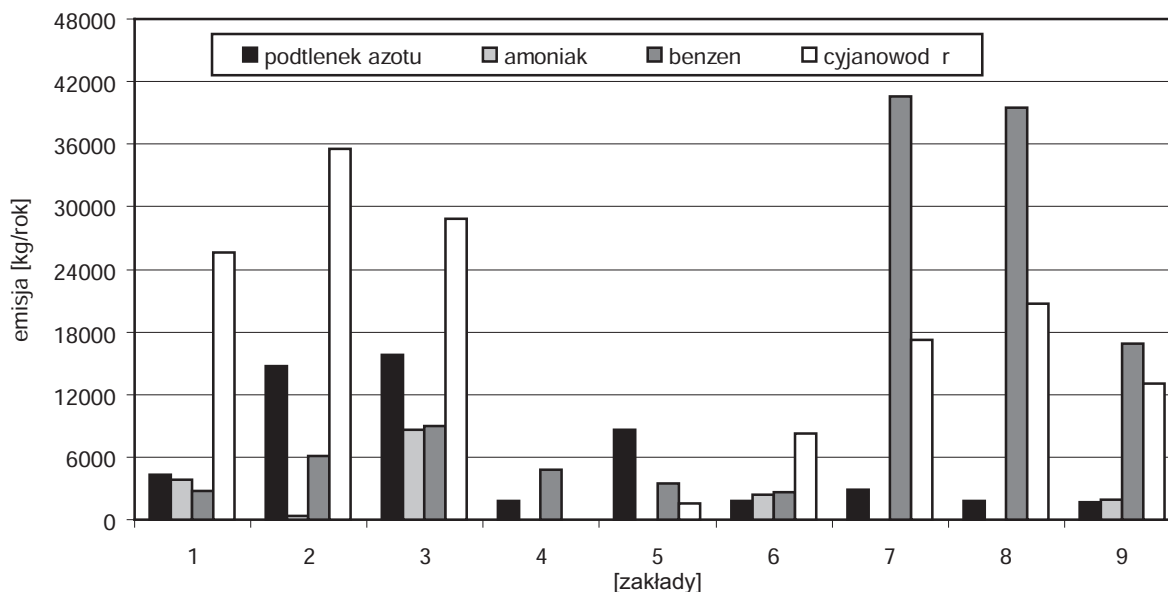
Ryc. 6. Wyniki pomiarów stężeń zanieczyszczeń gazów odlotowych w analizowanych zakładach z sektora produkcji wapna



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

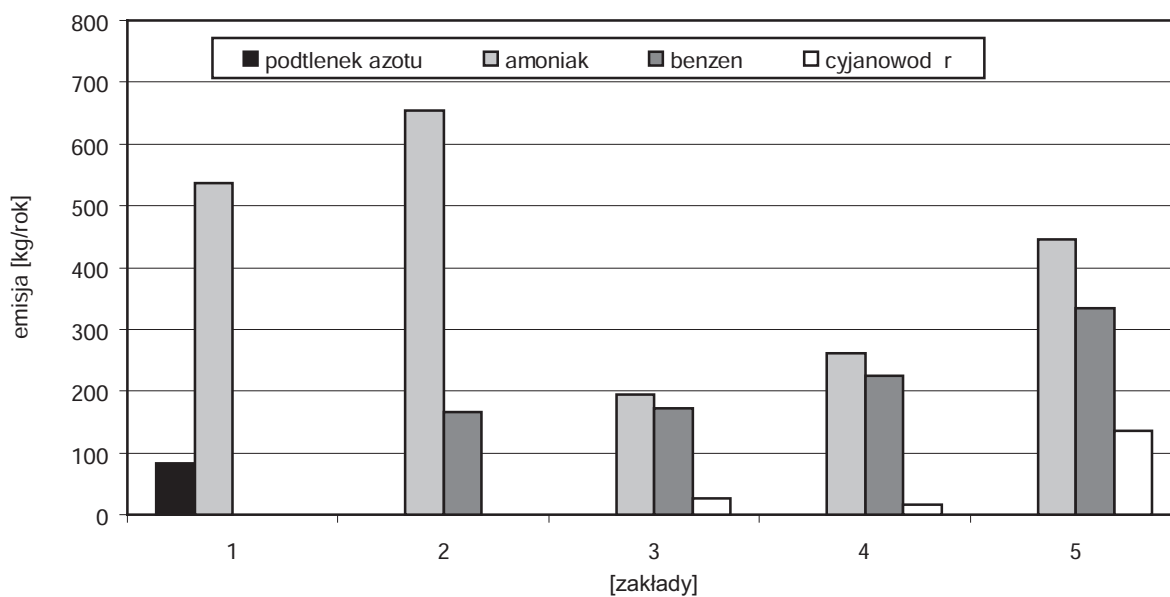
Ryc. 7. Wyniki pomiarów stężeń zanieczyszczeń gazów odlotowych w analizowanych zakładach z sektora wytwarzania wyrobów ceramicznych

Do obliczenia rocznych wskaźników emisji poszczególnych zanieczyszczeń wykorzystano rzeczywiste czasy pracy analizowanych instalacji. Wyniki obliczeń rocznych uwolnień do powietrza z analizowanych sektorów przemysłu mineralnego zostały przedstawione w formie wykresów (ryc. 7–10) oraz tabeli 6.



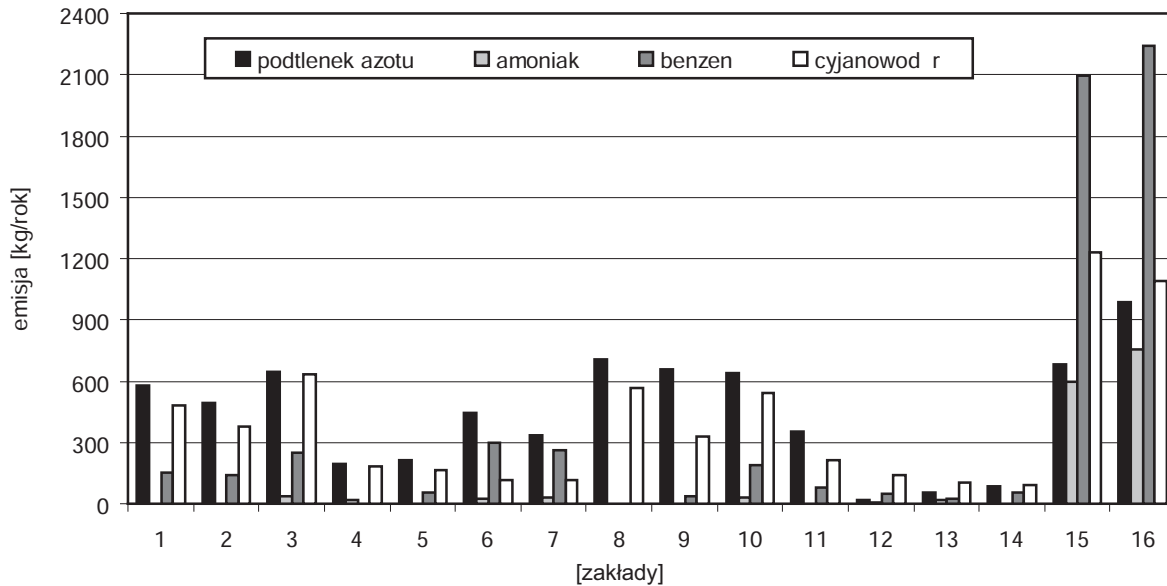
Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 8. Wyniki obliczeń rocznych uwolnień do powietrza przedmiotowych zanieczyszczeń w analizowanych zakładach z sektora produkcji klinkieru cementowego



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 9. Wyniki obliczeń rocznych uwolnień do powietrza przedmiotowych zanieczyszczeń w analizowanych zakładach z sektora produkcji wapna



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 10. Wyniki obliczeń rocznych uwolnień do powietrza przedmiotowych zanieczyszczeń w analizowanych zakładach z sektora wytwarzania wyrobów ceramicznych

5. Podsumowanie

Uzyskane – na podstawie przeprowadzonych pomiarów terenowych – wyniki rocznych uwolnień do powietrza w zakresie N_2O , NH_3 , C_6H_6 , HCN dla poszczególnych sektorów produkcyjnych wykazują dużą rozpiętość. Potwierdza to występowanie wielu potencjalnych czynników wpływających na powstawanie przedmiotowych zanieczyszczeń, tj. technologia produkcji, surowce, paliwa.

Porównując wyniki rocznych emisji analizowanych zanieczyszczeń z ich progowymi wartościami uwolnień do powietrza (tab. 6) stwierdzono możliwość pojawienia się obowiązku raportowania do E-PRTR w zakresie podtlenku azotu, benzenu i cyjanowodoru w sektorze produkcji klinkieru cementowego, oraz benzenu i cyjanowodoru w sektorze wytwarzania wyrobów ceramicznych.

Wykorzystanie spektroskopii FTIR w zakresie pomiarów stężeń specyficznych zanieczyszczeń gazów odlotowych może stanowić wypełnienie luki dotyczącej braku metodyk badań niektórych związków chemicznych uwalnianych do powietrza z instalacji przemysłowych. Dzięki pomiarowi *on-site* oraz wysokiej rozdzielczości pracy spektrometrów FTIR uzyskiwane wyniki stanowią wiarygodne źródło danych o emisjach przemysłowych.

Tabela 6

Zestawienie porównawcze oszacowanych uwolnień do powietrza z wartością graniczną dla raportowania PRTR w zakresie analizowanych zanieczyszczeń oraz sektorów produkcyjnych

Analizowane zanieczyszczenie		Roczna wielkość emisji zanieczyszczeń [kg/rok]			
		produkcja klinkieru cementowego	produkcja wapna	wytwarzanie wyrobów ceramicznych	próg uwolnień dla raportowania do E-PRTR
Podtlenek azotu N_2O	minimum	1 657,79	0,00	20,60	10 000
	średnia	5 924,02	16,55	443,18	
	maksimum	15 749,27	82,75	984,63	
Amoniak NH_3	minimum	0,00	193,81	0,00	10 000
	średnia	1 906,38	418,31	94,04	
	maksimum	8 632,20	654,01	752,79	
Benzen C_6H_6	minimum	2 656,65	0,00	0,00	1 000
	średnia	13 981,48	179,26	370,26	
	maksimum	40 604,30	334,22	2 239,01	
Cyjanowodór HCN	minimum	0,00	0,00	91,09	200
	średnia	16 772,45	35,90	398,19	
	maksimum	35 607,17	136,60	1 231,31	

Źródło: Opracowanie własne.

Literatura

- [1] Rozporządzenie (WE) nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń zmieniającego Dyrektywę Rady 91/689/EWG i 96/61/WE, DzU UE L 33, 4.2.2006 r.
- [2] Wytoczne wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń, Komisja Europejska, Dyrekcja Generalna ds. Środowiska, 31.5.2006 r.
- [3] Gasmeter DX-series FTIR gas analyser – Instruction and operating manual for the Gasmeter DX-4000, Gasmeter Technologies Oy, 29.1.2009 r.
- [4] [www.prtr.ec.europa.eu/pgLibraryPollutants.aspx].
- [5] Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, European Commission, 5.2010 r.
- [6] Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry; European Commission, 8.2007 r.

*PAWEŁ SKOTNICKI
JAN KOŚCIANOWSKI*

USE OF FTIR SPECTROSCOPY TO MEASURE RELEASES TO AIR SELECTED POLLUTANTS FROM THE RECOMMENDED LIST OF PRTR FOR THE MINERAL INDUSTRY

Keywords: FTIR spectroscopy, emissions measurement, nitrous oxide, ammonia, benzene, hydrogen cyanide.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy is a technique of measuring that allows the qualitative and quantitative identification of a number of organic and inorganic compounds, based on the selective absorption of radiation in the infrared range.

According to the guidelines of the European Commission concerning the obligation to report releases of pollutants to air from the indicated sectors, the plant operator should verify annual emissions levels of recommended pollutants relative to current threshold values, and if the value is exceeded pass to the competent authority quantitative data on these emissions.

Use of portable FTIR gas analyzers gives a new possibility to measure a number of specific pollutants relevant for the PRTR (Pollution Release and Transfer Register) reporting requirements for the mineral industry, such as nitrous oxide (N_2O), ammonia (NH_3), benzene (C_6H_6) and hydrogen cyanide (HCN).

In this paper discusses the principle of measurement by method of FTIR spectroscopy on example of analyzer GASMET DX-4000 and presents results of measurements concentrations and calculation of annual rates emissions to air of N_2O , NH_3 , C_6H_6 , HCN for different, in terms of technology, industrial production sectors of cement clinker, lime and ceramic products.